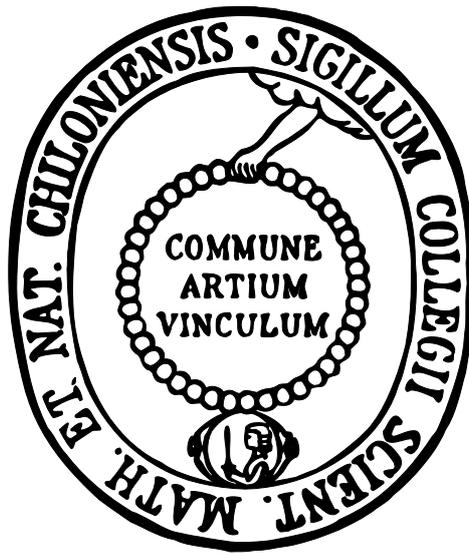


Die lichtgetriebene Kondensation von Vanadaten



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Anika Gehl

Kiel

2012

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Koreferent: Prof. Dr. F. D. Sönnichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2012

Zum Druck genehmigt:

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von

Prof. Dr. Rainer Herges

am Otto Diels-Institut für Organische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

in der Zeit von

November 2008 bis Mai 2012

angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden unter Kooperation

im Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“

und wurden veröffentlicht:

H. Sell, A. Gehl, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**,

8, 81–89.

Hiermit erkläre ich, Anika Gehl, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Es wurde von mir noch kein früherer Promotionsversuch unternommen.

Kiel, d. 16.05.2012

Anika Gehl

Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges, der mir die Möglichkeit gab an diesem außergewöhnlichen und interessanten Thema zu arbeiten und mir mit neuen Ideen und Denkanstößen gerade bei auftretenden Problemen immer behilflich war.

Ein großer Dank gilt auch Prof. Dr. Frank Sönnichsen, der nicht nur bei der Messung zahlreicher NMR Titrations geholfen hat, sondern auch jederzeit dazu bereit war über die Ergebnisse dieser Titrations zu diskutieren.

Für die Röntgenstrukturanalysen danke ich PD Dr. Christian Näther aus dem Institut für Anorganische Chemie und Prof Dr. Ulli Englert von der RWTH Aachen.

Dr. Peter Rössner danke ich für die Aufnahme von ESI-Massenspektren.

Mein Dank gilt außerdem Prof. Dr. Jørgen Skibsted von der Universität in Aarhus, Dänemark für die Aufnahme der Festkörper-NMR Spektren.

Dem technischen Personal danke ich für die Aufnahme unzähliger Spektren und für die Bereitstellung von Chemikalien.

Innerhalb meines Arbeitskreises schulde ich vor allem Hanno Sell großen Dank, der die Berechnungen zu den zahlreichen NMR Titrations durchgeführt hat. Auch für die vielen Diskussionen und Lösungsvorschläge bei auftretenden Problemen sei ihm gedankt.

Den restlichen „Hühnern“ des Arbeitskreises Michelle Holz, Eva Katrin Mucke, Franziska Otte, Marscha Ried und Sandra Ulrich danke ich für die vielen Motivationsschübe und die immer willkommenen Ablenkungen. Vor allem die überaus lustigen und sehr leckeren „Perfekten Dinner“ werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Adrian Frej danke ich dafür, dass er immer bereit war für jedes meiner Computerprobleme nur für ein Augenzwinkern nach einer Lösung zu suchen. Danke auch für die vielen lustigen Gespräche, ob nun mit „Eistee“ oder ohne, die mich immer zum Lachen gebracht haben.

Auch dem Rest des Arbeitskreises danke ich für das nette Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Sandra Ulrich, Hanno Sell und Dr. Torsten Winkler.

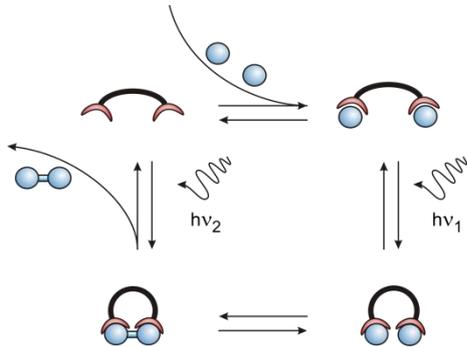
Ich danke meinen beiden OCF3-Praktikanten Jan Strüben und Franziska Wendt.

Besonders bei meinen Eltern möchte ich mich für ihre uneingeschränkte Unterstützung und die große Geduld mit mir bedanken. Ihnen, aber auch meinem Bruder Lars und seiner Frau Lena muss ich auch für das immerwährende Interesse an meiner Arbeit und die vielen Unternehmungen danken. Danke, dass ihr immer an mich geglaubt habt. Kiitos.

Meiner kleinen Nichte danke ich dafür, dass ich durch die Vorfreude auf sie immer etwas Ablenkung vom großen Stress der finalen Wochen dieser Arbeit hatte.

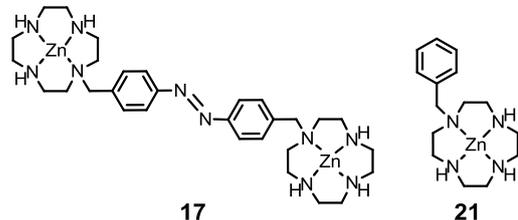
Kurzdarstellung

Ziel dieser Arbeit war die Kondensation von Oxoanionen mit Hilfe eines photoschaltbaren Rezeptors, wodurch eine Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie möglich wäre. Dazu muss der photoschaltbare Rezeptor Monomere binden und diese durch Isomerisierung durch Belichtung in räumliche Nähe bringen, so dass es zu einer Kondensation der Monomere kommen kann.



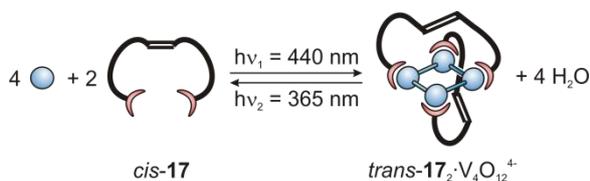
Rückisomerisierung des Rezeptors durch Belichten mit einer zweiten Wellenlänge setzt dann das kondensierte Produkt frei.

Als photoschaltbarer Rezeptor wurde der auf Azobenzol als Grundgerüst beruhende Komplex **17** synthetisiert, der zwei Zink-Cycleneinheiten zur Bindung von Oxoanionen



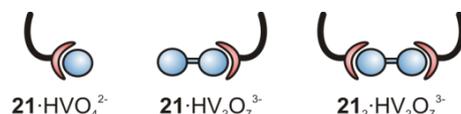
besitzt. Zink-Benzylcyclen (**21**), welches nur eine Koordinationsstelle für Oxoanionen besitzt, wurde als Referenzrezeptor synthetisiert. Als Oxoanionensystem wurden die Vanadate verwendet. Diese bieten gegenüber den Phosphaten den Vorteil, dass sie bereits bei Raumtemperatur in wässriger Lösung im Gleichgewicht zueinander vorliegen. Außerdem lassen sich die einzelnen Spezies leicht durch ^{51}V -NMR Spektroskopie nachweisen.

Die photoschaltbare Aggregation von Vanadat konnte mit Hilfe von ^{51}V -NMR Experimenten nachgewiesen werden.



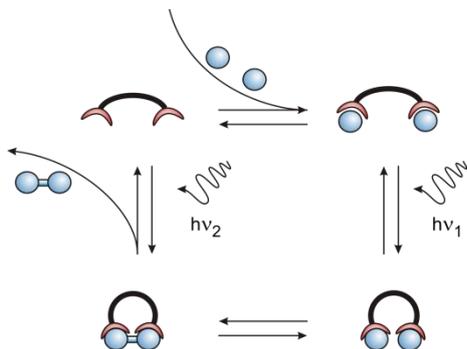
Dabei zeigte sich, dass das *trans*-Isomer des Rezeptors **17** einen Komplex mit dem Tetravanadat ausbildet. Isomerisierung

des Rezeptors **17** führt zu einer Freisetzung des Tetravanadats. Damit verbunden ist die Hydrolyse des Tetravanadats zu dem in wässriger Lösung stabileren Monomer. Das *cis*-Isomer des Rezeptors **17** ist unter den experimentellen Bedingungen nicht an der Komplexierung von Vanadaten beteiligt. Zink-Benzylcyclen (**21**) kann sowohl das Monovanadat als auch das Divanadat komplexieren. Das Monovanadat wird nur von einem Zink-Benzylcyclen (**21**) gebunden. Mit dem Divanadat kann **21** sowohl ein 1:1 Komplex als auch einen 2:1 Komplex ausbilden.

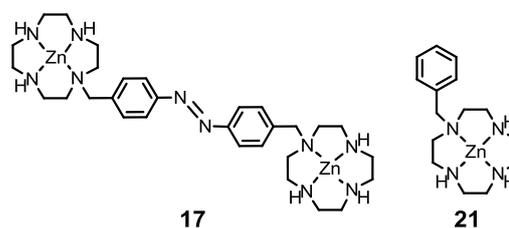


Abstract

Aim of this work was the endergonic condensation of oxoanions driven by a photoswitchable receptor. Thus, light energy would be used to generate chemical energy. Therefore the photoswitchable receptor should bind monomers, and upon photochemical isomerization bring the monomers close together. A condensation of the monomers can then take place. Irradiation with a second wavelength should then release the condensed product.

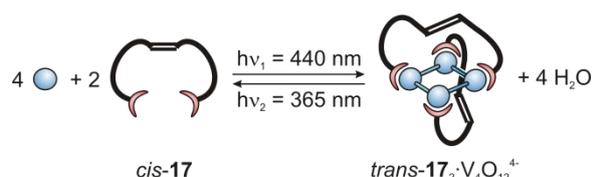


Complex **17** was synthesized to serve as the photoswitchable receptor. It is based on an azobenzene linked with two zinc-cyclene-moieties for the complexation of oxoanions.



Zinc-benzylcyclene (**21**), which holds only one complexation-moiety, was synthesized as a reference receptor. Vanadates are used as the oxoanion system. In contrast to phosphates the condensation products of the vanadate system are in equilibrium to each other in aqueous solution at room temperature. Furthermore, they are easily detectable by ^{51}V NMR spectroscopy.

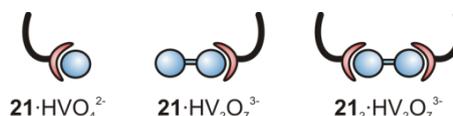
The photoswitchable aggregation of vanadate was proven by ^{51}V NMR experiments.



It was shown, that the *trans*-isomer of the receptor **17** forms a complex with the tetravanadate. Isomerization of the receptor **17** leads to the release of the

tetravanadate. This tetravanadate then hydrolyzes to the monovanadate, which is more stable at the given pH value in aqueous solution. The *cis*-isomer of the receptor **17** is not involved in the complexation of any of the vanadate species at the experimental conditions.

Zinc-benzylcyclene (**21**) is able to complex both the monovanadate and the divanadate. The monovanadate is only bound to one receptor **21**. The divanadate can form complexes with **21** that have a 1:1 or a



Inhaltverzeichnis

Theoretischer Teil

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 1.1 | Die ATP-Synthase | 2 |
| 1.2 | Systeme zur Komplexierung von Oxoanionen | 3 |
| 1.3 | Oxoanionensysteme: Phosphate, Vanadate, Chromate und Arsenate | 8 |
| 2 | Aufgabenstellung..... | 10 |
| 3 | Rezeptoren zur Komplexierung von Oxoanionen | 14 |
| 3.1 | Anforderungen an einen Rezeptor für die lichtgetriebene Kondensation . | 14 |
| 3.2 | Azobenzol als molekularer Energiekonverter..... | 15 |
| 3.3 | Synthese des photoschaltbaren Rezeptors 17 | 17 |
| 3.4 | Synthese von Zink-Benzylcyclen (21) als Referenzrezeptor..... | 22 |
| 3.5 | Synthese eines photoschaltbaren Referenzrezeptors 39..... | 23 |
| 4 | ⁵¹V-NMR Messungen | 27 |
| 4.1 | Das Vanadat System | 27 |
| 4.2 | ⁵¹ V-NMR Spektroskopie..... | 28 |
| 4.3 | Auswahl von Puffern | 32 |
| 4.4 | ⁵¹ V-NMR Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor 17..... | 33 |
| 4.4.1 | Titration bei pH 7.5 | 33 |
| 4.4.2 | Titration bei pH 8.5 | 36 |
| 4.4.3 | Titration bei pH 9.5 | 37 |
| 4.4.4 | Titration bei pH 10.5 | 43 |
| 4.5 | Schaltversuche | 45 |
| 4.6 | Versuche mit anderen Gegenionen | 50 |
| 4.7 | ⁵¹ V-Festkörper-NMR | 53 |
| 4.8 | ⁵¹ V-NMR-Messungen mit Zink-Benzylcyclen (21)..... | 56 |
| 4.8.1 | Messungen bei pH 7.5..... | 56 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.8.2 | Messungen bei pH 8.5..... | 57 |
| 4.8.3 | Messungen bei pH 9.5..... | 59 |
| 4.8.4 | Messungen bei pH 10.5..... | 65 |
| 4.9 | Messung mit dem Referenzrezeptor 39..... | 67 |
| 5 | ³¹P-NMR Messungen..... | 69 |
| 5.1 | Das Phosphat-System..... | 69 |
| 5.2 | ³¹ P-NMR-Spektroskopie..... | 71 |
| 5.3 | Darstellung von Natriumtetrametaphosphat (20)..... | 72 |
| 5.4 | ³¹ P-NMR Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor 17..... | 73 |
| 5.4.1 | Titration mit Monophosphat (7)..... | 73 |
| 5.4.1.1 | Schaltversuche..... | 79 |
| 5.4.2 | Titration mit Diphosphat (8)..... | 81 |
| 5.4.2.1 | Röntgenstruktur des Rezeptors 17 mit Diphosphat (8)..... | 84 |
| 5.4.2.2 | Schaltversuche..... | 85 |
| 5.4.3 | Titration mit Triphosphat (18)..... | 86 |
| 5.4.4 | Titration mit Trimetaphosphat (19)..... | 89 |
| 5.4.5 | Titrationen mit Tetrametaphosphat (20)..... | 92 |
| 5.5 | ³¹ P-NMR Messungen mit Zink-Benzylcyclen (21)..... | 97 |
| 5.5.1 | Titration mit Monophosphat (7)..... | 97 |
| 5.5.2 | Titration mit Diphosphat (8)..... | 99 |
| 5.5.3 | Titration mit Triphosphat (18)..... | 100 |
| 5.5.4 | Titration mit Trimetaphosphat (19)..... | 102 |
| 5.5.5 | Titration mit Tetrametaphosphat (20)..... | 103 |
| 6 | EXSY-NMR Messungen..... | 105 |
| 7 | ESI-MS Messungen..... | 110 |
| 8 | Isotherme Titrationskalorimetrie..... | 116 |
| 9 | Untersuchung der Halbwertszeiten..... | 121 |

| | |
|---|------------|
| 10 Berechnungen der Spannungsenergien von Rezeptor-Vanadat-Komplexen | 123 |
| 11 Weitere Anwendungen für Moleküle auf der Basis von Cyclen (5)..... | 128 |
| 12 Zusammenfassung und Ausblick | 134 |
| Experimenteller Teil | |
| 13 Hinweise zum experimentellen Teil | 150 |
| 13.1 Verwendete Chemikalien | 150 |
| 13.2 Verwendete Lösungsmittel..... | 151 |
| 13.3 Chromatographieadsorbentien..... | 152 |
| 13.4 Verwendete Geräte zur Analytik | 152 |
| 13.4.1 Schmelzpunkte | 152 |
| 13.4.2 Infrarotspektroskopie | 152 |
| 13.4.3 Kernresonanzspektroskopie | 152 |
| 13.4.4 Massenspektrometrie | 153 |
| 13.4.5 UV/Vis-Spektroskopie..... | 153 |
| 13.4.6 ITC Messungen | 154 |
| 13.4.7 Elementaranalysen..... | 154 |
| 13.4.8 Leuchtdioden für Belichtungsexperimente..... | 154 |
| 13.4.9 pH-Wert Messungen..... | 154 |
| 14 Synthesen..... | 155 |
| 14.1 Synthese von 4,4'-Dimethylazobenzol (23) ^[48] | 155 |
| 14.2 Synthese von 4,4'-Bis(brommethyl)azobenzol (24) ^[49] | 156 |
| 14.3 Synthese von Bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen (34) ^[54] | 157 |
| 14.4 Synthese von Bis-[4-(4,7,10-tris-(tert-butyloxycarbonyl)-(1,4,7,10-tetraaza-cyclododec-1-ylmethyl))-phenyl]diazen (35) ^[47] | 158 |
| 14.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Boc-geschützten Aminen ^[47] | 159 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 14.6 | Synthese von Bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen (34) durch Entschützen von 35 ^[47] | 160 |
| 14.7 | Synthese von Zink-bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen tetranitrat (17) | 161 |
| 14.8 | Synthese von Zink-bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen tetratoluolsulfonat (57) | 162 |
| 14.9 | Synthese von Zink-bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen tetracyclohexanbutyrat (58) | 163 |
| 14.10 | Synthese von 1-Benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (Benzylcyclen) (33) ^[54] | 165 |
| 14.11 | Synthese von 1,4,7- <i>Tert</i> -butyloxycarbonyl-10-benzyl-1,4,7,10-tetraaza-cyclododecan (38) ^[47] | 166 |
| 14.12 | Synthese von 1-Benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (Benzylcyclen) (33) durch Entschützen von 38 ^[47] | 167 |
| 14.13 | Synthese von Zink-1-benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan tetranitrat (Zink-Benzylcyclen tetranitrat) (21) | 168 |
| 14.14 | Synthese von 1,4,7-Tris- <i>tert</i> -butyloxycarbonyl-10-(4-nitrobenzyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (47 b) ^[54,47] | 169 |
| 14.15 | Synthese von 1-(4-Aminobenzyl)-4,7,10-tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (48) ^[60] | 170 |
| 14.16 | Synthese von 4-Methyl-Nitrosobenzol (45) ^[61] | 171 |
| 14.17 | Synthese von [4-(1,4,7-tris-(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclo-dodec-10-ylmethyl)-phenyl]-(4-phenyl)-diazen (49) ^[57] | 172 |
| 14.18 | Synthese von [4-(1,4,7,10-tetraazacyclo-dodec-10-ylmethyl)-phenyl]-(4-phenyl)-diazen (71) ^[47] | 173 |
| 14.19 | Synthese von Zink-10-(4-(<i>p</i> -tolylidiazanyl)benzyl)-1,4,7,10-tetraazacyclo-dodecan dinitrat (39) | 174 |
| 14.20 | Synthese von 4-Nitroso-nitrobenzol (62) ^[61] | 175 |
| 14.21 | Synthese von (4-Nitrophenyl)-(4-methylphenyl)diazen (63) ^[57] | 175 |
| 14.22 | Synthese von (4-(Brommethyl)phenyl)-(4-nitrophenyl)diazen (64) ^[50] | 176 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 14.23 | Synthese von (4-Nitrophenyl)-[4-(1,4,7-tris-(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododec-10-ylmethyl)-phenyl]-diazen (65) ^[54,47] | 177 |
| 14.24 | Synthese von (4-Nitrophenyl)-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododec-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen (66) ^[47] | 179 |
| 14.25 | Synthese von 1,4,7-Tris(<i>tert</i> -butyloxycarbonylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan hydrobromid (70) ^[130] | 180 |
| 14.26 | Synthese von Natriumtetrametaphosphat-decahydrat (20) ^[95] | 181 |
| 14.27 | Herstellung und quantitative Analyse einer Zinknitrat-Stammlösung [□] | 181 |
| 14.28 | Herstellung und quantitative Analyse einer Zinktoluolsulfonat-Stammlösung ^[132] | 182 |
| 15 | ⁵¹V-NMR Messungen | 183 |
| 15.1 | ⁵¹ V-NMR-Messungen mit dem <i>trans</i> -Isomer des photoschaltbaren Rezeptors 17..... | 183 |
| 15.1.1 | Messungen bei pH 7.5..... | 185 |
| 15.1.2 | Messungen bei pH 8.5..... | 186 |
| 15.1.3 | Messungen bei pH 9.5..... | 187 |
| 15.1.4 | Messungen bei pH 10.5..... | 188 |
| 15.2 | ⁵¹ V-NMR-Messungen mit einer Mischung aus <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomer des photoschaltbaren Rezeptors 17 | 189 |
| 15.3 | ⁵¹ V-NMR Messungen mit Zink-Benzylcyclen (21) | 192 |
| 15.3.1 | ⁵¹ V-NMR Messungen bei pH 7.5 | 194 |
| 15.3.2 | ⁵¹ V-NMR Messungen bei pH 8.5 | 195 |
| 15.3.3 | ⁵¹ V-NMR Messungen bei pH 9.5 | 196 |
| 15.3.4 | ⁵¹ V-NMR Messungen bei pH 10.5 | 197 |
| 16 | ³¹P-NMR Messungen | 198 |
| 16.1 | ³¹ P-NMR Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor 17 | 198 |
| 16.1.1 | ³¹ P-NMR Messungen mit Monophosphat (7) | 200 |
| 16.1.2 | ³¹ P-NMR Messungen mit Diphosphat (8) | 201 |
| 16.1.3 | ³¹ P-NMR Messungen mit Triphosphat (18)..... | 202 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 16.1.4 | ³¹ P-NMR Messungen mit Trimetaphosphat (19)..... | 203 |
| 16.1.5 | ³¹ P-NMR Messungen mit Tetrametaphosphat (20)..... | 204 |
| 16.1.6 | ³¹ P-NMR Messungen mit Tetrametaphosphat (20) bei geringerer Konzentration | 204 |
| 16.2 | ³¹ P-NMR Messungen mit Zink-Benzylcyclen (21) | 206 |
| 16.2.1 | ³¹ P-NMR Messungen mit Monophosphat (7)..... | 208 |
| 16.2.2 | ³¹ P-NMR Messungen mit Diphosphat (8) | 209 |
| 16.2.3 | ³¹ P-NMR Messungen mit Triphosphat (18)..... | 210 |
| 16.2.4 | ³¹ P-NMR Messungen mit Trimetaphosphat (19)..... | 211 |
| 16.2.5 | ³¹ P-NMR Messungen mit Tetrametaphosphat (20)..... | 212 |
| 17 | Durchführung weiterer Messungen..... | 213 |
| 17.1 | ESI Messungen..... | 213 |
| 17.2 | ⁵¹ V- EXSY-NMR Messungen..... | 213 |
| 17.3 | ITC Messungen..... | 214 |
| 17.4 | Bestimmungen der Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung von <i>cis</i> -17 | 214 |
| 17.4.1 | Bestimmung der Halbwertszeiten bei unterschiedlichen pH-Werten in Anwesenheit von Puffer | 214 |
| 17.4.2 | Bestimmung der Halbwertszeiten in Ab- bzw. Anwesenheit von Vanadat bei pH 9.5..... | 216 |
| 18 | Anhang..... | 217 |
| 18.1 | Röntgenstrukturanalyse | 217 |
| 18.1.1 | Photoschaltbarer Rezeptor 17 in Gegenwart von Diphosphat (8).... | 217 |
| 18.1.2 | Photoschaltbarer Rezeptor 17 in Gegenwart von Trimetaphosphat (19) | 229 |
| 18.2 | Rechnungen zu den ⁵¹ V-NMR Titrationsen..... | 235 |
| 18.3 | Bestimmung der Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung | 236 |
| 18.4 | Abkürzungen..... | 239 |
| 19 | Literatur | 241 |

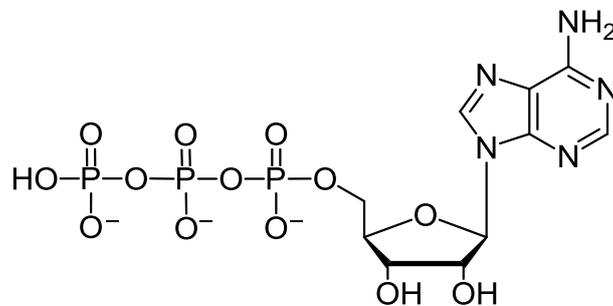
Theoretischer Teil

1 Einleitung

Wir leben in einem Zeitalter, in der die Umwandlung und Speicherung von Energie aus alternativen Energiequellen wie etwa dem Sonnenlicht eine immer bedeutendere Thematik wird.

Auch in der Natur spielt die Gewinnung und Speicherung von Energie eine wichtige Rolle. Auf Zellebene nutzt die Natur als universellen Energiespeicher das Adenosintriphosphat ATP (**1**), welches in allen lebenden Organismen, vom Einzeller über Pflanzen bis hin zu Tieren und Menschen vorkommt.

Adenosintriphosphat (**1**) ist aus dem Nukleotid Adenosin und drei Phosphatgruppen aufgebaut (s. Abb. 1.1).



1

Abb. 1.1: Struktur von Adenosintriphosphat ATP **1**.

Jedes einzelne ATP-Molekül im Körper des Menschen wird ca. 1000 mal pro Tag auf- und wieder abgebaut. Dies entspricht einem Umsatz von ca. 40 kg ATP **1** am Tag.^[1] Für den Aufbau des ATPs **1** ist die ATP-Synthase zuständig. Die ATP-Synthase ist ein Enzym, das in der inneren Membran von pflanzlichen und tierischen Mitochondrien vorkommt. Bei Pflanzen liegt es außerdem in der Thylakoidmembran der Chloroplasten vor.^[1]

Die Synthese des ATPs **1** erfolgt aus dem Adenosindiphosphat (ADP) und einem anorganischen Monophosphat P_i .

1.1 Die ATP-Synthase

Die ATP-Synthase ist ein Transmembranprotein, das im Wesentlichen aus den zwei Einheiten F_0 und F_1 aufgebaut ist (s. Abb. 1.2).^[2-8] Die F_0 -Einheit ist aus einer a -, einer b - und einer je nach Organismus unterschiedlichen Anzahl c -Untereinheiten zusammengesetzt. Diese F_0 -Einheit ist in die Membran eingebettet. Von ihr aus ragt die F_1 -Einheit in das Cytosol der Zelle. Die F_1 -Einheit besteht wie die F_0 -Einheit aus verschiedenen Untereinheiten. Sie besitzt jeweils drei α - und β -Untereinheiten, die ringförmig alternierend um die γ -Untereinheit angeordnet sind. Diese γ -Untereinheit ist am unteren Ende drehbar in der Mitte der ringförmig angeordneten c -Untereinheiten der F_0 -Einheit gelagert. Des Weiteren ist die F_1 -Einheit über die b -Untereinheit an dem F_0 -Komplex fixiert.

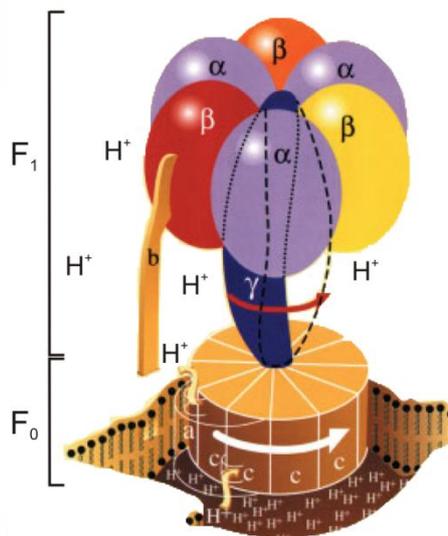


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der ATP-Synthase.^[1]

Die Bildung des ATPs 1 beruht auf dem Bindungswechselmechanismus der katalytischen Zentren der ATP-Synthase. Diese katalytischen Zentren befinden sich auf den drei β -Untereinheiten der F_1 -Einheit. Jede β -Untereinheit besitzt ein katalytisches Zentrum, welches je nach der relativen Lage zur γ -Untereinheit in drei unterschiedlichen Konformationen β_L , β_T und β_O vorliegen kann. In der β_L -Konformation (orange in Abb. 1.3) werden zunächst das ADP und das Phosphat P_i schwach gebunden ($A \rightarrow B$ in Abb. 1.3). Durch eine Drehbewegung der γ -Untereinheit um 120° werden die Bindungsstellen zu einer Konformationsänderung gezwungen. Dadurch geht die β_L - in die β_T -Konformation (rot in Abb. 1.3) über, so dass ADP und Phosphat fest gebunden werden und es dadurch zur Bildung von ATP 1 kommen

kann. Eine weitere Drehbewegung der γ -Untereinheit führt wiederum zu einer Konformationsänderung der katalytischen Zentren, wodurch nun aus der β_T - die β_O -Konformation entsteht. Diese β_O -Form besitzt sowohl für ADP und P_i als auch für ATP 1 eine geringe Affinität, so dass das entstandene ATP 1 freigesetzt wird.

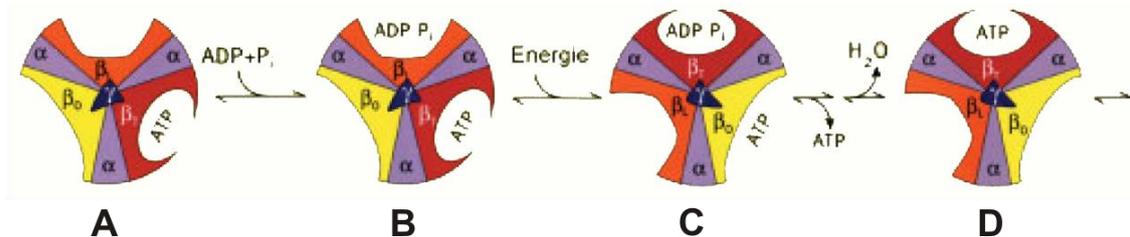


Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der ATP-Synthase.^[1]

Die Drehbewegung der γ -Untereinheit, durch die die Konformationsänderungen der katalytischen Zentren hervorgerufen werden, beruht auf einer Drehbewegung der ringförmig angeordneten c-Untereinheiten der F_0 -Einheit. Diese Drehbewegung der c-Einheiten wird durch einen Protonengradienten vom extrazellulären Bereich durch die a-Einheit des F_0 -Komplexes in das Cytosol angetrieben. In pflanzlichen Zellen entsteht dieses Protonengefälle durch die bei der Lichtreaktion der Photosynthese entstehenden Protonen ($2 H_2O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$).^[1]

1.2 Systeme zur Komplexierung von Oxoanionen

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau einer molekularen lichtgetriebenen Maschine, die nach dem Prinzip der ATP-Synthase zur Energiespeicherung durch Kondensation von Oxoanionen fähig ist. Eine solche lichtgetriebene Synthese von Polyoxoanionen ist nach heutigem Stand noch nicht realisiert worden.

Eine artifizielle Phosphorylierung konnten Lehn *et al.*^[9,10] erstmals realisieren. Sie waren in der Lage, die Synthese von ATP 1 aus ADP mit Hilfe eines stickstoffhaltigen Makrozykluses 2 zu katalysieren (s. Abb. 1.4) und konnten dies mittels ^{31}P -NMR Spektroskopie nachweisen. Als Phosphorylierungsreagenz wurde Acetylphosphat (3) verwendet, welches kovalent unter Abspaltung des Acylrestes an den Katalysator 2 gebunden wird. Das ADP wird über Wasserstoffbrückenbindungen an den Rezeptor 2 angelagert. Durch Zugabe von überbrückenden zweiwertigen Metallkationen wie zum Beispiel Magnesium wird zusätzlich eine Annäherung der

beiden Phosphateinheiten erreicht, wodurch diese miteinander zum ATP **1** reagieren können. Durch erneute Reaktion des Makrozykluses **2** mit Acetylphosphat (**3**) kann der Zyklus erneut ablaufen. Allerdings werden maximal nur ca. 30 % ATP **1** erhalten. Dabei muss das Acetylphosphat (**3**) im Überschuss eingesetzt werden, da nur ca. 40 % des phosphorylierten Katalysators entstehen. Des Weiteren hat auch die Magnesiumkonzentration einen erheblichen Einfluss auf die ATP-Ausbeute. Zwar wird ohne Zugabe von Magnesium ebenfalls ATP **1** gebildet, jedoch in sehr viel kleineren Mengen als bei einem Überschuss an Magnesium.

Allerdings handelt es sich bei der Reaktion des Acetylphosphats (**3**) mit ADP auch ohne Katalyse des Makrozykluses **2** bereits um eine exergone Reaktion.

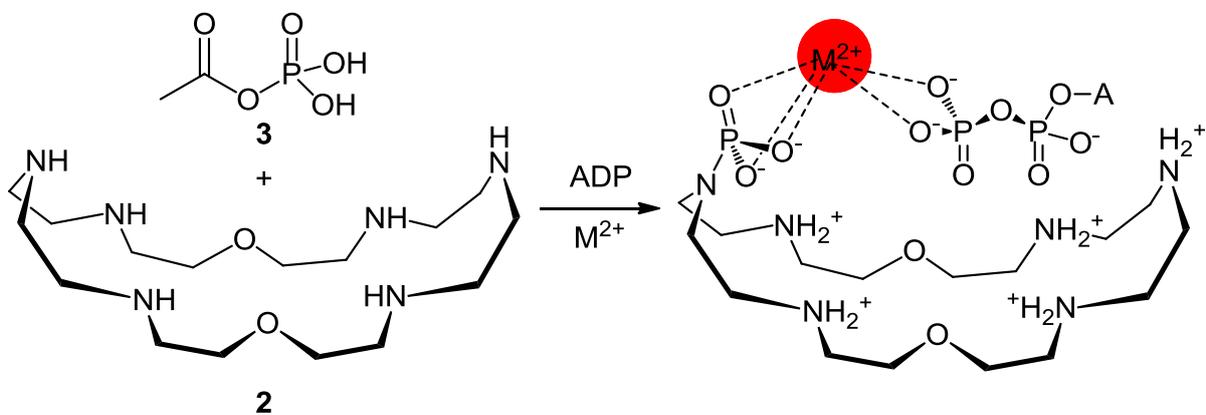


Abb. 1.4: Mit Hilfe des stickstoffhaltigen Kronenethers **2** kann die Synthese von ATP **1** aus ADP und Acetylphosphat unter Zugabe eines Metallkations katalysiert werden. Dabei bildet sich der rechts dargestellte Komplex aus. (A = Adenindesoxyribose)^[9]

In der Literatur sind zahlreiche Rezeptoren bekannt, die spezifisch Anionen binden können.^[11-19] Meist sind diese Rezeptoren mit fluorophoren Gruppen versehen und dienen als Fluoreszenzsensoren der spezifischen Erkennung einzelner Phosphate in einem Phosphatgemisch. Dabei werden unterschiedliche Struktureinheiten als Muster für die Bindung von Anionen verwendet.

Ein häufig verwendetes Strukturmuster stellen die Azakronen dar.^[11] An diese Azakronen wird häufig zusätzlich ein Metallkation koordiniert, wodurch die Anionen besser gebunden werden können. Ein Beispiel für eine solche Metall-Azakrone ist das Zink-1,4,7,10-Tetraazacyclododecan oder kurz Zink-Cyclen (**4**), dessen große Affinität zur Koordination von Phosphaten erstmals von Kimura *et al.*^[11-14] beschrieben wurde. Es besitzt mit $10^{5.6} M^{-1}$ eine recht hohe Assoziationskonstante zu

Phosphat.^[14] Außerdem konnten Kimura *et al.*^[11] eine Beschleunigung der Hydrolyse von Phosphatestern durch Zink-Cyclenkomplexe feststellen.

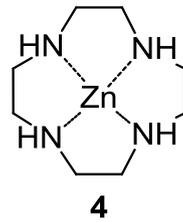


Abb. 1.5: Zink-1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (Zink-Cyclen) (**4**).

Ein Fluoreszenzsensor auf der Basis von Cyclen (**5**) stellt der Rezeptor **6** von Kikuchi *et al.*^[15] dar. Dieser enthält jedoch statt Zink(II) als zentrales Kation Cadmium(II), da Zink zu stark an die Aminogruppe des Substituenten koordiniert. Die Dissoziationskonstante des Rezeptors **6** mit Monophosphat (**7**) beträgt $1.50 \cdot 10^{-2}$ M bei einem pH-Wert von 7.4. Sie ist damit um ungefähr drei Größenordnungen niedriger als die des Diphosphats (**8**) mit $7.50 \cdot 10^{-2}$ M.

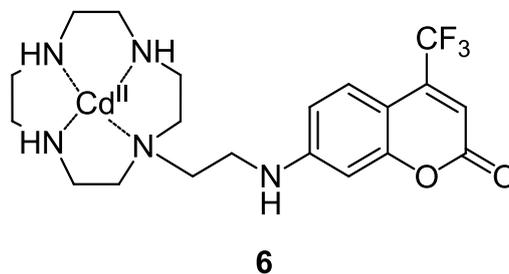


Abb. 1.6: Fluoreszenzsensor **6** auf der Basis von Cyclen (**5**) mit Cadmium(II) als Zentralion zur Erkennung von Anionen.^[15]

Auch die von König *et al.* synthetisierten Rezeptoren **9** und **10** basieren auf Zink-Cycleneinheiten.^[16,17] Diese besitzen jedoch zwei dieser Einheiten, die über ein Triazin miteinander verbunden sind, da eine solche chelatisierende Einheit besser Phosphat binden kann als mononukleare Zink-Cyclenkomplexe. Mit Hilfe dieser Rezeptoren konnten phosphorylierte Proteine detektiert werden, während nicht phosphorylierte Proteine von den Fluoreszenzsensoren **9** und **10** nicht erkannt wurden.

Brown *et al.*^[18] benutzten ebenfalls einen auf zwei Zink-Cycleneinheiten (**4**) basierenden Komplex. In diesem waren die beiden Cyclene (**5**) über eine Propylkette miteinander verknüpft. Mit Hilfe dieses Komplexes konnten sie die Cyclisierung von 2-Hydroxypropyl-aryl-phosphaten katalysieren.

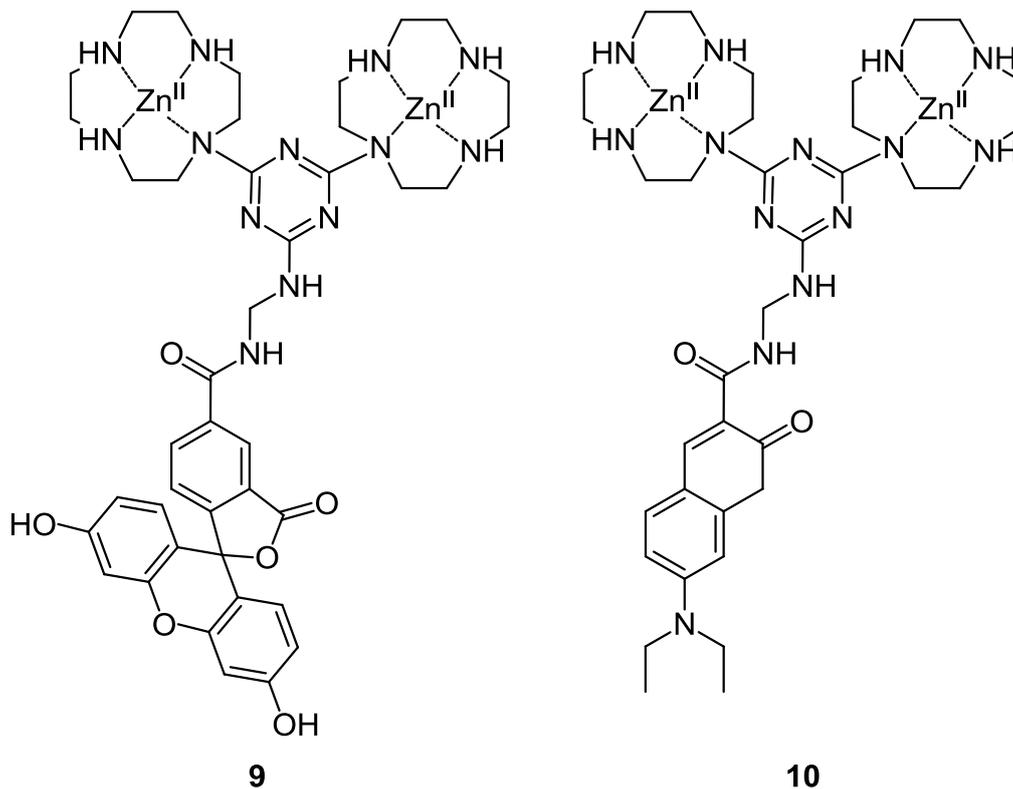


Abb. 1.7: Fluoreszenzsensoren **9** und **10** mit jeweils zwei Zink-Cycleneinheiten (**4**) zur Detektion der Phosphorylierung von Proteinen.^[16]

Eine weitere häufig zur Komplexierung von Anionen verwendete Struktureinheit stellt das Dicolylamin-System dar, welche erstmals von Hamachi *et al.*^[19] verwendet wurde. Sie stellten fest, dass die beiden in Abb. 1.8 gezeigten Rezeptoren **11** und **12** zur selektiven Erkennung von phosphoryliertem Tyrosin in Peptiden einsetzbar sind.

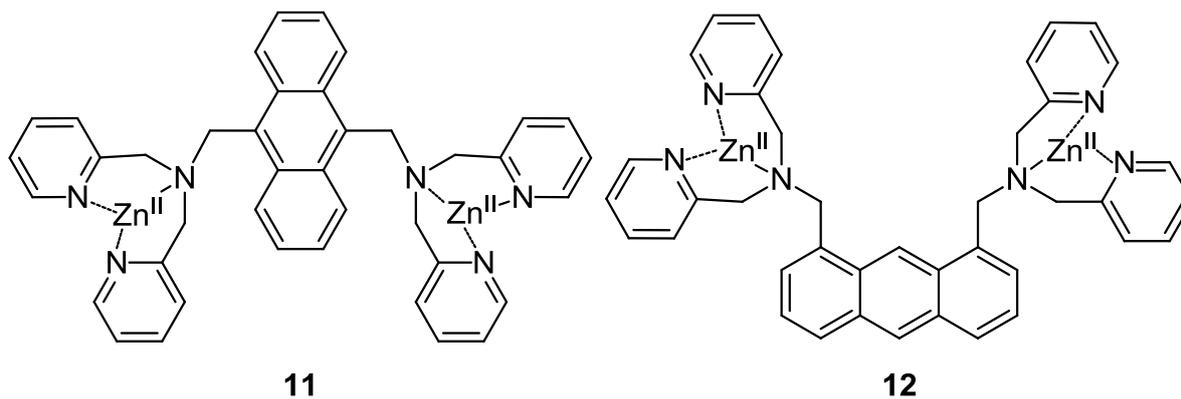


Abb. 1.8: Fluoreszenzsensoren **11** und **12** auf der Basis von Zink(II)-Dipicolyleinheiten zur Erkennung von Phosphaten.^[19]

Woggon *et al.*^[20] berichteten 2005 von dem ersten Fluoreszenzsensor für Divanadat (**13**). Dieser Sensor beruht auf Guanidiniumeinheiten, an die Pyrenreste gebunden sind (s. Abb. 1.9). Durch die geschichtete Anordnung der Pyrenreste wird eine korbartige Form des Rezeptors **14** modelliert, so dass die Bindung von Anionen über die Guanidiniumeinheiten erleichtert wird. Des Weiteren werden die Pyreneinheiten als Fluorophore benötigt.

In einer ^{51}V -NMR-Titration (s. Abb. 1.10) des Rezeptors **14** zu einer $500\ \mu\text{M}$ Vanadatlösung registrierten Woggon *et al.*, dass das Signal des Monovanadats (**15**) mit zunehmender Zugabe des Rezeptors **14** kleiner wurde, während das Signal des Divanadats (**13**) anstieg. Daraus und aus den ebenfalls durchgeführten Titrationen mit Mono- (**7**) und Diphosphat (**8**) folgerten sie, dass der Rezeptor **14** bevorzugt Divanadat (**13**) binden kann.

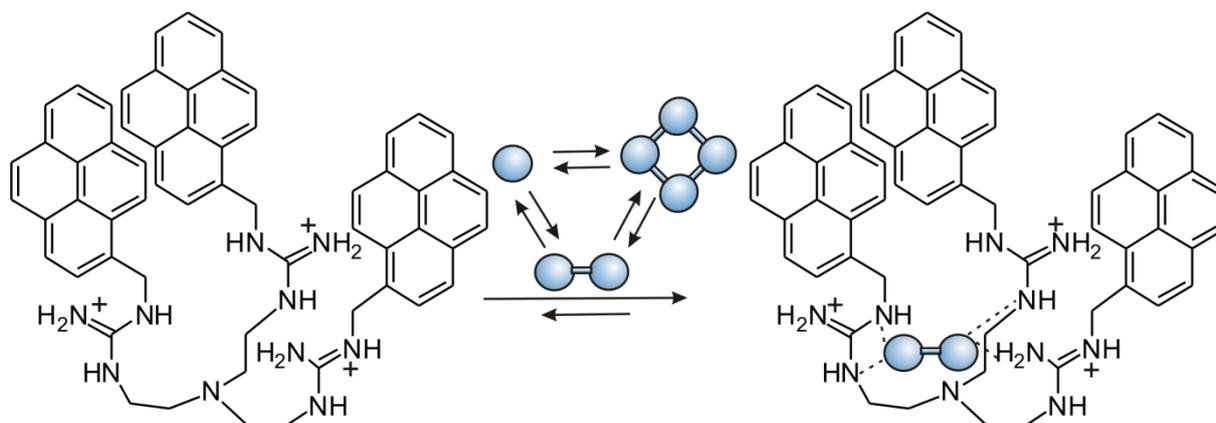


Abb. 1.9: Der auf Guanidineinheiten basierende Fluoreszenzrezeptor **14** bindet bevorzugt Divanadat (**13**).^[20]

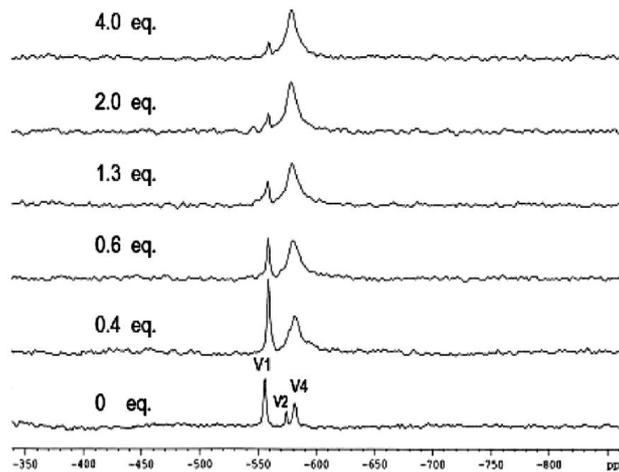


Abb. 1.10: Verlauf der Titration mit dem Rezeptor **14**. Während das Signal des Monovanadats (**15**) kleiner wird, wächst das Signal des Divanadats (**13**).

$$([V]_{\text{tot}} = 500 \mu\text{M}, \text{DMSO-}d_6:\text{D}_2\text{O} = 3:1)^{[20]}$$

1.3 Oxoanionensysteme: Phosphate, Vanadate, Chromate und Arsenate

Für die Kondensation von Oxoanionen nach dem Vorbild der ATP-Synthase stehen verschiedene Systeme zur Verfügung. Neben den von der Natur verwendeten Phosphaten wären auch die sehr ähnlichen Vanadate, Chromate oder Arsenate als Oxoanionensysteme denkbar. Die Vanadate besitzen nicht nur ähnliche Ionenradien, sondern auch eine ähnliche Ladungsverteilung wie die Phosphate.

Um nach dem natürlichen Vorbild eine Kondensation von Phosphaten zu ermöglichen, muss eine hohe Energiebarriere überwunden werden. Eine Kondensation von Monophosphat (**7**) zu Diphosphat (**8**) wird erst bei Temperaturen über 200 °C erreicht.^[21] Die Entstehung von höheren Oligomeren erfordert eine weitere Temperaturerhöhung auf über 300 °C.^[21]

Der Vorteil der Vanadate liegt darin, dass das Monovanadat (**13**) in wässriger Lösung schon bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit dem Divanadat (**15**) und höheren Oligomeren vorliegt.^[22] Die Aktivierungsbarriere für die Kondensation ist hier also im Gegensatz zu den Phosphaten gering.

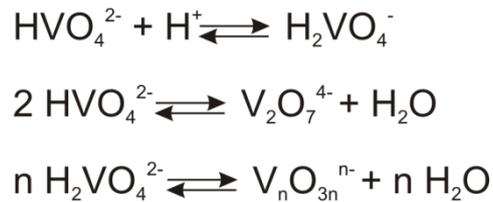


Abb. 1.11: Kondensationsreaktionen des Vanadatsystems.

Die große Ähnlichkeit der Vanadate zu den Phosphaten zeigt sich auch darin, dass sie von vielen Phosphatase-Enzymen als Substrat akzeptiert werden und diese meist inhibieren.^[23]

Genau wie die Phosphate lassen sich die Vanadate mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersuchen. Vorteilhaft sind hier die hohe relative Empfindlichkeit des ⁵¹V-Kerns sowie das geringe Kern-Quadrupolmoment, wodurch sehr geringe Messzeiten realisierbar sind.^[24]

Das Vanadatsystem ist somit ein ideales System zur Untersuchung einer lichtgetriebenen Kondensation von Oxoanionen mit Hilfe eines photoschaltbaren Rezeptors.

Auch die Chromate liegen wie die Vanadate bereits bei Raumtemperatur nebeneinander in wässriger Lösung vor.^[25,26] So besteht bei einem pH-Wert zwischen 2 und 6 ein Gleichgewicht zwischen dem Hydrogenmonochromat HCrO_4^- und dem Dichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Im neutralen und basischen pH-Bereich ($\text{pH} > 6$) liegt nur noch das Chromation CrO_4^{2-} vor, während bei pH-Werten unterhalb von 1 die Chromsäure H_2CrO_4 überwiegt. In konzentrierten und stark sauren Lösungen findet außerdem eine Kondensation zu höheren Polychromaten $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$, beispielsweise dem linearen Trichromat $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ oder dem linearen Tetrachromat $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, statt.

Ein Nachteil gegenüber dem Vanadatsystem ist die deutlich schlechtere Nachweisbarkeit der Chromate. Der ⁵³Cr-Kern ist auf Grund seines Spins von 3/2 NMR-aktiv; seine natürliche Häufigkeit liegt jedoch nur bei 9.55 %.^[27] Dies spiegelt sich auch in der sehr schlechten Empfindlichkeit von $8.6 \cdot 10^{-5}$ im Vergleich zum ¹H-Kern (Empfindlichkeit = 1) wider.^[27]

Von den Arsenaten sind hauptsächlich die Monoarsenate H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} und AsO_4^{3-} bekannt.^[28,29] Diese gehen wie die Phosphate erst bei höheren Temperaturen durch Dehydratisierung in kondensierte lineare Poly- oder cyclische Metaarsenate über, die allerdings viel weniger hydrolysestabil sind als die entsprechenden Phosphate. Diese Eigenschaften sowie ihre hohe Toxizität sprechen gegen die Verwendung des Arsenatsystems.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine lichtinduzierte Kondensation von Oxoanionen mittels eines photoschaltbaren Rezeptors realisiert werden. Diese Kondensation von Oxoanionen stellt den ersten Schritt zur Realisierung eines Syntheseapparates zur Speicherung von Energie nach dem Prinzip der ATP-Synthase dar.

Das Prinzip dieser lichtgetriebenen Kondensation von Oxoanionen ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Zunächst soll der Rezeptor die Monomere der Oxoanionen binden. Durch Belichtung des Rezeptors mit einer Wellenlänge $h\nu_1$ wird dieser eine andere Konformation annehmen, wodurch die gebundenen Oxoanionen in räumliche Nähe gebracht werden und dadurch eine Kondensation der Oxoanionen energetisch begünstigt wird. Belichtung des Rezeptors mit einer zweiten Wellenlänge $h\nu_2$ führt dann zur Rückisomerisierung des Rezeptors, wodurch das kondensierte Dimer der Oxoanionen freigesetzt wird.

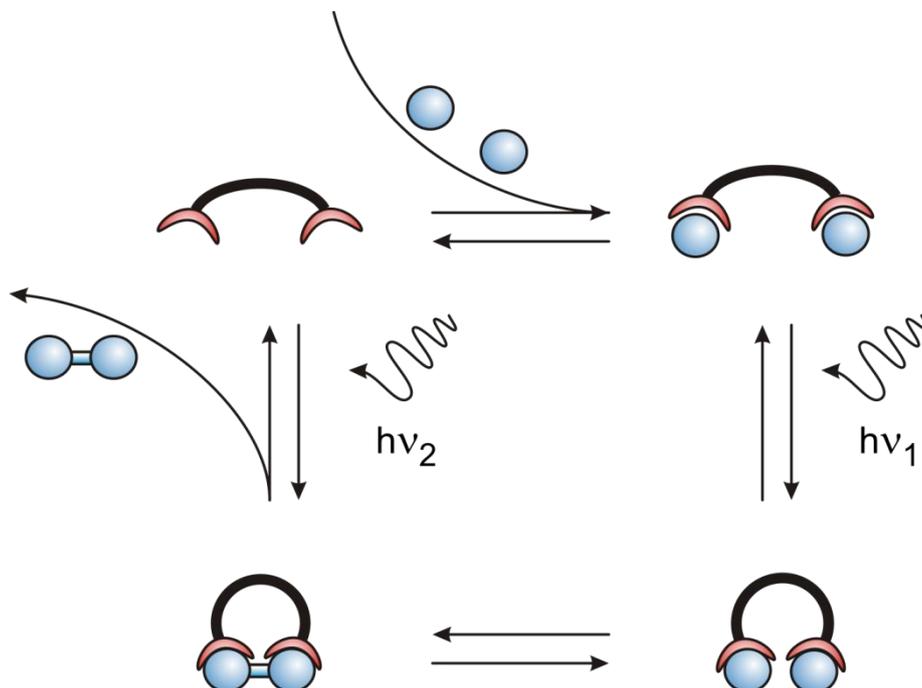


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Kondensation von Oxoanionen mit Hilfe eines photoschaltbaren Rezeptors.

Ziel dieser Arbeit war zunächst die Synthese eines solchen Rezeptors für die Kondensation von Oxoanionen. Dabei müssen mehrere Anforderungen an diesen Rezeptor erfüllt sein. Zunächst benötigt der Rezeptor eine photoschaltbare Einheit, um eine Konformationsänderung mittels Licht realisieren zu können. Für eine solche photoschaltbare Einheit eignet sich u. a. das Azobenzol (**16**), welches durch Belichtung zwischen dem thermodynamisch stabileren *trans*- und dem *cis*-Isomer geschaltet werden kann. Des Weiteren sind Strukturen im Rezeptor nötig, die zur Bindung der Oxoanionen fähig sind. Aus der Literatur sind hierfür mehrere Struktureinheiten bekannt, vor allem Aza- bzw. Oxakronen wie zum Beispiel das 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan (Cyclen) (**5**) oder 1,4,7-Triazacyclononan (TACN), aber auch die Dipicolylamin-Einheit (s. Abschnitt 1.2).^[11-19] Diese werden meist zu den entsprechenden Zink-Salzen umgesetzt.

Das Grundgerüst des für diese Arbeit verwendeten photoschaltbaren Rezeptors **17** basiert auf dem Azobenzol (**16**). Als oxoanionenkomplexierende Einheiten werden Zink-Cyclen-Einheiten (**4**) verwendet, die über Methylen-Einheiten mit dem Azobenzolgrundgerüst verbunden sind. Die einzelnen Bausteine und die entsprechenden in dieser Arbeit verwendeten Piktogramme sind in Abb. 2.2 aufgeführt.

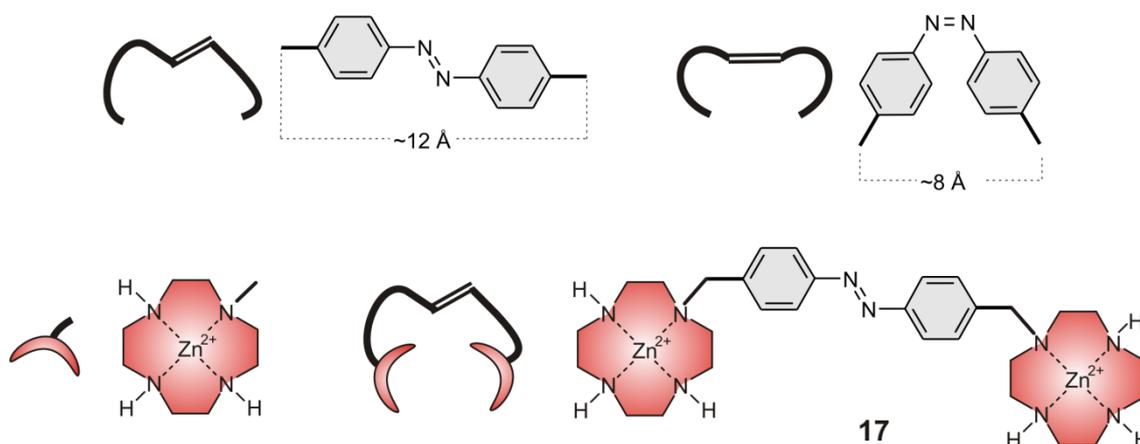


Abb. 2.2: Bausteine und Piktogramme des für die Kondensation von Oxoanionen verwendeten photoschaltbaren Rezeptors **17**.

Mit Hilfe dieses Rezeptors **17** sollen Kondensationsversuche unternommen werden. Dazu werden als Oxoanionen zunächst die Vanadate verwendet. Vorteil des Vanadatsystems gegenüber den Phosphaten ist das schon bei Raumtemperatur in wässriger Lösung vorliegende Gleichgewicht zwischen den einzelnen Spezies.

Außerdem sind die einzelnen Spezies gut durch ^{51}V -NMR-Spektroskopie nebeneinander analysierbar.^[24]

Zunächst soll die Komplexierung der Vanadate durch das thermodynamisch stabilere und daher bei Raumtemperatur vorliegende *trans*-Isomer des Rezeptors **17** pH-Wert-abhängig mittels ^{51}V -NMR Spektroskopie untersucht werden. Dazu sollen Titrations des Rezeptors **17** im basischen pH-Bereich durchgeführt werden. Des Weiteren sollen Schaltversuche unternommen werden, um den Einfluss der Konfigurationsänderung auf die Komplexierung der Vanadate zu untersuchen. ^{51}V -NMR Titrations mit dem *cis*-Isomer sollen die Analyse des Komplexierungsverhaltens des Rezeptors **17** vervollständigen.

Die Komplexierung von Phosphaten an den Rezeptor **17** soll mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Bei den Phosphaten liegen im Gegensatz zu dem Vanadatsystem die verschiedenen Spezies nicht im Gleichgewicht nebeneinander vor, so dass hier die unterschiedlichen Phosphatspezies einzeln untersucht werden müssen. Auch hier sollen wie bei den ^{51}V -NMR Messungen Titrationsreihen mit dem Rezeptor **17** durchgeführt werden. Als Phosphatspezies sollen dabei das Mono- (**7**), Di- (**8**), das lineare Tri- (**18**), das cyclische Trimeta- (**19**) sowie das cyclische Tetrametaphosphat (**20**) eingesetzt werden.

Eine weitere Methode zur Untersuchung der entstehenden Komplexe stellt die ESI-Massenspektrometrie dar.^[30] Mit ihrer Hilfe sollen die Komplexe des photoschaltbaren Rezeptors **17** sowohl mit den Vanadaten als auch mit den Phosphaten untersucht werden.

Mit Hilfe der Isothermen Titrationskalorimetrie (ITC) lassen sich Aussagen über die Thermodynamik und die Bindungsaffinitäten einer molekularen Assoziation in Lösung machen.^[31] So kann aus der Wärmemenge, die bei der Reaktion freigesetzt wird, direkt die Assoziationskonstante sowie die molare Bindungsenthalpie der Reaktion ΔH_b bestimmt werden. Des Weiteren lassen sich aus diesen beiden Größen auch die Freie Enthalpie ΔG_b sowie die Bindungsentropie ΔS_b ermitteln. Die Bestimmung dieser Größen sollte auch für die Komplexierung der Oxoanionen durch den Rezeptor **17** mit Hilfe der ITC erfolgen, um einen Vergleich mit den aus der Analyse der NMR Titrations gewonnen Daten zu ermöglichen. Für diese Messungen sollten die Phosphate als Oxoanionen verwendet werden, da diese bei Raumtemperatur nicht ineinander übergehen. Die Verwendung der Vanadate für ITC-Messungen ist nicht sinnvoll, da diese bei Raumtemperatur nebeneinander vorliegen und somit eine

Auswertung durch Vorliegen eines Mehrkomponentensystems stark verkompliziert wird.

Als Referenz soll außerdem ein Rezeptor synthetisiert werden, der über nur eine Einheit zur Komplexierung von Oxoanionen verfügt, aber ähnliche Eigenschaften wie der photoschaltbare Rezeptor **17** besitzt. Als ein möglicher Rezeptor bietet sich hierfür das Zink-Benzylcyclen (**21**) an (s. Abb. 2.3). Auch dieser Rezeptor soll mit Hilfe von ^{51}V -NMR Titrations bei verschiedenen pH-Werten im basischen Bereich untersucht werden. Dadurch sollen Unterschiede im Komplexierungsverhalten zwischen dem einzähnigen Rezeptor **21** und dem chelatisierenden Rezeptor **17** erkannt werden. Des Weiteren sollen auch für diesen Rezeptor ^{31}P -NMR Titrations mit den bereits erwähnten Phosphatspezies sowie ESI-MS Messungen durchgeführt werden. ITC Messungen vervollständigen die Analyse des Komplexierungsverhaltens des Referenzrezeptors Zink-Benzylcyclen (**21**).

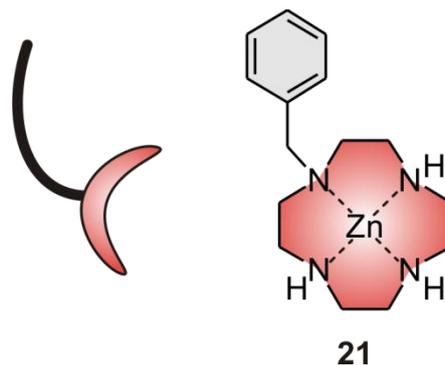


Abb. 2.3: Verwendetes Piktogramm für Zink-Benzylcyclen (**21**).

3 Rezeptoren zur Komplexierung von Oxoanionen

3.1 Anforderungen an einen Rezeptor für die lichtgetriebene Kondensation

Um die endergone Kondensation von Oxoanionen anzutreiben, sind einige Anforderungen an den Rezeptor zu stellen. Zunächst bedarf es einer Ankopplung an eine externe Energiequelle. Als eine mögliche Energiequelle kann hierfür Lichtenergie dienen. Diese Lichtenergie muss jedoch dem System zugänglich gemacht werden, wozu photochrome Moleküle wie beispielsweise das Azobenzol (**16**) benötigt werden.

Eine weitere Anforderung an den Rezeptor stellt die Bereitstellung einer geeigneten Kavität zur Komplexierung von Oxoanionen dar. Dazu sind aus der Literatur zahlreiche verschiedene Bindungsmotive bekannt.^[11-19] Die meisten dieser Bindungsmotive beruhen dabei auf stickstoffhaltigen Azakronen oder Pyridinderivaten. Allen gemeinsam ist die Bindung eines Metallzentrums, meist Zink, an diese Liganden. Eine häufig verwendete Struktureinheit stellt dabei das Zink-Cyclen (**4**) dar. Dieses hat eine Assoziationskonstante von $10^{5.6} \text{ M}^{-1}$ für die Bindung von Phosphat.^[14]

Durch die Koordination an ein Metallkation wird gleichzeitig eine weitere Voraussetzung für die Kondensation von Oxoanionen erfüllt, da dadurch die Coulomb-Abstoßung der beiden an den Rezeptor gebundenen Oxoanionen herabgesetzt wird. Somit kommt es zu einer Verringerung der Aktivierungsbarriere für die Kondensation.

Des Weiteren müssen die beiden Isomere des verwendeten Rezeptors unterschiedliche Bindungseigenschaften bezüglich der verschiedenen Aggregate der Oxoanionen besitzen. So muss das vor Belichtung vorliegende Isomer bevorzugt Monomere koordinieren können, während das nach Belichtung mit einer ersten Wellenlänge $h\nu_1$ entstehende Isomer bessere Bindungseigenschaften für das Dimer aufweisen sollte.

Abb. 3.1 zeigt das vereinfachte Energieschema der Kondensation von Oxoanionen mit Hilfe eines solchen Rezeptors. Dabei sind mehrere Schritte notwendig: Nach der Koordination der Monomere an den Rezeptor müssen diese durch Isomerisierung des Rezeptors in räumliche Nähe gebracht werden (Abb. 3.1, a). Anschließende Bindungsbildung zum Dimer (Abb. 3.1, b) sowie Reisoomerisierung des Rezeptors zur

Freisetzung des Produkts (Abb. 3.1, c) und erneute Koordination der Monomere vervollständigen den Zyklus.

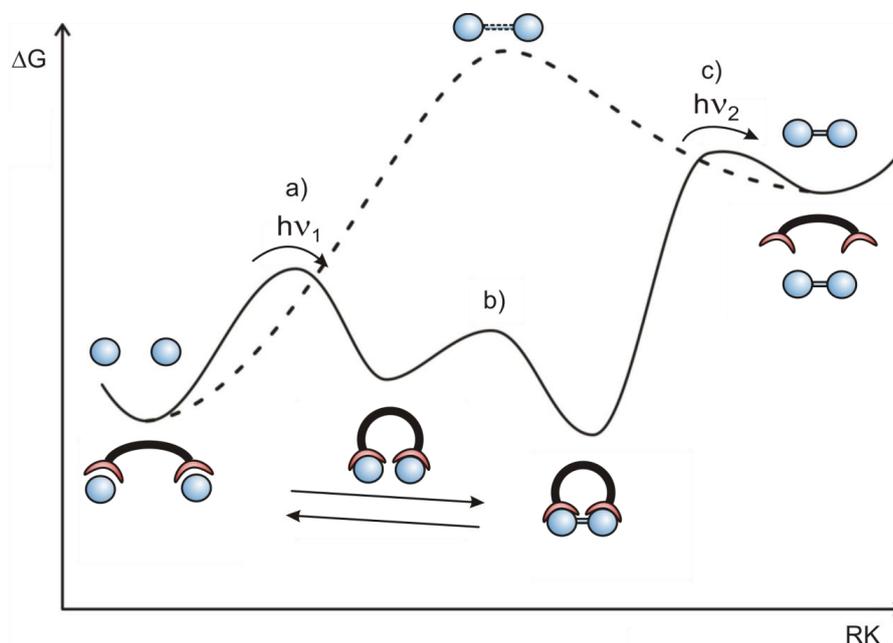


Abb. 3.1: Vereinfachtes Energieschema für die Kondensation von Oxoanionen mit Hilfe eines photoschaltbaren Rezeptors. Die gestrichelte Linie gibt den Energieverlauf ohne Rezeptor an.

3.2 Azobenzol als molekularer Energiekonverter

Um Lichtenergie für das System nutzbar zu machen, bedarf es eines molekularen Schalters. Eine häufig verwendete und gut untersuchte Verbindung stellt hierfür das Azobenzol (**16**) dar, dessen *trans/cis*-Isomerisierung zum ersten Mal 1937 von Hartley^[32] beschrieben wurde. Durch Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) des thermodynamisch stabileren ($\Delta E = 56 \text{ kJ/mol}$)^[33,34] *trans*-Isomers kann das *cis*-Isomer angereichert werden (s. Abb. 3.2). Die Rückisomerisierung zum *trans*-Azobenzol (**16**) kann durch Belichtung mit sichtbarem Licht (440 nm) oder thermisch erfolgen.

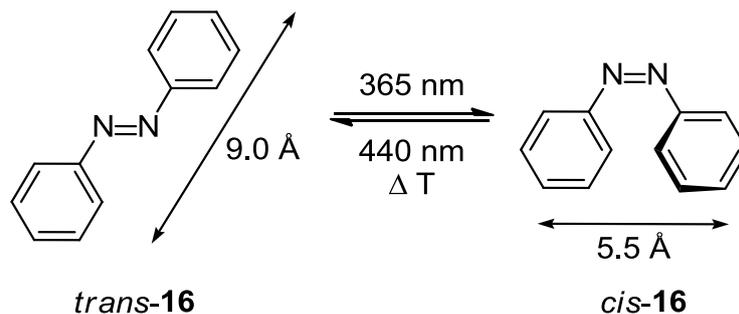


Abb. 3.2: Isomerisierung von Azobenzol (**16**).

Diese Isomerisierung verursacht eine große strukturelle Änderung der molekularen Geometrie. So beträgt der Abstand der beiden Kohlenstoffatome in *para*-Position 9.0 Å für das *trans*-Isomer von Azobenzol (**16**), während er für das *cis*-Isomer bei 5.5 Å liegt.^[35] Außerdem kommt es zu einer Änderung des Dipolmoments von 0 D^[32] für das planare *trans*-Azobenzol (**16**) auf 3.2 D^[32] für das *cis*-Isomer sowie zu einer Änderung des freien Volumens.^[36]

Die Energiebarriere für das Erreichen des photochemisch angeregten Zustandes beträgt ca. 200 kJ/mol.^[37] Die thermische Rückisomerisierung hat eine Energiebarriere von ca. 90 kJ/mol.^[38]

Für den Mechanismus der Isomerisierung werden in der Literatur mehrere Alternativen erwogen.^[39-43] Dabei wird vor allem ein Rotationsmechanismus um die N=N-Doppelbindung sowie ein Inversionsmechanismus über eines der Stickstoffatome diskutiert.

Neben der kurzen Schaltzeit im Picosekunden-Bereich^[44,45] zeichnet sich die Isomerisierung des Azobenzols (**16**) vor allem durch eine hohe Quantenausbeute und ein gut verschiebbares photochemisches Gleichgewicht aus. Durch Belichtung mit geeigneten Wellenlängen können hohe Anteile des jeweiligen Isomers erreicht werden. Des Weiteren treten auch nach vielen Schaltzyklen nur minimale Verluste, also geringes Photobleaching, auf.^[35,46] Diese Eigenschaften machen das Azobenzol (**16**) zu einem idealen Schalter für die Konversion von Lichtenergie.

3.3 Synthese des photoschaltbaren Rezeptors 17

Die Synthese des für die photoschaltbare Kondensation verwendeten Rezeptors **17** wurde im Arbeitskreis bereits von Buchheim-Stehn^[47] etabliert. Dieser Syntheseweg wurde zunächst ebenfalls verfolgt. Buchheim-Stehn^[47] ging dabei von *p*-Toluidin (**22**) aus, welches nach Roncali *et al.*^[48] mit Kupferchlorid unter Luftsauerstoff zum 4,4'-Dimethylazobenzol (**23**) oxidiert werden kann. Diese oxidative Kupplung ist mit einer Ausbeute von 97 % ideal für die Darstellung von symmetrischen Azobenzolen.

Die anschließende radikalische Bromierung mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) sollte dann 4,4'-Bis(brommethyl)azobenzol (**24**) liefern. Ein Problem hierbei ist allerdings die mögliche Mehrfachbromierung, so dass man nicht nur das gewünschte zweifach bromierte Produkt **24** erhält, sondern auch einfach **25**, geminal zweifach **26**, dreifach **27** und vierfach **28** bromierte Produkte. Eine Aufreinigung dieses Produktgemisches mittels Säulenchromatographie erwies sich dabei auf Grund der sehr ähnlichen Polaritäten der Produkte als nicht möglich. Auch die Umkristallisation aus 2-Butanon nach Roncali *et al.*^[48] lieferte laut Buchheim-Stehn^[47] nicht das gewünschte Produkt **24** in ausreichender Reinheit. Deshalb wurde von Buchheim-Stehn^[47] die Aufreinigung mittels Soxhlet-Extraktion mit *n*-Pentan als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei werden die Nebenprodukte auf Grund ihrer besseren Löslichkeit extrahiert und das gewünschte Produkt **24** bleibt mit leichten Verunreinigungen des einfach bromierten **25** als Feststoff zurück. Dieser kann durch Umkristallisation aus 2-Butanon weiter aufgereinigt werden; kleine Verunreinigungen durch **25** können jedoch nicht vermieden werden. Die Soxhlet-Extraktion mit *n*-Pentan wurde zunächst ebenso durchgeführt. Allerdings stellte sich diese Methode auf Grund der langen Extraktionszeiten von über einer Woche und der anschließend immer noch vorhandenen Verunreinigung durch das einfach bromierte Produkt **25** als nicht zufriedenstellend heraus, so dass nach Alternativen gesucht wurde.

Rissanen *et al.*^[49] reinigten 4,4'-Bis(brommethyl)azobenzol (**24**), indem sie das Rohprodukt in Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß erhitzen, wobei die Nebenprodukte in Lösung gehen. Das gewünschte Produkt **24** bleibt auch in der Siedehitze schwerlöslich und kann deshalb durch Heißfiltration abgetrennt werden. Dabei ist allerdings die richtige Menge Tetrachlorkohlenstoff entscheidend. Des Weiteren empfiehlt sich auf Grund der Schwerlöslichkeit von **24** in Tetrachlorkohlenstoff die sonst übliche Abtrennung des bei der Reaktion

zufriedenstellend waren, wurde deshalb zunächst versucht, die Amine des Cyclens (**5**) auf andere Art zu schützen.

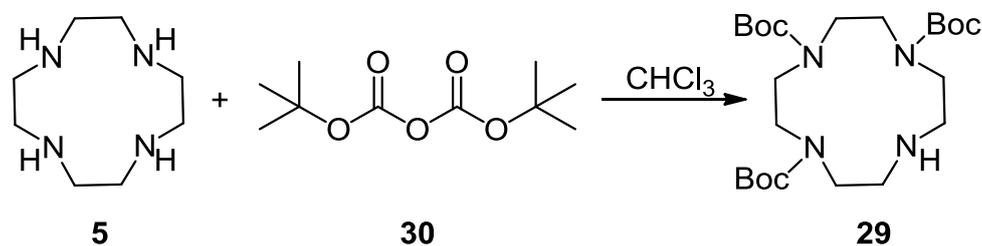


Abb. 3.4: Schützung des Cyclens (**5**) mit Di-*tert*-butyldicarbonat (**30**).

Nach des Abbayes *et al.*^[51] können Tetraamine mit Chromhexacarbonyl zu den entsprechenden tridentaten Chromtricarbonyl-Komplexen umgesetzt werden, welche nur noch ein Stickstoffatom für eine selektive Alkylierung besitzen. Dabei wird das lineare oder cyclische Tetraamin, wie zum Beispiel Cyclen (**5**) zunächst in Di-*n*-butylether mit Chromhexacarbonyl zu dem gelben Cyclen-tricarbonyl-Chrom-Komplex umgesetzt, welcher dann in DMF mit bromierten Alkylderivaten umgesetzt werden kann. Anschließende saure Aufarbeitung soll dann den Komplex zerstören und das Produkt freisetzen. Neben Chromhexacarbonyl kann auch Molybdänhexacarbonyl für diese Schützung eingesetzt werden.^[52,53]

Diese Methode wurde als Test zunächst mit Benzylchlorid (**32**) und Molybdänhexacarbonyl durchgeführt. Die Bildung des hellgelben Molybdän-Komplexes **31** konnte auch beobachtet werden. Allerdings konnte das gewünschte Produkt **33** auch nach mehreren Versuchen nicht erhalten werden. Deshalb wurden auf diesem Weg keine weiteren Versuche zur Darstellung des photoschaltbaren Rezeptors **17** unternommen.

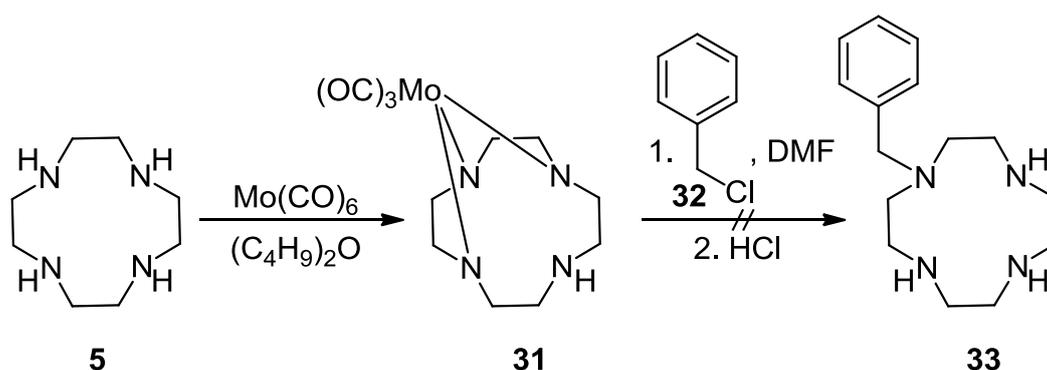


Abb. 3.5: Schützen des Cyclens (**5**) mit Molybdänhexacarbonyl.

Eine andere Möglichkeit ist die direkte Substitution des Cyclens (**5**) ohne vorheriges Schützen von drei der vier Amin-Stickstoffe. Diese Methode birgt allerdings die Gefahr der Mehrfachsubstitution. Nach Gunnlaugsson *et al.*^[54] ist die direkte Alkylierung nur eines Amins in einem Schritt möglich, wenn man mit einem großen Überschuss von Cyclen (**5**) (4 eq. pro zu substituierende Gruppe) und unter großer Verdünnung arbeitet. Der Überschuss an Cyclen (**5**) lässt sich bei der Aufarbeitung durch Ausschütteln mit 1 N Natronlauge zurückgewinnen. Hierbei geht das Cyclen (**5**) in die wässrige Phase über und fällt dann nach Einengen der Phase aus. Auf Grund der von Gunnlaugsson *et al.*^[54] erzielten hohen Ausbeuten und der Möglichkeit, den Überschuss des nicht sehr kostengünstigen Cyclens (**5**) zurückzugewinnen, wäre diese Methode also ideal zur Synthese des Rezeptors **17**. Zusätzlich fällt auch die aufwändige Trennung des Boc-geschützten Cyclens **29** weg.

Die Umsetzung von 4,4'-Bis(brommethyl)azobenzol (**24**) mit Cyclen (**5**) in Chloroform und Triethylamin nach der von Gunnlaugsson *et al.*^[54] verläuft nahezu quantitativ und ohne Nebenprodukte durch Mehrfachsubstitution. Auch die Rückgewinnung des Überschusses von Cyclen (**5**) ist problemlos.

Das Produkt **34** kann anschließend mit Di-*tert*-butyldicarbonat (**30**) zu dem geschützten Produkt **35** umgesetzt werden, da es ansonsten auf Grund der vielen Aminogruppen nicht säulenchromatographisch zu reinigen ist. Anschließende Entschützung mit Trifluoressigsäure (TFA) und Umsetzung mit Zinksalzen, beispielsweise Zinknitrat, liefert dann den gewünschten Rezeptor **17**. Dabei konnte die Gesamtausbeute der Synthese im Vergleich zu Buchheim-Stehn^[47] von ca. 6 % auf ca. 53 % erhöht werden.

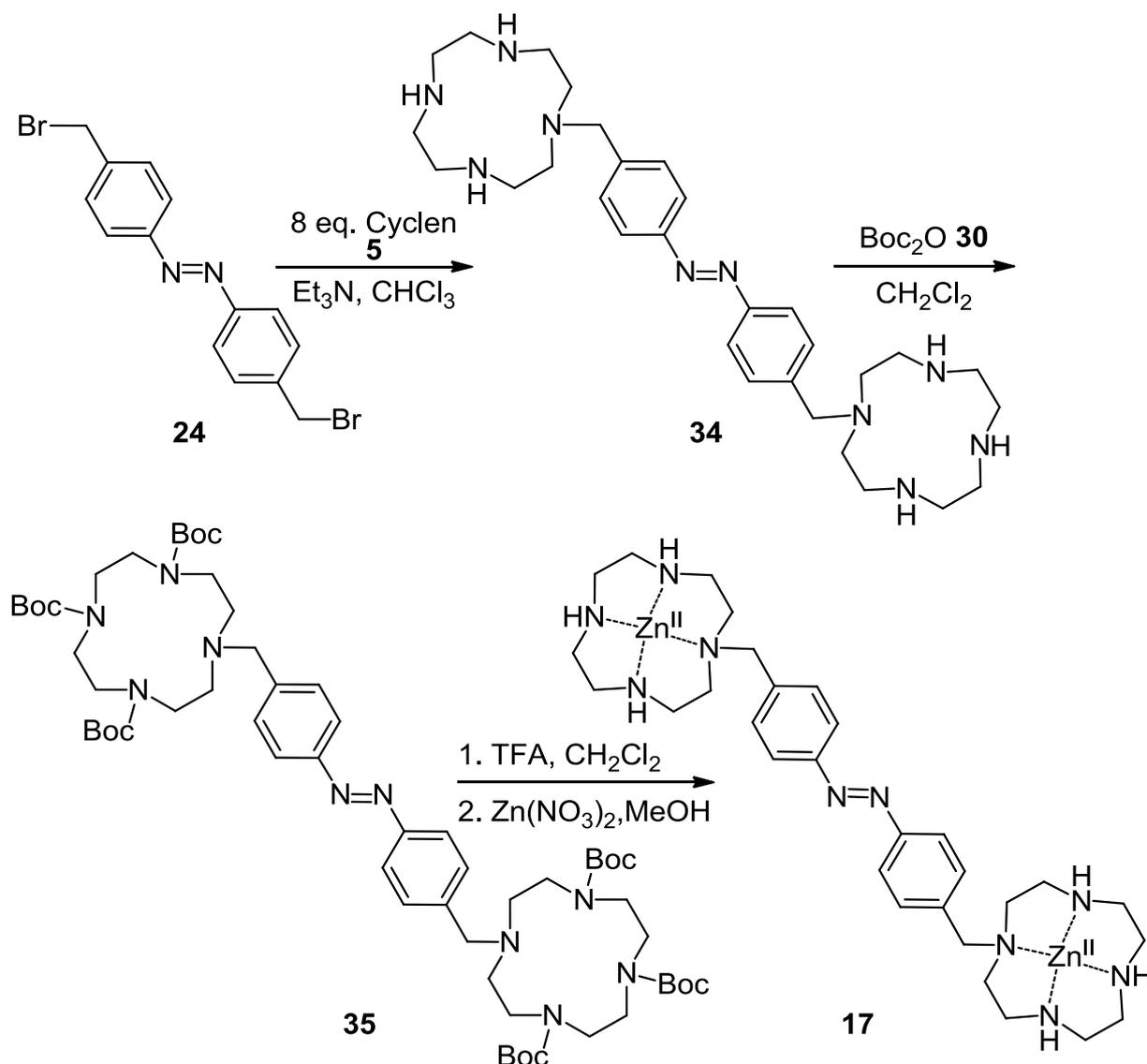


Abb. 3.6: Verwendeter Syntheseweg zur Darstellung des photoschaltbaren Rezeptors **17**.

Ein weiterer Syntheseweg zur Darstellung des Rezeptors **17** stammt von Yamana *et al.*^[55] Diese gingen von Nitrobenzylalkohol (**36**) aus, welcher reduktiv zu 4,4'-Bis(hydroxymethyl)azobenzol (**37**) gekuppelt werden kann. Anschließende Substitution mit Brom und Triphenylphosphin liefert das entsprechende 4,4'-Bis(bromomethyl)azobenzol (**24**), welches mit Cyclen (**5**) zum gewünschten Rezeptor **34** umgesetzt werden kann. Dieser Syntheseweg wurde allerdings nicht verfolgt, da der bereits oben beschriebene Weg mit sehr guten Ausbeuten durchführbar ist.

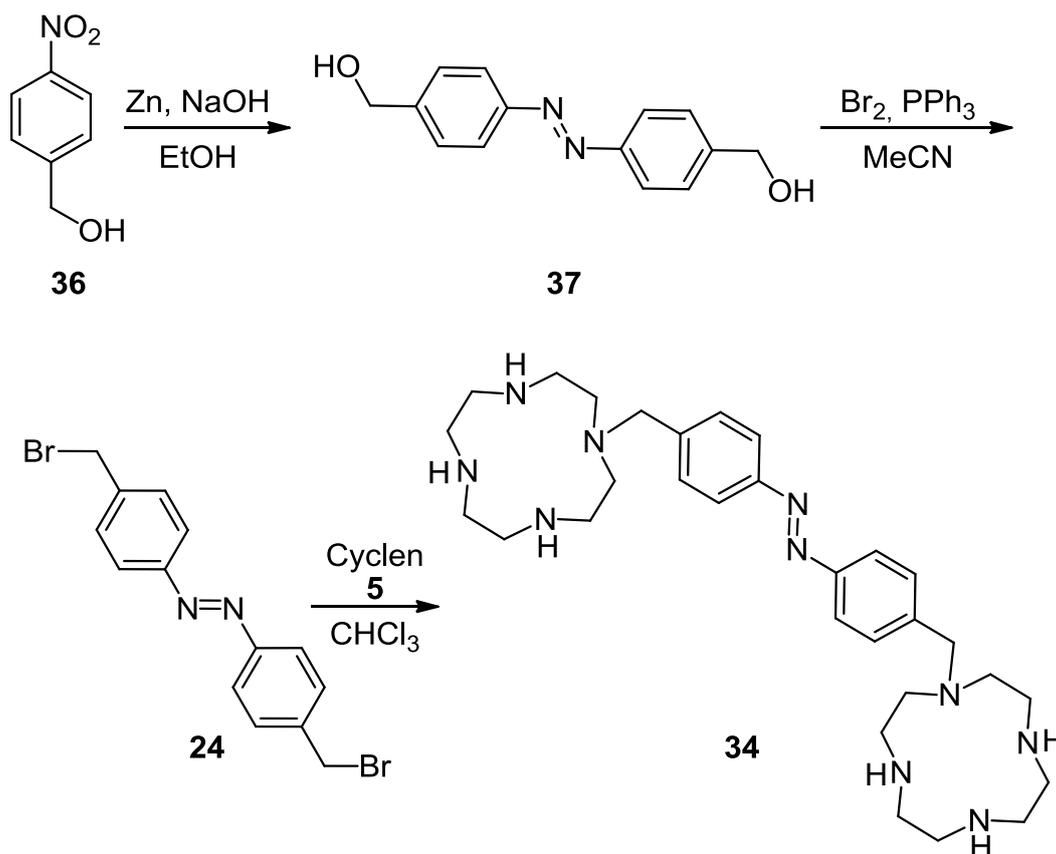


Abb. 3.7: Syntheseweg des Rezeptors **17** nach Yamana *et al.*^[55]

3.4 Synthese von Zink-Benzylcyclen (**21**) als Referenzrezeptor

Zur Darstellung des monodentaten Referenzrezeptors Zink-Benzylcyclen (**21**) wurde ein zur Synthese des photoschaltbaren Rezeptors **17** analoger Weg verfolgt. Zunächst wurde Benzylchlorid (**32**) mit vier Äquivalenten Cyclen (**5**) umgesetzt^[54] und anschließend zur leichteren Aufreinigung Boc-geschützt. Entschützung mit Trifluoressigsäure (TFA) lieferte Benzylcyclen (**33**), welches mit Zinknitrat zu dem entsprechenden Zink-Komplex **21** umgesetzt werden konnte (s. Abb. 3.8).

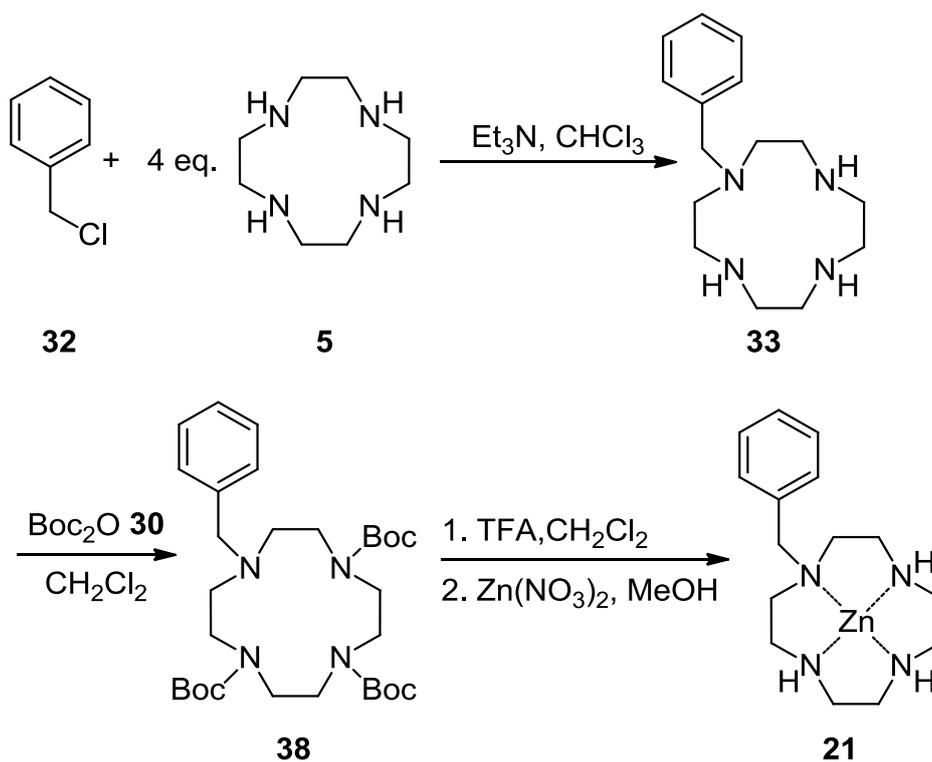


Abb. 3.8: Synthese von Zink-Benzylcyclen (21).

3.5 Synthese eines photoschaltbaren Referenzrezeptors 39

Als möglicher photoschaltbarer Referenzrezeptor mit nur einer Zink-Cyclen-Einheit wurde versucht die Azoverbindung **39** zu synthetisieren. Der Vorteil dieses Rezeptors **39** gegenüber dem Zink-Benzylcyclen (**21**) liegt darin, dass die elektronischen und sterischen Eigenschaften noch mehr denen des bidentaten photoschaltbaren Rezeptors **17** entsprechen. Damit können eventuell auftretende Unterschiede im Koordinationssverhalten der beiden Rezeptoren **17** und **39** nur noch auf die unterschiedliche Zahl der Zink-Cyclen-Einheiten (**5**) zurückgeführt werden.

Die Synthesestrategie des Rezeptors **39** wurde zunächst analog zu dem Rezeptor **17** gewählt. Als erstes sollte die Azoverbindung aufgebaut und anschließend mit Cyclen (**5**) verknüpft werden. Dazu wurde 4,4'-Dimethylazobenzol (**23**) mit einem Überschuss *N*-Bromsuccinimid (NBS) radikalisch bromiert, um gezielt nur das einfach bromierte Produkt **25** zu erhalten. Allerdings konnte trotz des Überschusses an NBS nur ein Gemisch aus einfach und mehrfach bromierten Produkten erhalten werden, so dass ein anderer Syntheseweg gesucht wurde. Es wurde versucht, die

einfach bromierte Azoverbindung **25** durch Kupplung einer Nitrosokomponente mit einem Amin in Essigsäure darzustellen.^[56,57] Zunächst sollte aus *p*-(Brommethyl)-nitrobenzol (**40**) durch Reduktion mit Zink zum Hydroxylamin und anschließende Oxidation mit Eisen(III)chlorid die entsprechende Nitrosoverbindung **41** dargestellt werden.^[58] Dabei entstand jedoch ausschließlich die gekuppelte Nitroverbindung **42**.

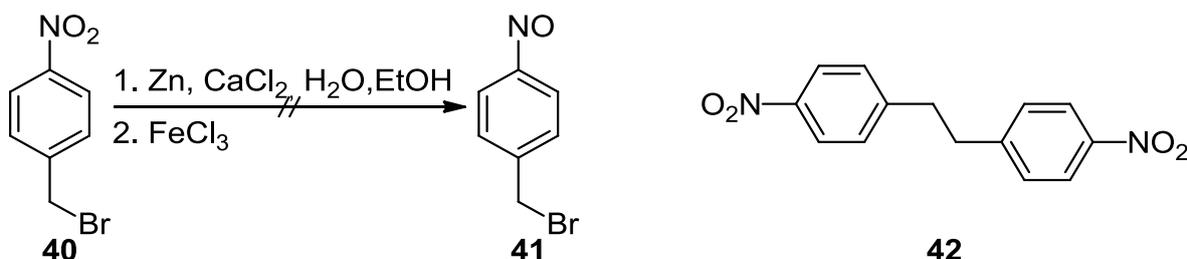


Abb. 3.9: Beabsichtigte Synthese von 4-(Brommethyl)-nitrosobenzol (**41**) und tatsächlich entstandenes Produkt **42**.

Stattdessen wurde versucht 4-Nitrosobenzylalkohol (**43**) aus der entsprechenden Nitroverbindung **36** zu erhalten.^[59] Diese Reaktion lieferte die gewünschte Nitrosoverbindung **43**, allerdings verunreinigt mit der Nitroverbindung **36**. Es wurde jedoch ohne Aufreinigung die Nitrosoverbindung **43** mit *p*-Toluidin (**22**) in Eisessig umgesetzt. Dabei konnte die gewünschte Azoverbindung **44** nicht isoliert, sondern nur die Edukte zurückgewonnen werden. Auch die Reaktion mit vertauschten Nitroso- **45** und Aminkomponenten **46** lieferte nicht die gewünschte Azoverbindung **44**. Diese Azoverbindung **44** hätte im Anschluss durch Reaktion mit Brom und Triphenylphosphin analog zu Yamana *et al.*^[55] zu der entsprechenden bromierten Verbindung **25** umgesetzt werden sollen. Anschließende Reaktion mit Cyclen (**5**) und Einbau von Zink sollte dann den Rezeptor **39** liefern.

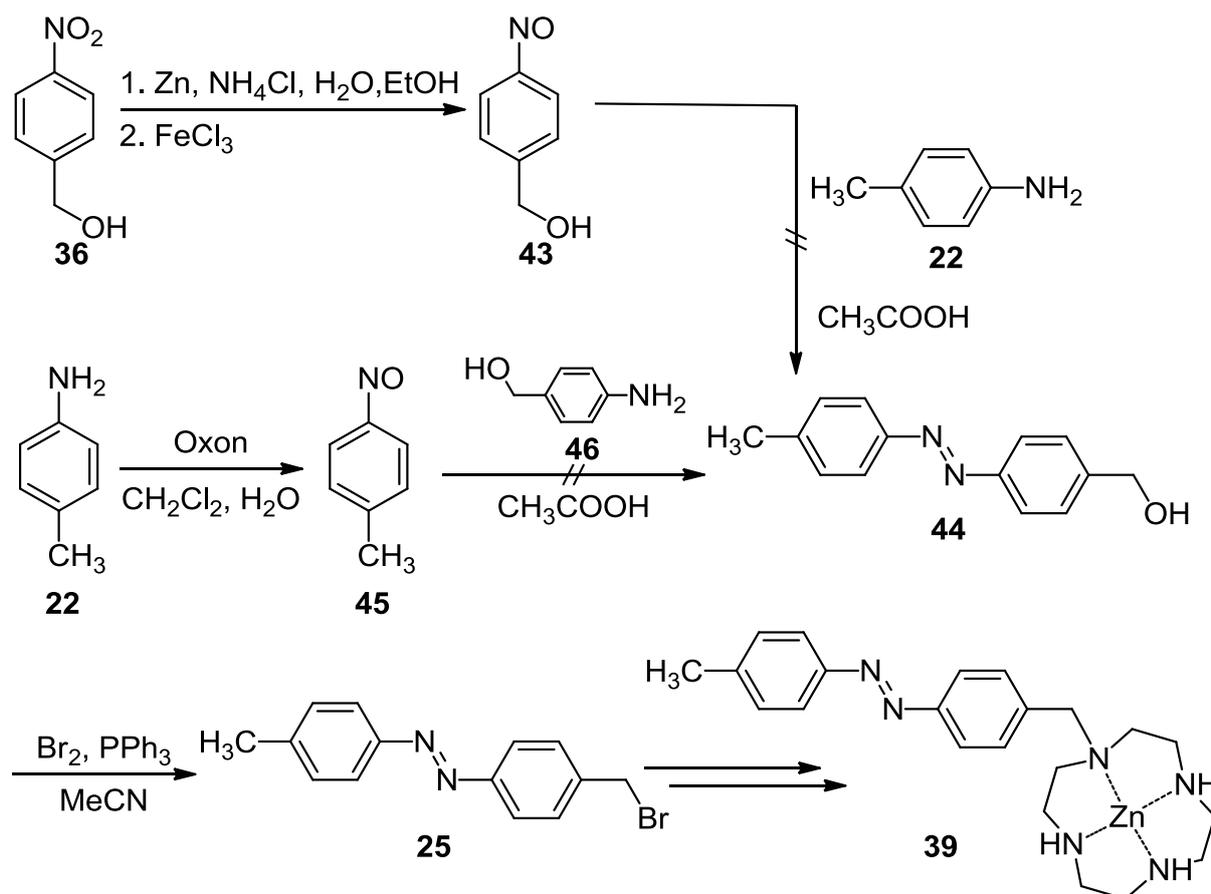


Abb. 3.10: Geplanter Syntheseweg zur Darstellung des Rezeptors **39**.

Der Aufbau der Azokomponente vor der Umsetzung mit Cyclen (**5**) konnte nicht realisiert werden. In Folge dessen wurde versucht, zunächst Cyclen (**5**) an der Benzylposition einzuführen und erst im Anschluss eine Kupplung zur Azoverbindung durchzuführen. Dazu wurde *p*-Nitrobenzylbromid (**40**) wie bereits bei der Synthese des Rezeptors **21** (Kap. 3.4) beschrieben mit einem vierfachen Überschuss Cyclen (**5**) unter starker Verdünnung umgesetzt. Anschließend wurde die Verbindung **47** ohne vorherige Aufreinigung mit Di-*tert*-butyldicarbonat (**30**) geschützt (**47 b**), um dadurch eine säulenchromatische Aufreinigung zu ermöglichen. Allerdings erwies sich diese Aufreinigung trotzdem als schwierig, so dass nur geringe Ausbeuten erhalten wurden. Reduktion mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle^[60] lieferte dann das entsprechende Amin **48**, welches mit 4-Methyl-nitrosobenzol (**45**) zur Azoverbindung **49** gekuppelt werden konnte. 4-Methyl-nitrosobenzol (**45**) konnte aus *p*-Toluidin (**22**) durch Reaktion mit Kaliumperoxomonosulfat erhalten werden.^[61] Anschließende Entschützung von **49**

und Koordination des Zinks lieferte dann den gewünschten monodentaten Rezeptor **39**.

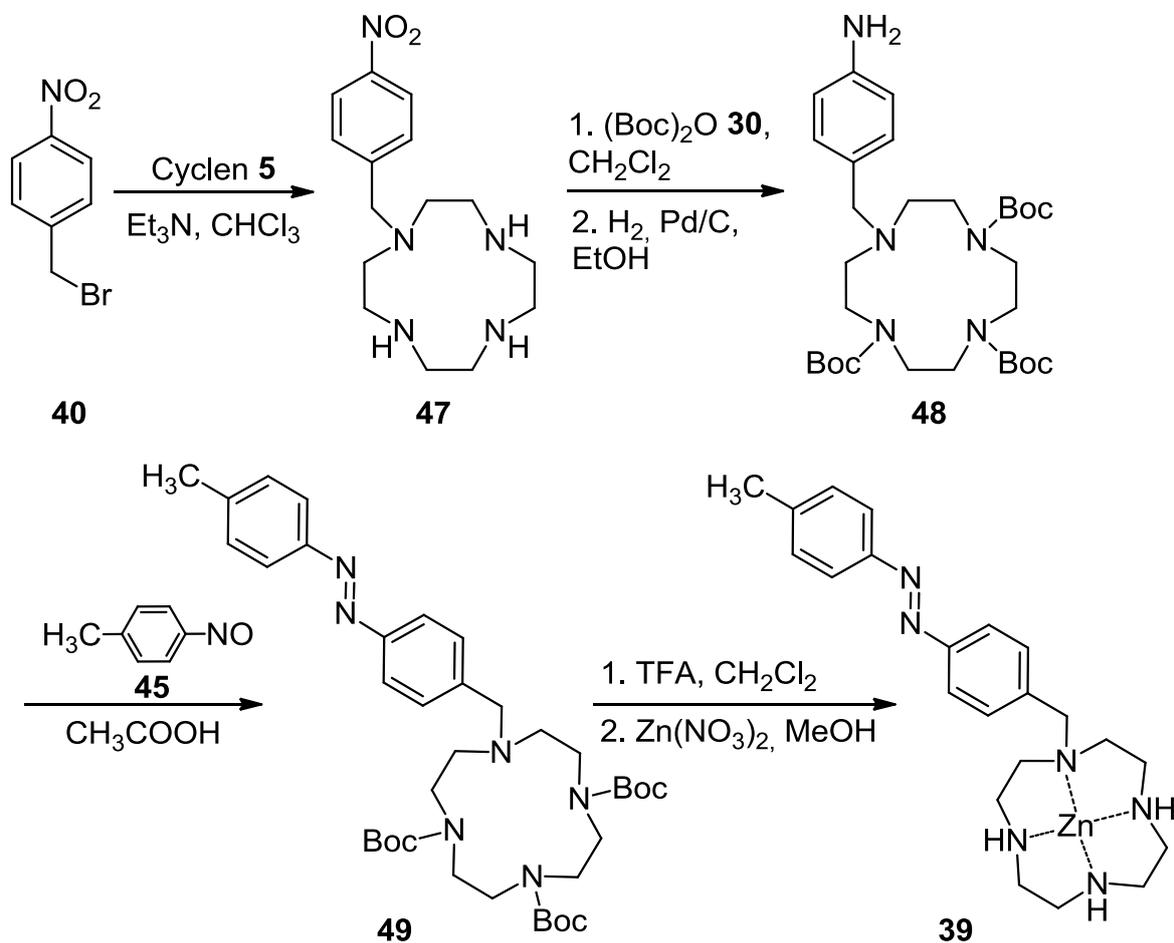


Abb. 3.11: Synthese des Referenzrezeptors **39**.

4 ^{51}V -NMR Messungen

4.1 Das Vanadat System

Vanadium ist ein Element der fünften Nebengruppe, das in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen kann.

Die fünfwertigen Vanadate sind dabei auf Grund ihrer chemischen Ähnlichkeit zu den Phosphaten und ihrer biologischen Eigenschaften ein gut untersuchtes System.

Die Vanadate bilden genau wie die Phosphate unterschiedlich hoch kondensierte Spezies, wobei lineare, cyclische und verzweigte Spezies vorkommen. In wässriger Lösung existieren neben dem Monovanadat (**15**) vor allem das Divanadat (**13**), das Tetravanadat (**50**), das Pentavanadat (**51**) und das Decavanadat (**52**). Die Konzentration der einzelnen Spezies ist dabei hauptsächlich von der Gesamtvanadiumkonzentration und vom pH-Wert abhängig. Des Weiteren haben auch die Temperatur und die Ionenstärke einen Einfluss.

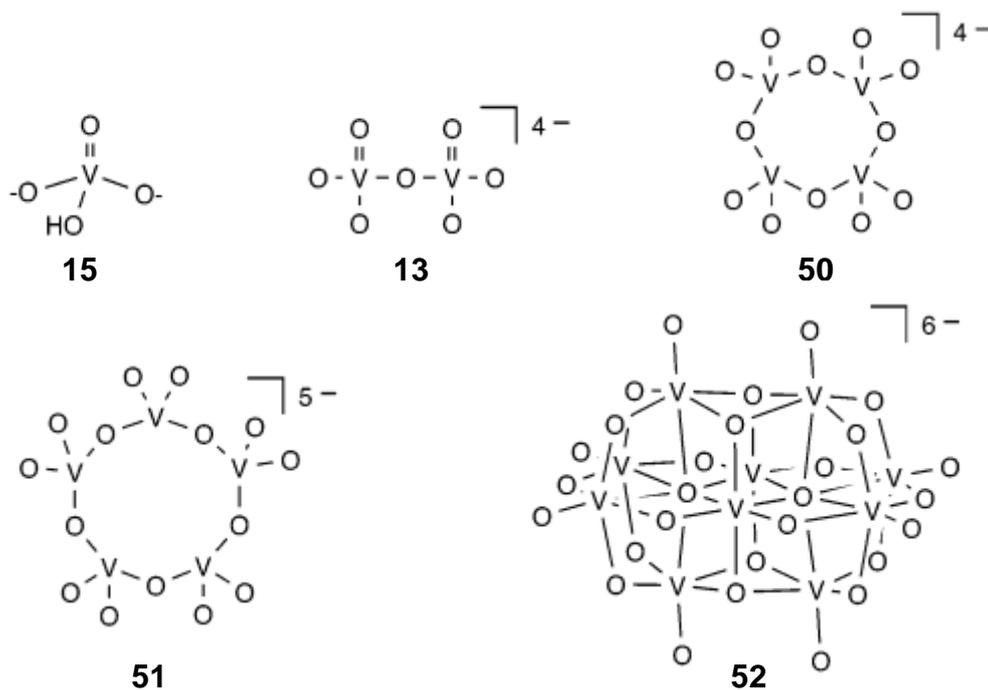


Abb. 4.1: Konstitutionsformeln der wichtigsten Vanadium(V)oxoanionen: Monovanadat (**13**), Divanadat (**15**), Tetravanadat (**50**), Pentavanadat (**51**) und Decavanadat (**52**).^[62]

Zur Bestimmung der einzelnen Vanadat-Spezies in wässriger Lösung wurden unterschiedlichste Methoden, darunter vor allem Potentiometrie und NMR-Spektroskopie, angewendet. Erste Untersuchungen zum Vanadatsystem stammen von Düllberg^[63] aus dem Jahre 1903, wobei er durch konduktometrische Messungen sowohl das Monovanadat (**15**) als auch das Divanadat (**13**) nachweisen konnte. Er stellte dabei fest, dass mit abnehmendem pH-Wert die Bildung von Oligomeren bevorzugt wird und vermutete die Entstehung eines Trivanadats. Die Existenz eines Trivanadats oder eines Tetravanadats (**50**) wurde im Folgenden in der Literatur stark diskutiert. Außerdem konnte Düllberg^[63] die Existenz von kationischen Spezies im stark sauren Milieu durch Transportmessungen nachweisen.

Rossotti und Rossotti^[64] konnten bei ihren potentiometrischen Untersuchungen im sauren pH-Bereich dieses Kation als Vanadylkation VO_2^+ identifizieren. Dieses Vanadylkation liegt im stark sauren Bereich ($\text{pH} \leq 1.3$) als einzige Spezies vor. Des Weiteren fanden sie heraus, dass bei steigendem pH-Wert (bis pH 5) das Decavanadat (**52**) in unterschiedlichen Protonierungsstufen vorliegt. Dies konnte durch Untersuchungen mittels IR-^[65] und Raman-Spektroskopie^[66] bestätigt werden.

Die potentiometrische Untersuchung des basischen pH-Bereichs durch Ingri und Brito^[67] zeigte, dass hier vor allem das einfach und zweifach protonierte Monovanadat (**15**), das einfach protonierte Divanadat (**13**) sowie das Trimer vorliegen. Allerdings ließen spätere Berechnungen eher auf ein cyclisches **50** und lineares Tetramer schließen als auf ein Trimer.^[68] Neben dem bereits erwähnten Tetramer **50** und den protonierten Decavanadaten (**52**) ist im schwach sauren pH-Bereich von ca. 3.5 bis 6 auch das Hexavanadat zu finden.^[69] In diesem pH-Bereich verlaufen die Gleichgewichtseinstellungen jedoch sehr langsam, so dass Untersuchungen hierzu bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wurden.

4.2 ⁵¹V-NMR Spektroskopie

Der ⁵¹Vanadium-Kern ist für die NMR-Spektroskopie sehr gut geeignet. Dies liegt vor allem an der hohen relativen Häufigkeit des ⁵¹Vanadium-Isotops von 99.76 %.^[24] Der ⁵¹Vanadium-Kern hat einen Kernspin von 7/2 und gehört damit zu den Quadrupol-Kernen. Er besitzt mit 4.8 fm^2 ^[70] ein vergleichsweise kleines Quadrupol-Moment. Da die Relaxationszeit T_2 durch das Quadrupol-Moment bestimmt wird, ist diese für den ⁵¹V-Kern außergewöhnlich kurz.^[71] Dies bringt einerseits den Vorteil von sehr kurzen

Messzeiten mit sich, andererseits kommt es jedoch zu einer Linienverbreiterung. Dieses Defizit wird allerdings zum Teil durch den sehr großen Bereich der chemischen Verschiebung des ^{51}V Vanadiums kompensiert.

Erste ^{51}V -NMR-Untersuchungen wurden von Howarth und Richards^[72] bereits 1965 durchgeführt. Trotz der geringen Empfindlichkeit dieser Messungen konnte die Existenz der bereits potentiometrisch nachgewiesenen Decavanadate (**52**) und des Vanadylkations im sauren pH-Bereich bestätigt werden. Außerdem konnten das Monovanadat (**15**) sowie das Divanadat (**13**) in ihren unterschiedlichen Protonierungsstufen nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde im alkalischen Medium ein weiteres Signal gefunden. Eine genaue Zuordnung, ob es sich dabei um das cyclische Tri- oder Tetravanadat (**50**) handelt, konnte allerdings auf Grund der geringen Empfindlichkeit nicht vorgenommen werden.

Anhand von Betrachtungen der Linienbreiten fanden Howarth und Richards^[72] heraus, dass die Spezies, die im basischen existieren, eine tetraedrische Umgebung aufweisen, da diese sehr schmale Signale besitzen. In einer symmetrischen elektrischen Umgebung des Vanadiumatoms ist die Quadrupol-Kopplungskonstante klein und deshalb auf Grund der geringeren Quadrupol-Relaxation die Linienbreite geringer.

Das im sauren pH-Bereich vorliegende Decavanadat (**52**) weist drei Signale auf, von denen zwei relativ hohe Linienbreiten besitzen. Deshalb sollten diese Vanadiumatome eher unsymmetrisch koordiniert sein. Die hohe Linienbreite des Signals des Vanadylkations deutet ebenfalls auf eine unsymmetrische Umgebung des Vanadiumatoms hin und somit auf eine gewinkelte Struktur.

Des Weiteren konnten Howarth und Richards^[72] in diesen ersten NMR-Untersuchungen feststellen, dass eine Erhöhung des Protonierungsgrades zu einer Hochfeldverschiebung der Signale führt.

O'Donnel und Pope^[73] konnten die Ergebnisse der ersten ^{51}V -NMR Messungen bestätigen. Allerdings konnten auch sie keine genaue Aussage darüber machen, ob ein Trimer oder Tetramer **50** vorliegt, favorisierten jedoch die Existenz des Tetravanadats (**50**). Außerdem fanden sie ein neues Signal bei -582 ppm, welches sie einem linearen Tetravanadat zuordneten. Ein solches lineares Tetravanadat sollte jedoch zwei unterschiedliche Signale für die äußeren und inneren Vanadiumatome aufweisen. Habayeb und Hileman^[74] ordneten das Signal bei -582 ppm deshalb einem Hexamer $\text{V}_6\text{O}_{17}^{4-}$ zu.

In neueren Untersuchungen von Heath und Howarth^[75] wurde neben dem Monovanadat (**15**) und Divanadat (**13**) die dritte Hauptspezies im neutralen bis basischen Bereich endgültig dem cyclischen Tetravanadat (**50**) zugeordnet. Des Weiteren fanden sie auch ein cyclisches Pentavanadat (**51**) und lineares Tri- und Tetravanadat. Beweise für die Existenz eines cyclischen Trivanadats konnten sie jedoch nicht finden.

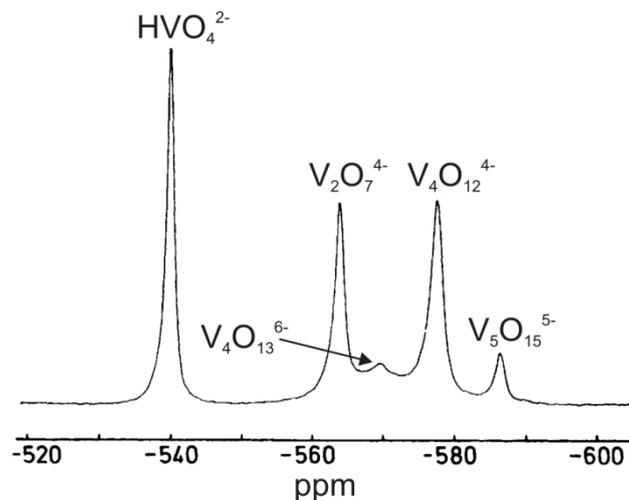
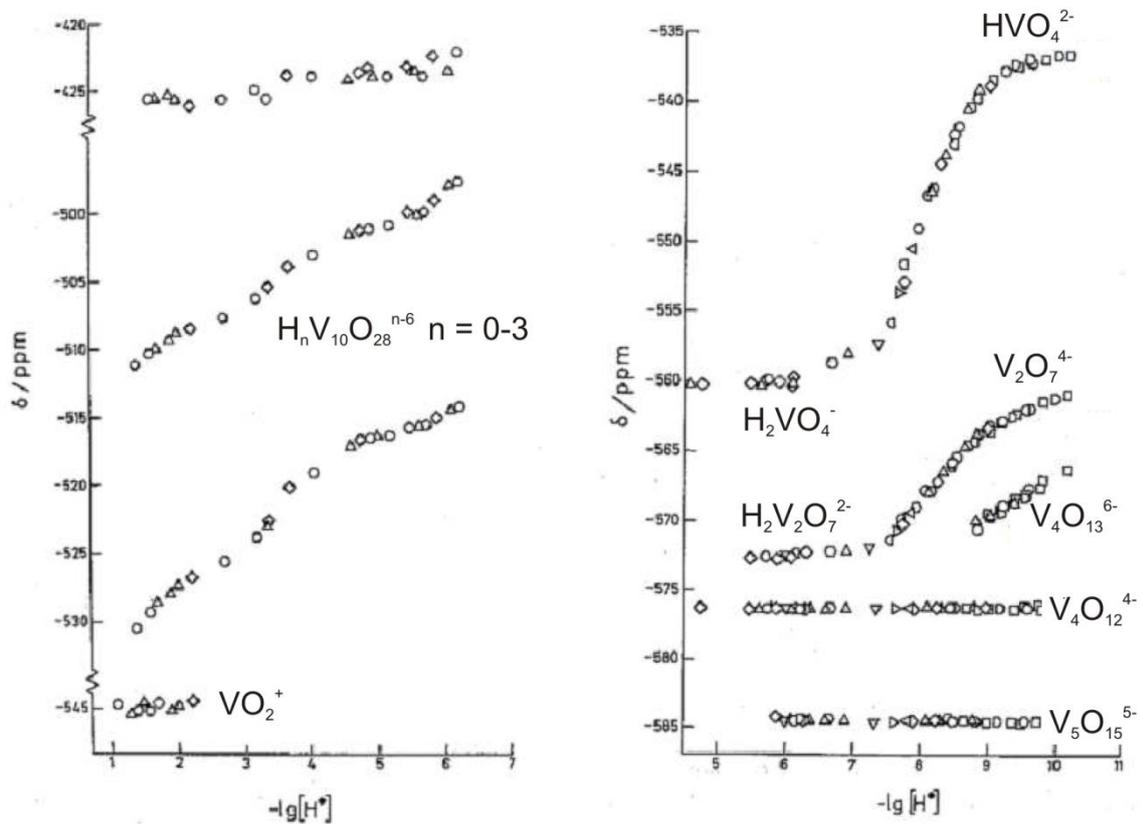


Abb. 4.2: ^{51}V -NMR einer Lösung mit einer 0.01 M Gesamtvanadiumkonzentration bei pH 8.28.^[75]

Pettersson *et al.*^[76,77] kombinierten ^{51}V -NMR-Messungen mit potentiometrischen Untersuchungen über den gesamten pH-Bereich und bei unterschiedlichen Gesamtkonzentrationen. Sie waren dadurch in der Lage genaue Aussagen über die Zusammensetzung wässriger Vanadatlösungen zu machen. Tab. 4.1 und Abb. 4.3 zeigen die chemische Verschiebung der einzelnen Vanadatspezies. Die Signale des Mono- (**15**), des Di- (**13**) und des Decavanadats (**52**) werden mit sinkendem pH-Wert und damit einhergehender Protonierung zu Hochfeld verschoben. Die Signale des cyclischen Tetravanadats (**50**) und Pentavanadats (**51**) hingegen sind unabhängig vom pH-Wert, da sie nicht protoniert werden.

Tab. 4.1: Chemische Verschiebung der einzelnen Vanadatspezies.^[77]

| Spezies | δ [ppm] | Spezies | δ [ppm] |
|--|---------------------------|---|------------------|
| VO_4^{3-} | - | $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ | -576.4 |
| HVO_4^{2-} | -537 | $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$ | -584.5 |
| H_2VO_4^- | -560 | $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ | -422, -496, -513 |
| $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ | -560 | $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ | -424, -500, -516 |
| $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ | -562 | $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ | -425, -506, -524 |
| $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ | -573 | $\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$ | -427, -515, -534 |
| $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$ | ≈ -566 bis -574 | VO_2^+ | -545 |

**Abb. 4.3:** Chemische Verschiebung der Vanadatspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert.^[77]

4.3 Auswahl von Puffern

Sowohl für die ^{51}V -NMR als auch für die ^{31}P -NMR Messungen wurden Puffersubstanzen benötigt, um den pH-Wert während der Titrationsen möglichst konstant zu halten. Dies ist vor allem für die ^{51}V -NMR Messungen von großer Bedeutung, da das Vanadatgleichgewicht, wie schon in Abschnitt 4.1 erwähnt, sehr stark vom pH-Wert der Lösung abhängt und schon eine kleine Änderung zu einer Protonierung bzw. Deprotonierung des Mono- (**15**) oder des Divanadats (**13**) führen kann.

Da die kleineren Vanadate hauptsächlich im basischen und neutralen pH-Bereich vorliegen, wurde nach Puffersubstanzen mit pK_S -Werten in diesem Bereich gesucht. Diese Puffer müssen neben den gewünschten pK_S -Werten allerdings noch weiteren Anforderungen gerecht werden. Zum einen darf es sich um keine Phosphat-Puffer handeln, da diese natürlich ebenso wie die Vanadate zur Komplexbildung mit den Rezeptoren befähigt sind und somit in Konkurrenz mit der gewünschten Reaktion stehen würden. Leider beruhen viele der handelsüblichen Puffersysteme jedoch auf den Phosphaten.

Des Weiteren dürfen die gewählten Puffersubstanzen auch nicht in Konkurrenz mit den Rezeptoren stehen und ihrerseits ebenfalls zur Komplexbildung der Vanadate bzw. Phosphate befähigt sein. Singh *et al.*^[78] schlugen 1966 neue Puffersubstanzen für biochemische Zwecke vor, unter anderem 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-propansulfonsäure HEPES (**53**). Dieses kann mit einem pK_S -Wert von 7.55^[78] bei 20°C im neutralen bis schwach basischen Bereich eingesetzt werden. Außerdem waren die Metall-Puffer-Bindungskonstanten von Magnesium-, Calcium-, Mangan- und Kupferionen so gering, dass man davon ausgehen kann, dass keine Komplexbildung von Metallen stattfindet.^[78] Crans *et al.*^[79] konnten mit Hilfe der ^{51}V -NMR Spektroskopie und einem Phosphatase-Enzymassay zeigen, dass HEPES (**53**) keinerlei Interaktion mit Monovanadat (**15**) aufweist. Somit stellt HEPES (**53**) einen idealen Puffer für die ^{51}V -NMR Titrationsen dar. Gleiches gilt auch für den chemisch sehr ähnlichen Puffer 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-propansulfonsäure EPPS (**54**).^[79]

Außerdem konnten Crans *et al.*^[79,80] herausfinden, dass viele der in der Biochemie häufig verwendeten Puffer zu starker Komplexbildung von Vanadat fähig sind. Vor allem die auf Ethanolaminderivaten basierenden Puffer, die zur Chelatisierung des

Vanadats fähig sind, sollten deshalb nicht verwendet werden. Dies sind zum Beispiel Diethanolamin DEA oder Tris(hydroxymethyl)aminomethan TRIS.

Auf Grund dieser Kenntnisse wurden deshalb neben HEPES (**53**) und EPPS (**54**) die beiden Sulfonsäuren 2-(Cyclohexylamino)-1-ethansulfonsäure CHES (**55**) und 3-(Cyclohexylamino)-1-propansulfonsäure CAPS (**56**) für die Titrationsen verwendet. Diese vier Puffer sowie ihre pK_S -Werte^[81] sind in Abb. 4.4 gezeigt. Sie decken zum einen den gewünschten pH-Bereich von pH 7 bis pH 11 ab und sind zum anderen nicht in der Lage die Vanadate bzw. Phosphate zu komplexieren.

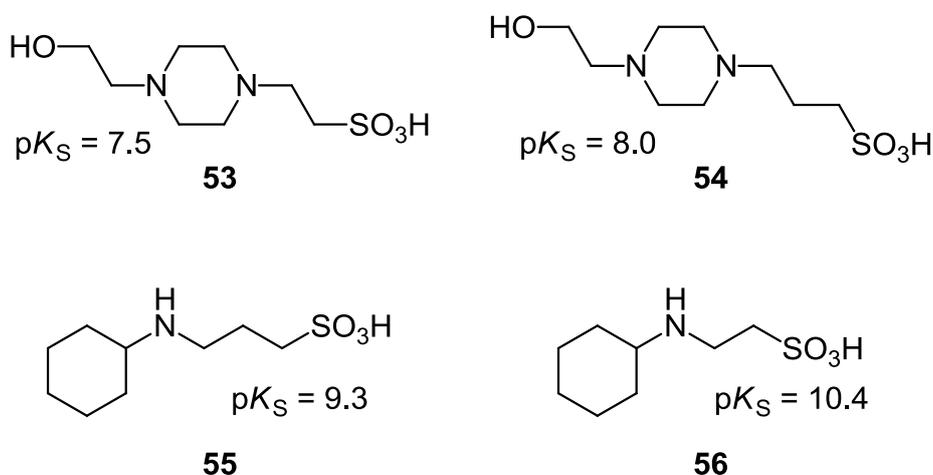


Abb. 4.4: Für die Titrationsen ausgewählte Puffer: 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-propansulfonsäure HEPES (**53**), 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-propansulfonsäure EPPS (**54**), 2-(Cyclohexylamino)-1-ethansulfonsäure CHES (**55**) und 3-(Cyclohexylamino)-1-propansulfonsäure CAPS (**56**).

4.4 ^{51}V -NMR Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor 17

4.4.1 Titration bei pH 7.5

Nachdem für die Messungen geeignete Puffersubstanzen gefunden wurden, konnten Titrationsreihen bei den pH-Werten von ca. 7.5, 8.5, 9.5 und 10.5 durchgeführt werden. Diese Titrationsreihen wurden zunächst für das *trans*-Isomer von **17** vorgenommen. Für die Titrationsen wurden als erstes Stammlösungen des Puffers HEPES **53**, des Natriumvanadats und der Verbindung **17** angesetzt und in verschiedenen NMR-Röhrchen direkt gemischt, so dass sichergestellt werden

konnte, dass sich die Gesamtkonzentration an Vanadium während der Titration nicht veränderte.

Abb. 4.5 zeigt die Spektren der Titration des *trans*-Rezeptors **17** bei einem pH von ca. 7.5. In der reinen Vanadatlösung sind hier deutlich die Signale des Mono- (**15**), des Di- (**13**) und des Tetravanadats (**50**) zu erkennen. Dabei ist das Monovanadat (**15**) bei –557 ppm die Hauptspezies, während das Di- (**13**) (–571 ppm) und das Tetravanadat (**50**) (–576 ppm) in deutlich geringeren Konzentrationen vorkommt. Bei Zugabe von *trans*-Rezeptor **17** wird das Monovanadatsignal jedoch sehr schnell breit und ist schon nach Zugabe von 0.5 Äquivalenten nicht mehr vorhanden. Auch die Signale des Di- (**13**) und Tetravanadats (**50**) verschwinden sehr schnell. Bereits nach Zugabe von 0.2 Äquivalenten sind beide Signale nicht mehr zu erkennen. Allerdings entsteht bereits bei 0.3 Äquivalenten ein neues Signal. Dieses hat mit ca. –580 ppm einen geringen Hochfeldshift gegenüber dem freien Tetravanadat (**50**).

Dieses neue Signal im Bereich des Tetravanadats (**50**) kann wahrscheinlich einer Tetravanadat-*trans*-Rezeptor Spezies zugeordnet werden. Die Vanadate sind sowohl zur Koordination an das Zink des Rezeptors **17** als auch zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu einem der Protonen an den Stickstoffen des Cyclen-Rings befähigt. Die Koordination an das Zink des Rezeptors **17** führt dabei zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals im ⁵¹V-NMR-Spektrum.^[82] Andererseits führt die Protonierung eines Sauerstoffs des entsprechenden Vanadats zu einer Hochfeldverschiebung.^[77] Auf Grund der entgegengesetzten Verschiebung durch Koordination an Zink und Protonierung kommt es bei einer Komplexierung an den Rezeptor **17** zu keiner oder nur einer geringen Verschiebung im ⁵¹V-NMR Spektrum.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass das ab 0.3 Äquivalenten an zugegebenem Rezeptor **17** neu entstehende Signal einem Tetravanadat (**50**) zugeordnet werden kann. Dabei muss man die beiden möglichen Komplexstöchiometrien voneinander unterscheiden. Zum einen könnte ein Komplex mit einem Rezeptor **17** zu Tetravanadat (**50**) Verhältnis von 1:1 gebildet werden. Dieser tritt sicherlich eher bei kleineren Rezeptorkonzentrationen auf, da hier noch genug Vanadium zur Verfügung steht. Bei höheren Konzentrationen des Rezeptors **17** steht für die Ausbildung des 1:1-Komplexes jedoch nicht mehr genug Vanadium zur Verfügung, so dass die Bildung eines 2:1-Komplexes (*trans*-**17**: **50**)

favorisiert wird. Berechnungen, die zu den ^{51}V -NMR Titrations durchgeföhrt wurden, stützen die Annahme, dass tatsächlich ein solcher 2:1 Komplex ausgebildet wird.^[82]

Diese Berechnungen werden ausführlich im Kap. 4.4.3 diskutiert.

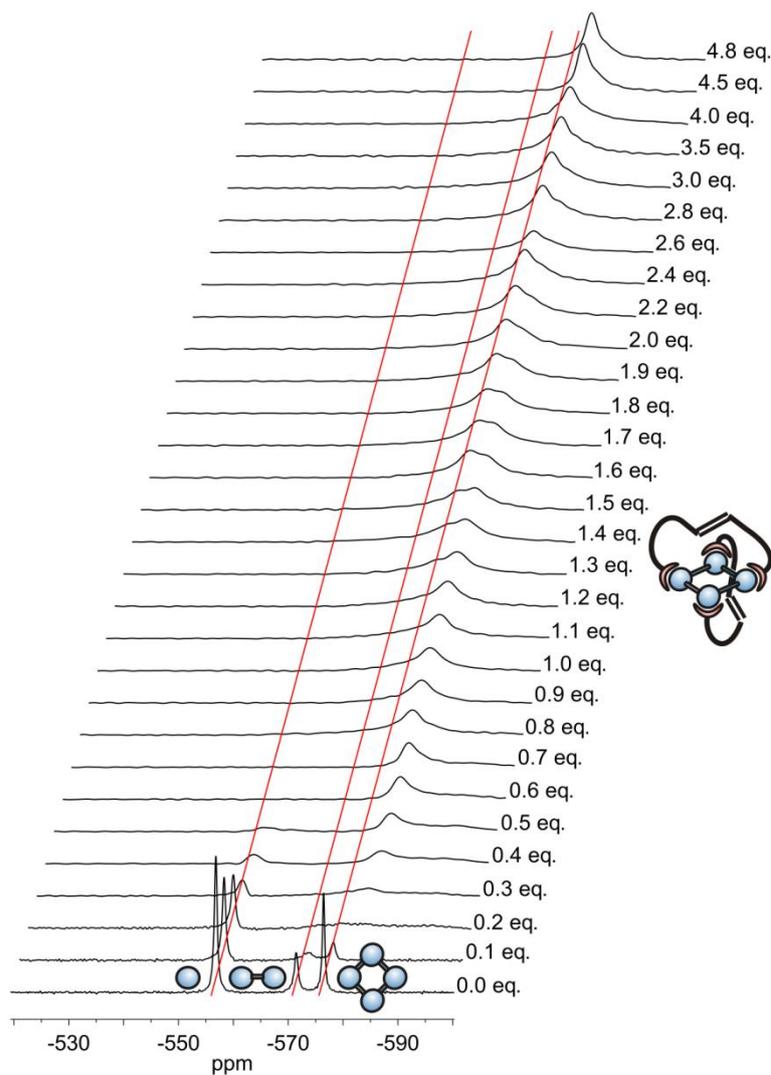


Abb. 4.5: ^{51}V -NMR Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 7.5 ($[\mathbf{17}] = 0.00$ bis 7.20 mM (0.0 bis 4.8 eq.), $[\text{HEPES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

4.4.2 Titration bei pH 8.5

Die Titration des *trans*-Isomers von **17** bei pH 8.5 ist in Abb. 4.6 zu sehen. Sie zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Titration bei pH 7.5. Auch hier sind in der reinen Vanadat-Lösung das Mono- (**15**), Di- (**13**) und Tetravanadat (**50**) vorhanden. Allerdings sind die Anteile an Di- (**13**) und Tetravanadat (**50**) hier deutlich geringer als bei einem pH-Wert von 7.5, so dass der Hauptteil des Vanadiums als Monovanadat (**15**) vorliegt. Dies liegt daran, dass die höheren Oligomere vor allem im sauren und schwach neutralen pH-Bereich vorliegen, während das Monovanadat (**15**) im basischen Bereich vorherrscht.^[77] Des Weiteren sind die Signale des Mono- (**15**) und Divanadats (**13**), verursacht durch den steigenden pH-Wert und damit wachsender Deprotonierung^[75] im Vergleich zu denen bei pH 7.5 zu Tieffeld verschoben (Mono **15**: -545 ppm, Di **13**: -568 ppm). Die Lage des Tetravanadatsignals wird durch den pH-Anstieg wie erwartet nicht beeinflusst (-576 ppm).

Wie auch schon bei der Titration bei pH 7.5 werden die Signale aller drei Spezies zunächst sehr breit und sind schon nach Zugabe von wenigen Äquivalenten des Rezeptors **17** nicht mehr sichtbar. Schon nach 0.3 Äquivalenten entsteht auch bei dieser Titration ein neues Signal, welches leicht hochfeldverschoben zum Signal des freien Tetravanadats (**50**) ist. Ab ca. 1.2 Äquivalenten zugegebenem Rezeptor **17** tritt ein neues Signal auf. Dieses liegt zunächst im Bereich des freien Divanadats (**13**), wird aber bei weiterer Zugabe von **17** immer weiter Hochfeld verschoben, so dass es bei 5.0 Äquivalenten eher im Bereich des Tetravanadats (**50**) liegt.

Auch hier kann das zunächst entstehende Signal einem Tetravanadat-Rezeptor-Komplex zugeordnet werden. Das Signal im Bereich des Divanadats (**13**) entspricht einem Komplex mit dem Divanadat (**15**). Die Entstehung dieses Divanadatkomplexes kann damit erklärt werden, dass bei Vorhandensein eines großen Überschusses von Rezeptor **17** nicht mehr genug Vanadium zur Ausbildung von Tetravanadat-Komplexen vorhanden ist und dadurch ein Divanadat-Komplex bevorzugt wird.

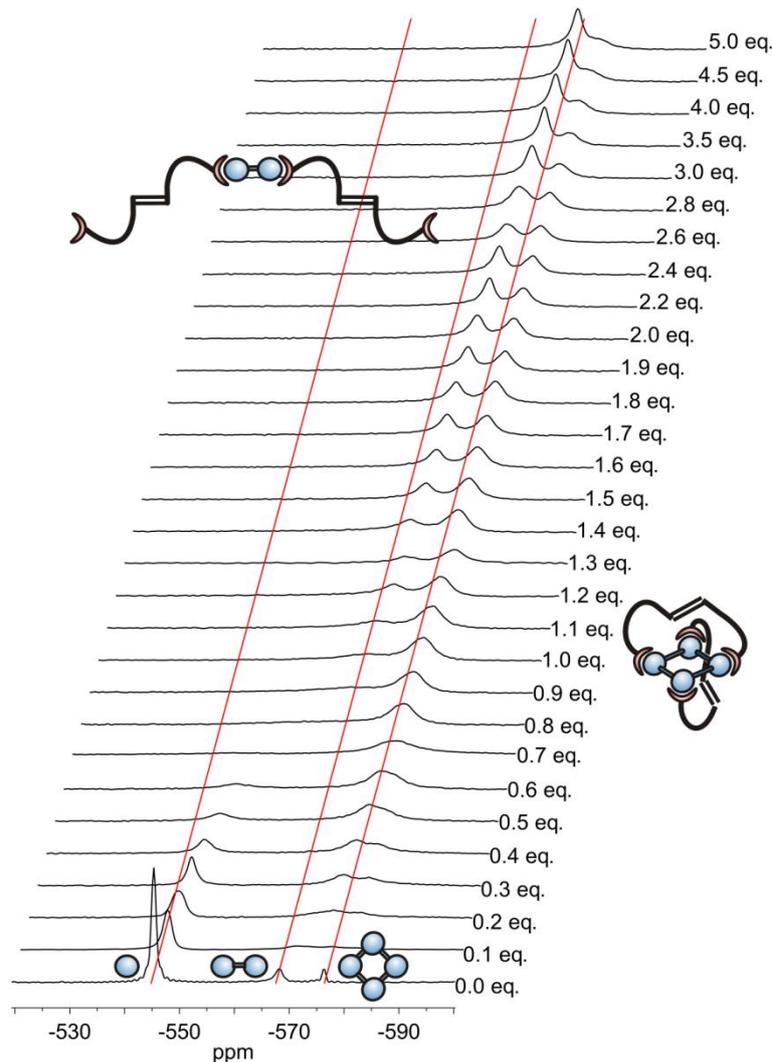


Abb. 4.6: ^{51}V -NMR Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 8.5 ($[\mathbf{17}] = 0.00$ bis 7.50 mM (0.0 bis 5.0 eq.)), $[\text{EPPS}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

4.4.3 Titration bei pH 9.5

Bei einem pH-Wert von 9.5 ist in der reinen Vanadat-Lösung hauptsächlich Monovanadat (**15**) vorhanden. Lediglich ein kleines Signal bei -564 ppm deutet auf die Existenz geringer Mengen Divanadat (**13**) hin. Ähnlich wie schon bei den zuvor besprochenen Titrations bei pH 7.5 und 8.5 verschwindet das Signal des Monovanadats (**15**) sehr schnell im Verlauf der Titration mit dem *trans*-Rezeptor **17** und ein breites Signal im Bereich des Tetravanadats (**50**) entsteht. Bei vermehrter

Zugabe des *trans*-Rezeptors **17** (ab 1.1 eq.) tritt ein zweites Signal im Bereich des Divanadats (**13**) auf. Dieses wird bei weiterer Zugabe von **17** zum Hauptsignal.

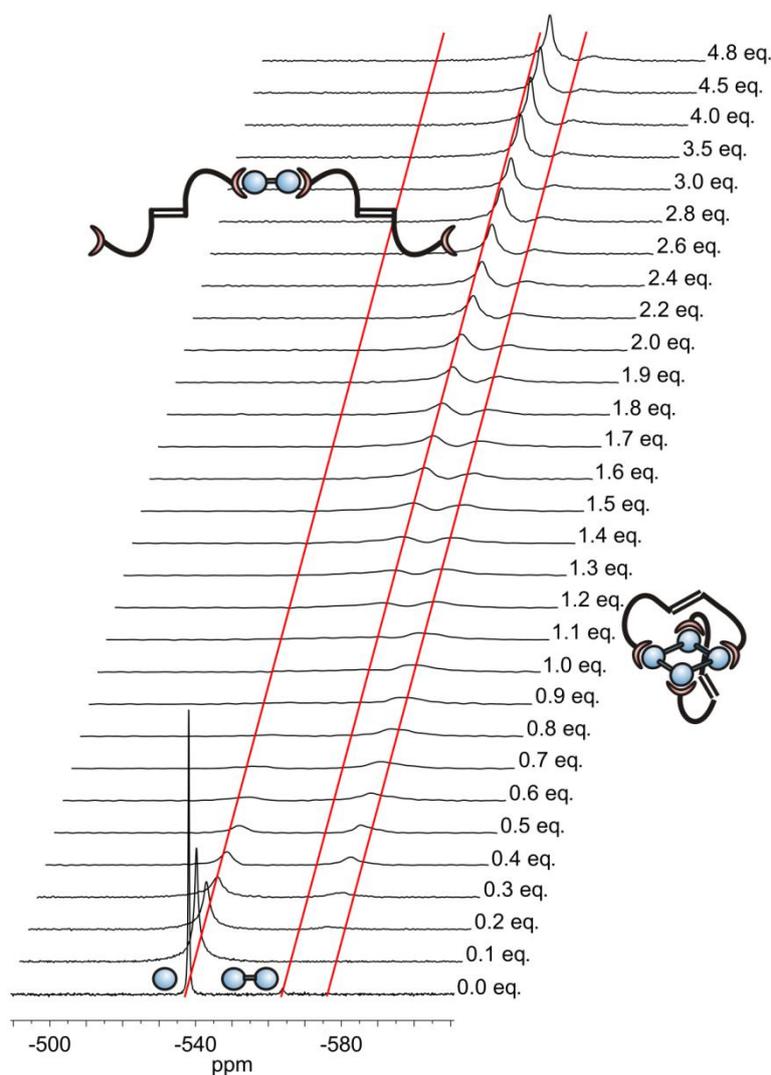


Abb. 4.7: ^{51}V -NMR Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 9.5 ($[\mathbf{17}] = 0.00$ bis 7.20 mM (0.0 bis 4.8 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

Um die Komplexstöchiometrie und die Stabilität der während der Titration auftretenden Hauptspezies zu identifizieren, wurden von Hanno Sell^[82] Rechnungen durchgeführt. Dazu wurden alle Vanadatspezies, deren Existenz im wässrigen Medium bekannt ist, sowie die dazugehörigen möglichen Komplexspezies mit dem *trans*-Rezeptor **17** zur Aufstellung eines Komplexbildungsmodells benutzt. Dieses

Modell wurde dann an die experimentellen Daten der ^{51}V -NMR Messungen angepasst. Zunächst wurden dazu die Integrale der Signale bestimmt. Die anschließende mathematische Analyse der Integrale wurde mit dem Programm LAKE^[83] und Excel^[84] durchgeführt.

Mit Hilfe dieser Methode wurden die in Tab. 4.2 angegebenen Komplexe als die während der Titration vorliegenden Hauptspezies identifiziert. Den Berechnungen zufolge ist der *trans*-Rezeptor **17** in der Lage sowohl einen Komplex mit dem Divanadat (**13**), als auch mit dem Tetravanadat (**50**) auszubilden. Dabei sind bei beiden Spezies zwei Rezeptormoleküle **17** an der Komplexbildung beteiligt, so dass ein *trans*-Rezeptor **17** zu Vanadium Verhältnis von 1:1 für den Divanadatkomplex bzw. von 1:2 für den Tetravanadatkomplex vorliegt. Für diese Stöchiometrie des Tetravanadatkomplexes sind mehrere Anordnungen der Rezeptoren **17** mit Tetravanadat (**50**) denkbar. So kann zum einen das Tetravanadat (**50**) von zwei Rezeptoren **17** mit jeweils beiden Zink-Cyclen-Einheiten (**5**) koordiniert werden, wodurch es tennisballartig umschlossen wird (s. Abb. 4.8 links). Zum anderen wäre aber auch eine Ausbildung eines Koordinationspolymers denkbar, bei dem das Tetravanadat (**50**) von vier Rezeptoren **17** über nur eine Zink-Cyclen-Einheit (**5**) koordiniert wird (s. Abb. 4.8 rechts). Über die zweite Zink-Cyclen-Einheit (**5**) können die Rezeptoren **17** an ein zweites Tetravanadat (**50**) binden. Beide Komplexe hätten eine 2:1 Stöchiometrie (**17**:**50**). In allen Abbildungen wird jedoch zur Vereinfachung nur der tennisballartige Komplex gezeigt.

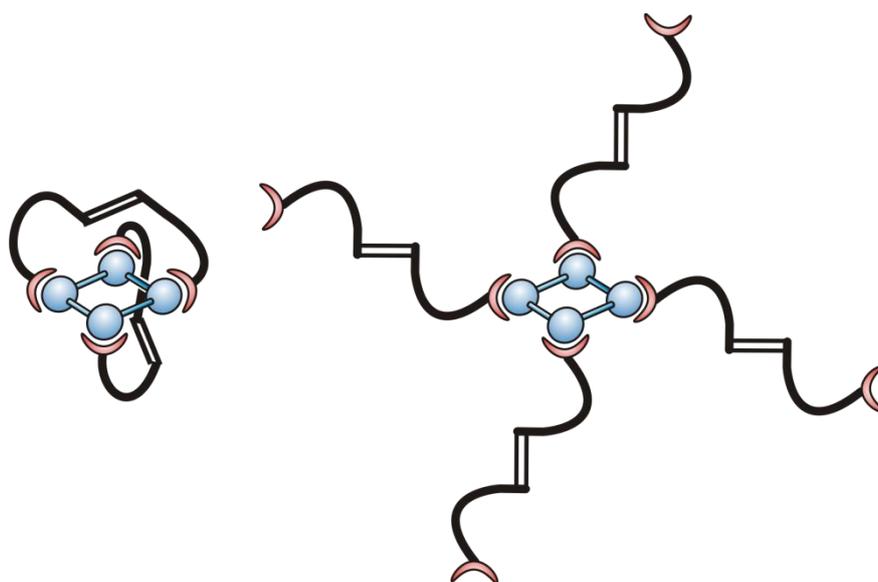
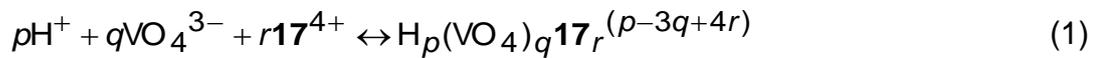


Abb. 4.8: Mögliche Tetravanadat-Komplexe mit einer 2:1 Stöchiometrie.

Wenn die Komplexspezies aus den drei Komponenten H⁺, VO₄³⁻ und **17**⁴⁺ aufgebaut wird, so gilt im Gleichgewicht die folgende Gleichung:



Damit können die in Tab. 4.2 wiedergegebenen Bildungskonstanten β mit Hilfe der Konzentrationen von H⁺, VO₄³⁻ und **17**⁴⁺ wie folgt bestimmt werden:

$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{H}_p(\text{VO}_4)_q\mathbf{17}_r^{(p-3q+4r)}]}{[\text{H}^+]^p [\text{VO}_4^{3-}]^q [\mathbf{17}^{4+}]^r} \quad (2)$$

Die Bildungskonstanten β sind für den Divanadatkomplex geringer als für den Tetravanadatkomplex, was auf eine höhere Stabilität des Tetravanadatkomplexes hindeutet. Aus der Bildungskonstante β konnte für den Divanadatkomplex eine kumulative Assoziationskonstante von 10^{14.7} M⁻² bestimmt werden. Der pK_S-Wert des komplexierten Divanadats (**13**) beträgt 9.5. Für den Tetravanadatkomplex konnte eine genaue Bestimmung der Assoziationskonstante nicht vorgenommen werden, da das Signal mit dem Signal einer in sehr geringen Mengen vorkommenden Spezies (Weniger als 10 % des Gesamtvanadiums sind in dieser Spezies gebunden.) überlappte. Diese Spezies verursacht eine Schulter bei ca. -578 ppm im ⁵¹V-NMR Spektrum.

Tab. 4.2: Stöchiometrische Formeln und Bildungskonstanten β der Hauptkomplexspezies des *trans*-Rezeptor **17** und Vanadat-Systems.

| <i>p, q, r</i> | Stöchiometrische Formel | lg β_{pqr} (3 σ) |
|----------------|--|--------------------------------|
| 0, 2, 2 | V ₂ O ₇ 17 ₂ (OH) ₂ ²⁻ | 23.8 (0.6) |
| 1, 2, 2 | HV ₂ O ₇ 17 ₂ (OH) ₂ ⁻ | 33.4 (0.5) |
| 8, 4, 2 | V ₄ O ₁₂ 17 ₂ ⁴⁺ | 114.2 (0.7) |

Wie aus Abb. 4.9 ersichtlich ist, hat der Tetravanadatkomplex sein Konzentrationsmaximum bei einer Rezeptorzugabe von 0.6 Äquivalenten. An diesem Punkt liegen ca. 60 % des Gesamtvanadiums als Tetravanadatkomplex vor. Bereits nach Zugabe von ca. 0.3 Äquivalenten Rezeptor **17** ist der Tetravanadatkomplex die Hauptspezies, während bei noch kleinerer Rezeptorkonzentration das Vanadium vor allem als ungebundenes Monovanadat (**15**) vorliegt. Erst ab 1.5 Äquivalenten zugegebenem Rezeptor **17** wird der Divanadatkomplex zur Hauptspezies. Der Anteil des Signals des Divanadatkomplexes am Gesamtintegral und dementsprechend auch der Anteil des Vanadiums, das in dieser Spezies gebunden ist, wird immer größer. Nach Zugabe von 5.0 Äquivalenten *trans*-**17** macht der Anteil des Divanadatkomplex-Signals ca. 80 % des Gesamtintegrals aus.

Die Abb. 4.10 zeigt die gemessenen und berechneten Integralanteile von Mono- (**15**), Di- (**13**) und Tetravanadat (**50**) am Gesamtintegral. Dabei wurde auf Grund der ähnlichen Verschiebung der komplexierten bzw. freien Vanadatspezies nicht zwischen diesen unterschieden. Wie aus Abb. 4.10 ersichtlich, stimmen die an die gemessenen Integrale gefitteten Integrale recht gut überein. Abweichungen der berechneten Integrale können durch mögliche Ungenauigkeiten bei der Probenvorbereitung und Integralbestimmung erklärt werden.

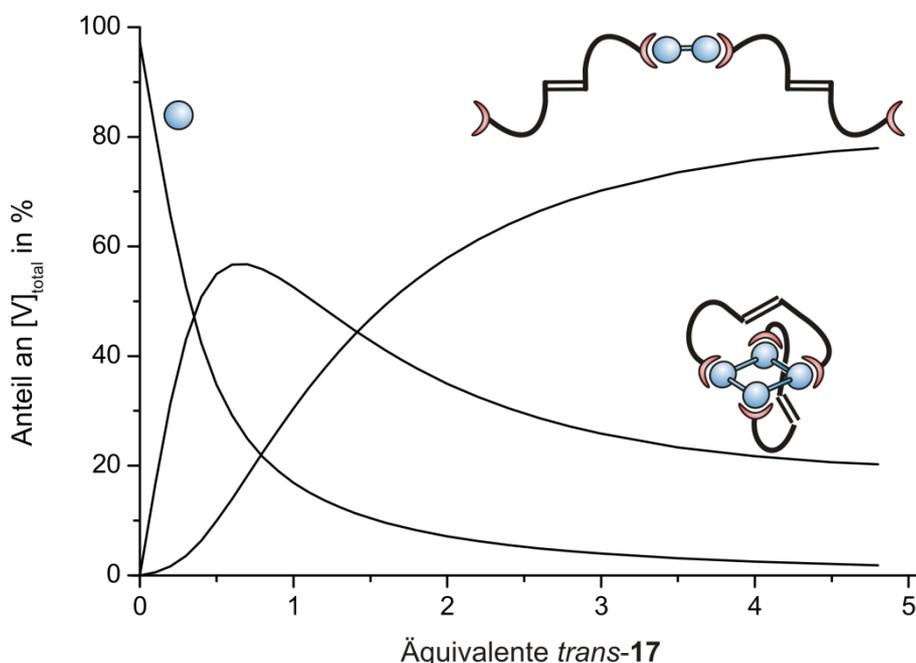


Abb. 4.9: Anteile der während der Titration von *trans*-**17** zu einer 1.50 mM Vanadatlösung vorliegenden Spezies am Gesamtintegral ($[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.50 \text{ mM}$, $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$, $I = 150 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$).

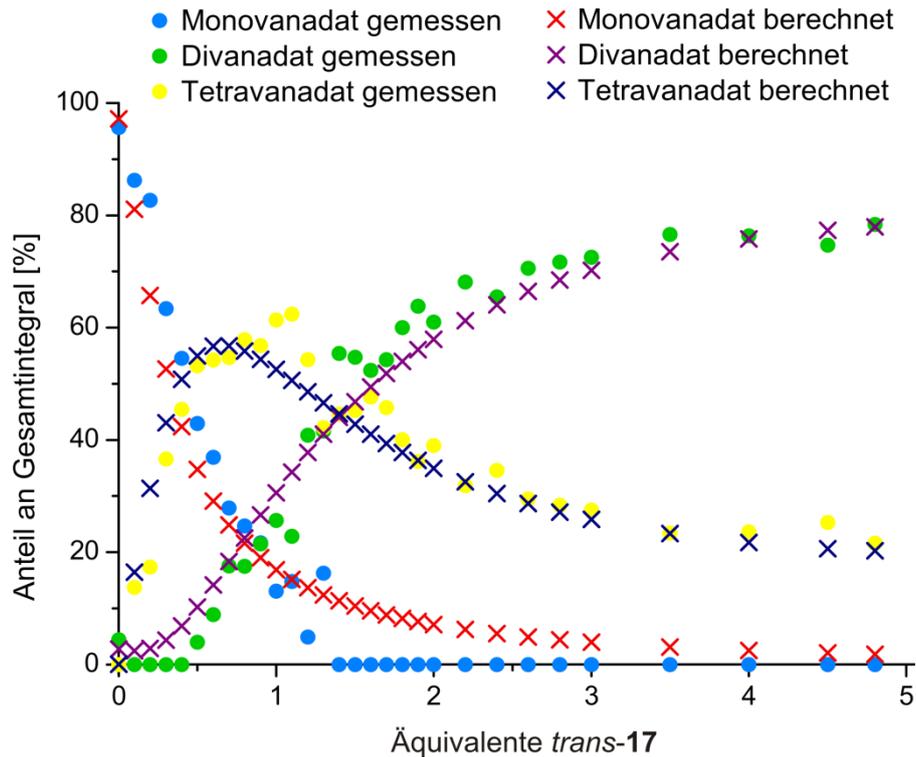


Abb. 4.10: Berechnete und gemessene Anteile der Integrale der einzelnen Vanadatspezies am Gesamtintegral im Verlauf der Titration von *trans*-17 zu einer 1.50 mM Vanadatlösung bei pH 9.5.

Berechnungen wie für die Titration bei pH 9.5 wurden von Hanno Sell^[82] auch für die pH-Werte 7.5 und 8.5 durchgeführt. Dabei wurden ebenfalls der Tetravanadat- und der Divanadatkomplex gefunden. Signalüberlappungen führten hier allerdings zu einer schlechteren Integrallbestimmung, so dass die Titrations nicht zur Bestimmung der Assoziationskonstanten herangezogen wurden. Angesichts der ähnlichen Titrationsverläufe bei den unterschiedlichen pH-Werten ist jedoch davon auszugehen, dass auch hier zunächst der Tetravanadatkomplex und bei hoher Rezeptorzugabe der Divanadatkomplex mit einem Rezeptor 17 zu Vanadium Verhältnis von 1:1 entsteht.

4.4.4 Titration bei pH 10.5

Die Titration bei dem pH-Wert von 10.5 ist in Abb. 4.11 abgebildet. Bei diesem pH-Wert liegt ohne Rezeptorzugabe nur Monovanadat (**15**) vor. Auch bei dieser Titration entsteht durch Zugabe des *trans*-Rezeptors **17** zunächst ein Signal im Bereich des Tetravanadats (**50**). Anders als bei den Titrations bei den niedrigeren pH-Werten ist jedoch das Signal des Monovanadats (**15**) sehr viel länger sichtbar. Es scheint sich ebenfalls ein *trans*-Rezeptor-Tetravanadat-Komplex auszubilden. Allerdings scheint die Komplexierung hier nicht so stark zu sein, da ansonsten nicht das Signal des Monovanadats (**15**) so lange während der Titration sichtbar wäre. Bei hoher Rezeptorzugabe erscheint ein weiteres Signal im Bereich des Divanadats (**13**). Dieses ist zunächst nur als Schulter des Tetravanadatsignals zu erkennen, wird aber bei weiterer Rezeptorzugabe zum dominierenden Signal. Auch hier scheint sich also bei hohen Äquivalenten des Rezeptors ein Divanadatkomplex mit dem *trans*-Rezeptor **17** auszubilden.

Zusätzlich zu den Di- (**13**) und Tetravanadatsignalen (**50**) trat bei der Titration bei pH 10.5 ab der Zugabe von 1.1 Äquivalenten des *trans*-Rezeptors **17** ein weiteres Signal bei -624 ppm auf. Dieses Signal ist nur sehr schwach ausgeprägt und hebt sich kaum von der „Grundlinie“ ab. Deshalb könnte es zunächst auch als mögliches Messartefakt interpretiert werden. Da es jedoch im Laufe der Titration bestehen bleibt, muss es sich bei dem Signal um eine neue stark zu Hochfeld verschobene Vanadatspezies handeln. Eine Vermutung ist, dass bei dem sehr hohen pH-Wert von 10.5 das Zink des Rezeptors **17** nicht mehr gut komplexiert und in geringen Mengen aus dem Komplex herausgelöst wird. Dieses freie Zink bildet dann einen Zink-Vanadat-Komplex aus, wodurch das Signal bei -624 ppm zustande kommen könnte.

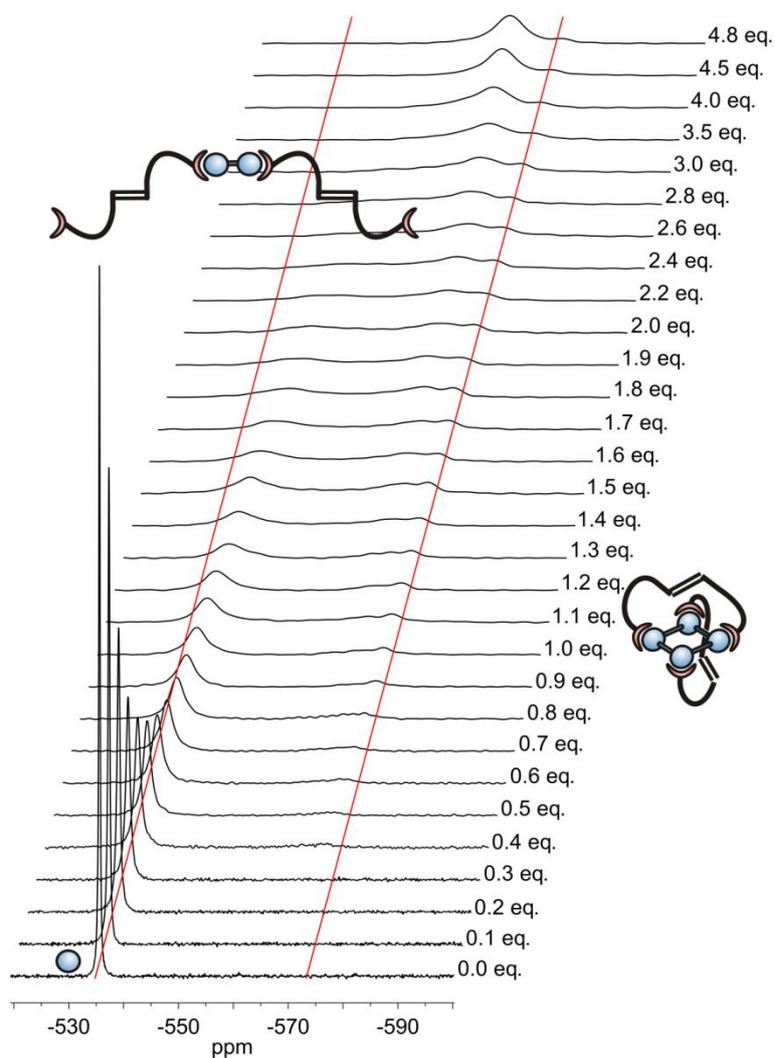


Abb. 4.11: ^{51}V -NMR Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 10.5 ($[\mathbf{17}] = 0.00$ bis 7.20 mM (0.0 bis 4.8 eq.), $[\text{CAPS}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

4.5 Schaltversuche

Um herauszufinden, ob die beiden Isomere des photoschaltbaren Rezeptors **17** ein unterschiedliches Komplexierungsverhalten bezüglich der Vanadate besitzen, wurden zahlreiche Belichtungsexperimente durchgeführt. Dabei wurden zum einen Proben aus den ^{51}V -NMR Titrationsen des *trans*-Rezeptors **17** verwendet und zum anderen auch Proben extra für Belichtungsexperimente angesetzt. Die Proben wurden zur Anreicherung des *cis*-Isomers **17** jeweils mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt und direkt im Anschluss ein ^{51}V - und ^1H -NMR Spektrum aufgenommen. Danach wurde mit Licht der Wellenlänge 440 nm belichtet, um zu dem *trans*-Isomer des Rezeptors **17** zurückzuschalten. Auch hiernach wurden sofort ^{51}V - und ^1H -NMR Spektren aufgenommen.

Um eine optimale Ausbeute von *cis*-**17** zu erhalten, wurden die Belichtungszeiten zwischen 15 Minuten und einer Stunde variiert. Dabei zeigte sich, dass nach einer halben Stunde Belichtung das photostationäre Gleichgewicht bereits erreicht ist und eine Erhöhung der Belichtungszeit zu keiner verbesserten Ausbeute des *cis*-Rezeptors **17** führt. Somit wurden die Experimente mit einer Belichtungszeit von einer halben Stunde durchgeführt.

Die Komplexierung der Vanadate durch den *cis*-Rezeptor **17** kann am besten beobachtet werden, wenn nur das *cis*-Isomer und kein Anteil des *trans*-Rezeptors **17** mehr vorhanden ist. Somit wäre es also sinnvoll, wie mit *trans*-**17**, auch mit dem reinen *cis*-Isomer ^{51}V -NMR Titrationsen bei den verschiedenen pH-Werten durchzuführen. Allerdings zeigte sich in den ^1H -NMR Spektren, dass der Anteil von *cis*-**17** sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Vanadat nur maximal 70 % betrug. Deshalb musste ein Weg gefunden werden das *cis*-Isomer zu isolieren. Auf Grund der unterschiedlichen Polaritäten der beiden Isomere von Azobenzol (**16**) konnte Cook^[85,86] bereits 1938 Azobenzol (**16**) sowie einige Derivate chromatographisch an Aluminiumoxid trennen. Eine solche chromatographische Trennung der Isomere des Rezeptors **17** wäre eine Möglichkeit zur Isolierung des reinen *cis*-Rezeptors **17**.

Da der Rezeptor **17** auf Grund der hohen Polarität schon vor Einlagerung von Zink nicht säulenchromatographisch an Kieselgel oder Aluminiumoxid zu reinigen war, konnte wie erwartet auch nach dem Einbau von Zink keine Elution festgestellt werden. Ein großes Problem stellt natürlich auch die schlechte Löslichkeit des Rezeptors **17** in organischen Lösungsmitteln dar, so dass als mobile Phase nur

Wasser, Wasser-Methanol- oder Wasser-Acetonitril-Gemische mit sehr hohen Wasseranteilen in Frage kommen. Diese Laufmittel sind allerdings nur für reversed-phase Kieselgel geeignet. Deshalb wurden etliche Versuche mittels Dünnschichtchromatographie zur Trennung der Isomere unternommen. Dabei wurden DC-Platten mit speziellem reversed-phase Kieselgel verwendet, das extra für die Anwendung von bis zu 100% wässrigen Elutionsmitteln konzipiert ist. Mit diesen DC-Platten wurden Tests zum Elutionsverhalten des Rezeptors **17** durchgeführt. Dabei wurden als Elutionsmittel Wasser, Wasser-Acetonitril- und Wasser-Methanol-Gemische in unterschiedlichen Verhältnissen verwendet. Außerdem wurden die pH-Werte der Lösungen durch Zusatz von Natronlauge oder Säuren wie Trifluoressigsäure, Salzsäure oder Salpetersäure variiert. Bei den meisten der Versuche konnte jedoch keine Elution des Rezeptors **17** beobachtet werden. Bei den Versuchen, bei denen sich zumindest eine minimale Bewegung des orangen Rezeptorspots erkennen ließ, konnte keine Trennung sondern nur ein „schlierender“ Spot erkannt werden. Auch der Einsatz des „ion pairing Reagenzes“ Natrium-1-Octansulfonat, welches zum Einsatz bei der reversed-phase HPLC von Ionen kommt, brachte keinen Erfolg.

Weitere Versuche wurden mit Materialien für die Ionenchromatographie durchgeführt. Hierbei wurde Ionex-25Sa-Na der Firma Mecherey-Nagel, das für die Chromatographie von Kationen benutzt werden kann, als stationäre Phase verwendet. Allerdings konnte in Tests per Dünnschichtchromatographie keine Elution des Rezeptors **17** beobachtet werden. Einzig mit Sephadex G-10, welches ein Material für die Gelchromatographie ist, konnte der Rezeptor **17** eluiert werden. Da hier jedoch die Trennung auf Massenunterschiede der zu trennenden Stoffe beruht, konnte keine Trennung der beiden Isomere des Rezeptors **17** erfolgen. Eine chromatographische Isolierung des *cis*-Isomers von **17** blieb somit erfolglos. Allerdings bestünden selbst bei erfolgreicher chromatographischer Trennung der beiden Isomere von **17** weitere Probleme. Da der *cis*-Rezeptor **17** in Lösung vorliegen würde, müsste anschließend eine Abtrennung des Lösungsmittels erfolgen. Selbst bei Ausschluss von Licht könnte hierbei eine thermische Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer **17** nur schwer vermieden werden.

Da eine Isolierung des *cis*-Isomers von **17** also nicht möglich war, wurde eine Titration mit einem Isomerengemisch durchgeführt. Dazu wurde der pH-Wert von 9.5 gewählt, weil sich bei den Titrationen mit dem *trans*-Rezeptor **17** gezeigt hatte, dass

die Komplexierung bei diesem pH-Wert besonders gut ist. Die Abb. 4.12 zeigt diese Titration. Dabei bleibt im Vergleich zu der Titration des reinen *trans*-Rezeptors **17** (s. Abb. 4.7) das Signal des Monovanadats (**15**) deutlich länger bestehen. Allerdings entsteht auch hier bei Zugabe des Rezeptors **17** ein Signal im Bereich des Tetravanadats (**50**). Dieses ist sicherlich darauf zurückzuführen, dass in der Lösung ca. 40 % des Rezeptors **17** als *trans*-Isomer vorliegt, welches den Berechnungen^[82] zufolge einen Komplex mit dem Tetravanadat (**50**) ausbildet.

Des Weiteren entsteht bei hohen Konzentrationen an zugegebenem Rezeptor **17** ebenfalls ein Signal im Bereich des Divanadats (**13**). Auch dieses Signal konnte schon bei den Titrationen des reinen *trans*-Rezeptors **17** beobachtet werden und konnte einem Rezeptor-Divanadat-Komplex mit einem Rezeptor **17** zu Divanadat (**13**) Verhältnis von 2:1 zugeordnet werden. Das Signal kann somit sicher auch in dieser Titration einem solchen Komplex des *trans*-Rezeptors **17** zugeschrieben werden.

Der *cis*-Rezeptor **17** hingegen scheint nicht zur Koordination der Vanadate befähigt zu sein. Erste Untersuchungen der Titration zeigen, dass das Monovanadatsignal bei der Titration ungefähr doppelt so lange bestehen bleibt wie bei der Titration des reinen *trans*-Rezeptors **17**. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass jetzt nur noch etwas weniger als die Hälfte des Gesamtrezeptoranteils als *trans*-Isomer vorliegt und damit zur Koordination befähigt ist. Die größeren Oligomere des Vanadats passen, bedingt durch ihre Größe, nicht zwischen die beiden Cycleneinheiten des *cis*-Rezeptors **17**, so dass davon auszugehen ist, dass diese ebenfalls nicht von dem *cis*-Isomer komplexiert werden. Ein weiterer Hinweis darauf, dass der *cis*-Rezeptor **17** nicht zur Koordination fähig ist, während das *trans*-Isomer die Vanadate koordiniert lässt sich in den ¹H-NMR Spektren erkennen. Die aromatischen Signale des *trans*-Rezeptors **17** werden bei allen Titrationen im Vergleich zu den Signalen des freien Rezeptors **17** stark verschoben und breit, so dass sie nicht mehr als Dubletts vorliegen. Die Signale des *cis*-Isomers hingegen werden nicht verschoben. Auch eine Verbreiterung der Dubletts ist nicht zu erkennen.

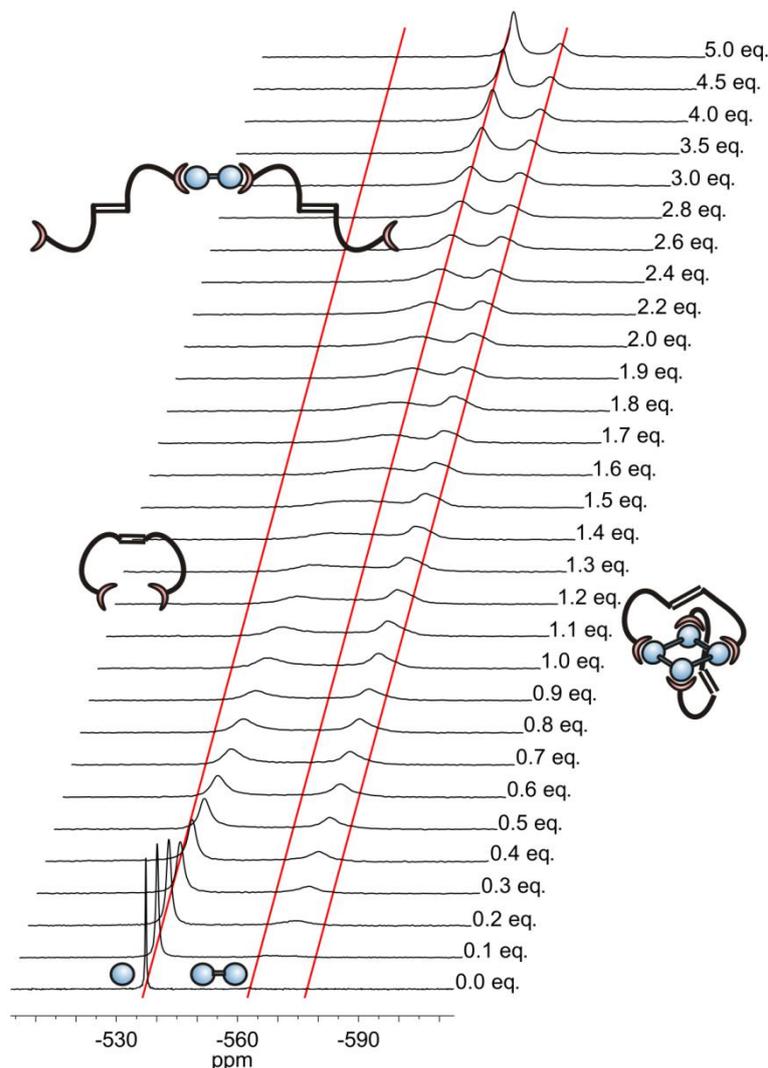


Abb. 4.12: ^{51}V -NMR Titration einer Mischung von *cis*- und *trans*-**17** zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 9.5 (*cis*-**17**: ca. 60 %, $[\mathbf{17}]_{\text{ges}} = 0.00$ bis 7.50 mM (0.0 bis 5.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

Neben der Titration des Isomerengemisches des photoschaltbaren Rezeptors **17** wurden in zahlreichen Experimenten Proben der einzelnen Titrationspunkte mit unterschiedlichen pH-Werten durch Belichtung geschaltet. Die Abb. 4.13 zeigt die ^{51}V -NMR Spektren eines dieser Experimente. Vor Belichtung enthielt die Probe nur das *trans*-Isomer des Rezeptors **17**. Das ^{51}V -NMR Spektrum zeigt zwei Signale, wobei das deutlich größere der beiden bei -575 ppm liegt. Dieses Signal kann, wie bereits bei den Titrationsen des *trans*-Rezeptors **17** (Kap. 4.4) beschrieben, einem Komplex mit dem Tetravanadat (**50**) zugeordnet werden. Das zweite Signal ist

deutlich intensitätsschwächer und hat eine chemische Verschiebung von -548 ppm. Es liegt also im Bereich des Monovanadats (**15**) und kommt durch nicht komplexiertes Monomer **15** zustande. Durch Belichtung der Probe mit Licht der Wellenlänge 365 nm für 0.5 Stunden wurde ein Anteil des *cis*-Isomers von 70 % erreicht (ermittelt aus dem ^1H -NMR Spektrum). Das ^{51}V -NMR Spektrum zeigt nach dieser Belichtung eine deutliche Veränderung. Das vorher sehr kleine Signal bei -548 ppm ist jetzt deutlich intensiver geworden und ist leicht Hochfeld (-552 ppm) verschoben. Das Tetravanadatsignal ist hingegen kleiner geworden. Aus den Integralen der Signale ergibt sich, dass 61 % der Vanadiumatome als Tetravanadat (**50**) gebunden sind, während 39 % der Vanadiumatome als Monovanadat (**15**) vorliegen.

Nach Rückisomerisierung durch Belichtung mit Licht der Wellenlänge 440 nm liegen 91 % des Rezeptors **17** als *trans*- und 9 % als *cis*-Isomer vor. Eine komplette Rückisomerisierung des Rezeptors **17** konnte auch bei längerer Belichtungszeit nicht realisiert werden. Das *cis*-Isomer scheint also in Wasser sehr stabil zu sein. Das ^{51}V -NMR Spektrum nach der Rückisomerisierung ähnelt dem Ausgangsspektrum vor den Belichtungen sehr. Das Monovanadatsignal ist wieder deutlich kleiner geworden. So liegen jetzt 23 % des Vanadiums als Monovanadat (**15**) und 77 % als Tetravanadat (**50**) vor. Allerdings ist der Monovanadatanteil nicht wieder komplett auf den Ausgangswert gesunken. Dies kann eventuell daran liegen, dass nach Rückisomerisierung immer noch ein kleiner Anteil des *cis*-Isomers vorliegt.

Die ^{51}V -NMR Spektren der Belichtungsexperimente belegen wie die bereits in Abb. 4.12 gezeigte Titration des Isomerengemisches, dass das *trans*-Isomer des Rezeptors **17** das Tetravanadat (**50**) stabilisieren kann. Währenddessen scheint das *cis*-Isomer nicht in der Lage zu sein die Vanadate zu koordinieren. Durch Belichtung lässt sich also die Aggregation des Vanadats reversibel schalten. Dies wird eindrucksvoll durch die ^{51}V -NMR Spektren der Belichtungsexperimente bewiesen. Dabei belegen Experimente mit mehreren Schaltzyklen hintereinander die Stabilität des Systems.

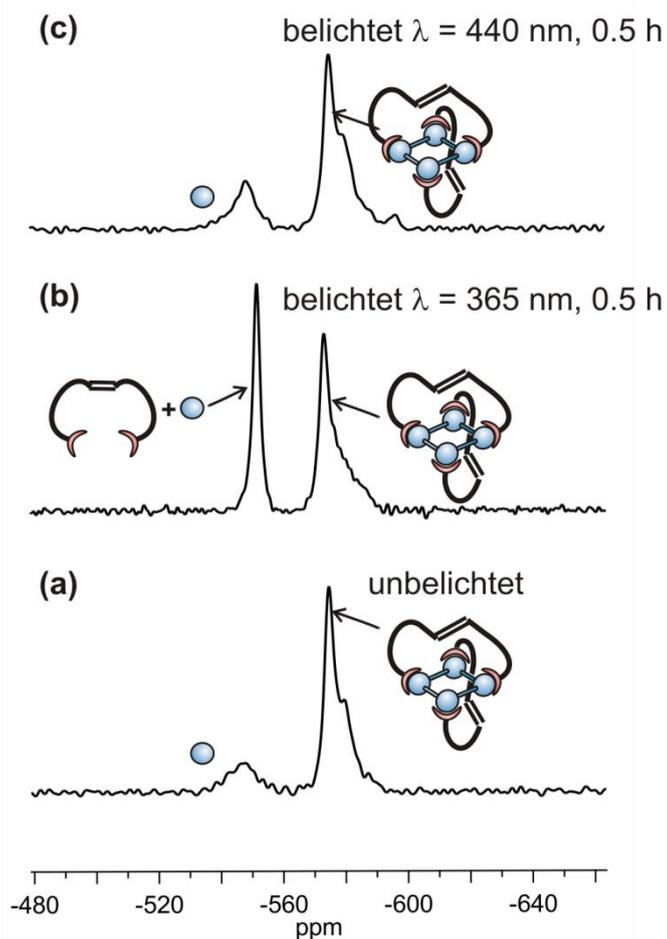


Abb. 4.13: ^{51}V -NMR Spektren eines Belichtungsexperiments mit 0.9 mM Rezeptor **17** und einer Gesamtvanadiumkonzentration $[\text{V}]_{\text{tot}} = 1.50 \text{ mM}$ ($[\text{CHES}] = 5.00 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 2.50 \text{ mM}$, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298 \text{ K}$). (a) vor Belichtung: *cis*-**17**: 100 % (b) nach Belichtung $\lambda = 365 \text{ nm}, 0.5 \text{ h}$: *cis*-**17**: 70 % (c) nach Belichtung $\lambda = 440 \text{ nm}, 0.5 \text{ h}$: *cis*-**17**: 9 %.

4.6 Versuche mit anderen Gegenionen

Alle Titrations mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** wurden in wässriger Lösung durchgeführt. Ein Vorteil des wässrigen Mediums liegt darin, dass bereits ein Gleichgewicht zwischen dem Monomer und den Oligomeren besteht. Allerdings wird das Tetravanadat (**50**), welches durch die Komplexierung an den Rezeptor **17** stabilisiert wird, bei der Freisetzung aus dem Rezeptor **17** sofort wieder zum Monovanadat (**15**) hydrolysiert. Um das Tetravanadat (**50**) zu stabilisieren, könnte statt des wässrigen Mediums in aprotischen Lösungsmitteln, beispielsweise

Acetonitril, gearbeitet werden. Hier findet die Hydrolyse der Oligomere des Vanadats nur langsam statt. Da jedoch der photoschaltbare Rezeptor **17** mit Nitrat als Gegenion nur in Wasser löslich ist, wurde durch die Wahl anderer Gegenionen versucht die Löslichkeit des Rezeptors **17** in anderen Lösungsmitteln zu verbessern. Dazu wurden sowohl Zinktoluolsulfonat als auch Zinkcyclohexanbutyrat-dihydrat als Salze zur Einlagerung von Zink benutzt. Dadurch wurden die beiden Rezeptoren **57** und **58** erhalten (s. Abb. 4.14).

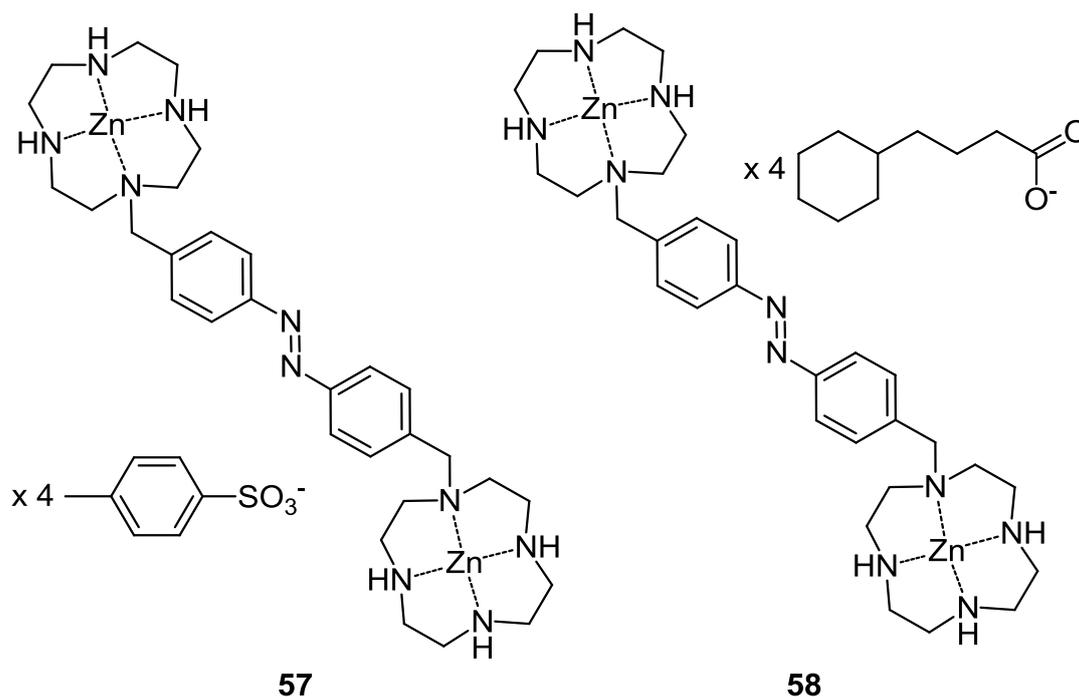


Abb. 4.14: Photoschaltbare Rezeptoren **57** und **58** mit unterschiedlichen Gegenionen.

Mit diesen Rezeptoren **57** und **58** sollten nun ^{51}V -NMR Experimente in Acetonitril oder Wasser-Acetonitril-Gemischen durchgeführt werden. Allerdings stellte sich heraus, dass trotz der organischen Gegenionen auch diese beiden Rezeptoren nur schlecht in Acetonitril löslich waren. Sie waren auch weiterhin am besten in Wasser löslich.

Um einen möglichen Einfluss des Gegenions auf die Komplexbildung der Vanadate nachzuweisen, wurden ^{51}V -NMR Messungen mit dem Rezeptor **57** mit Toluolsulfonat als Gegenion in wässriger Lösung durchgeführt. Dazu wurden Titrations mit dem *trans*-Rezeptor **57** bei den pH-Werten 7.5 und 10.5 durchgeführt (s. Abb. 4.15). Da die Titrations nur einen Überblick über den Einfluss des Gegenions liefern sollten,

wurde auf eine Zugabe des Rezeptors **57** in kleinen 0.1 Äquivalent-Schritten verzichtet.

Beide ^{51}V -NMR Titrations zeigen bei Vergleich mit den entsprechenden Titrations des *trans*-Rezeptors **17** mit Nitrat als Gegenion einen sehr ähnlichen Verlauf. Auch hier entsteht zunächst ein Signal im Bereich des unkomplexierten Tetravanadats (**50**), welches einem Tetravanadat-Rezeptor-Komplex zugeordnet werden kann. Vor allem bei pH 10.5 entsteht nach Zugabe großer Mengen Rezeptor **57** ein weiteres Signal, dass im Bereich des freien Divanadats (**13**) liegt. Dieses Signal kann somit einem Divanadat-Rezeptor-Komplex zugeordnet werden.

Da diese beiden ersten Messungen mit dem *trans*-Rezeptor **57** zeigten, dass die Wahl des Gegenions keinen erkennbaren Einfluss auf die Komplexierung der Vanadate hat, wurden keine Messungen bei den pH-Werten 8.5 und 9.5 durchgeführt. Hier sollten sich entsprechend zu den mit dem Rezeptor **17** vergleichbare Titrationsverläufe ergeben.

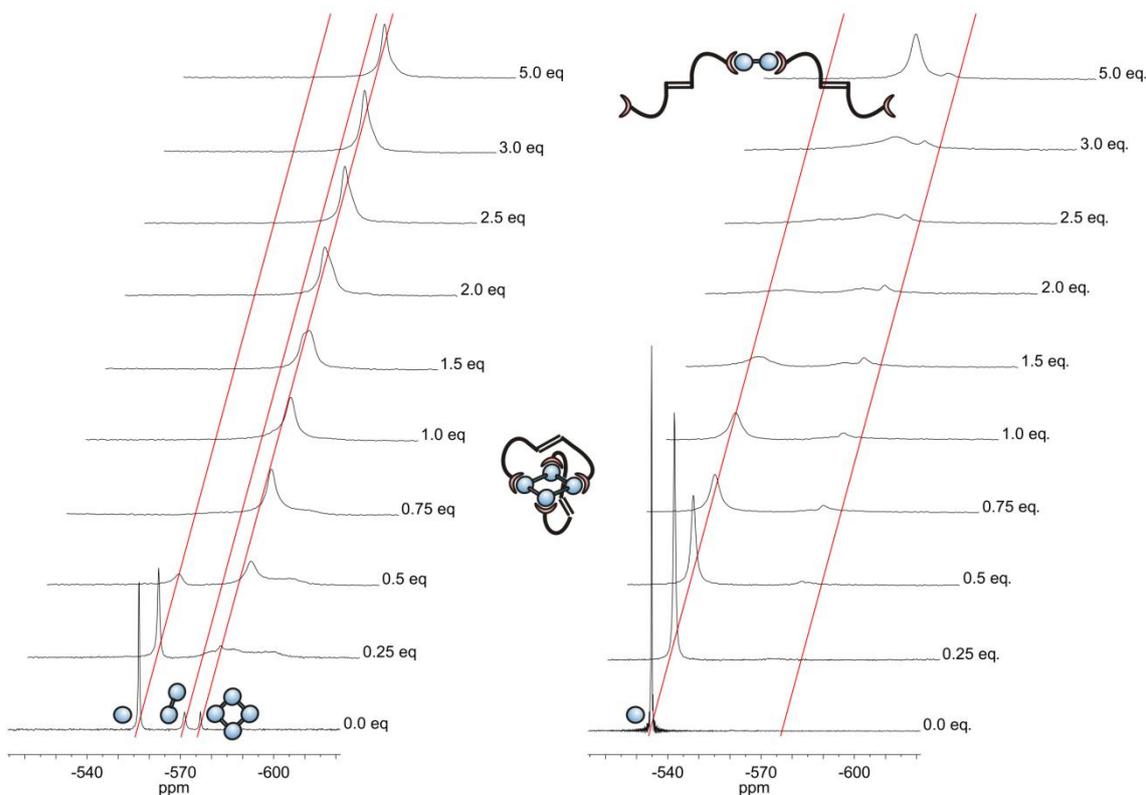


Abb. 4.15: ^{51}V -NMR Titration des *trans*-Rezeptors **57** (Gegenion: Toluolsulfonat) zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 7.5 (links) und pH 10.5 (rechts) ([HEPES]/ [CAPS] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ = 1:9, T = 298 K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

^{51}V -NMR Titrations der Rezeptoren **57** und **58** in Acetonitril oder Acetonitril-Wasser Gemischen wurden ebenfalls nicht durchgeführt. ^{51}V -NMR Messungen von reinen Vanadatlösungen in Acetonitril-Wasser Gemischen zeigten, dass bei hohen Acetonitrilanteilen die höheren Oligomere des Vanadats zu den Hauptspezies der Lösung werden.^[87] Während bei wässrigen Lösungen hauptsächlich Mono- (**15**) und Divanadat (**13**) vorlagen, sind bei einem Acetonitrilanteil von 98 % vor allem das Pentavanadat (**51**) und Tetravanadat (**50**) vorhanden. Die Kondensationsreaktion zu höheren Vanadaten findet in Acetonitril schon vor Zugabe des Rezeptors **17** bevorzugt statt, so dass eine gewünschte Anreicherung mit Hilfe des Rezeptors **17** nicht möglich ist. Des Weiteren zeigten ^{51}V -NMR Messungen von Tetrabutylammoniumhydrogentetravanadat $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3(\text{HV}_4\text{O}_{12})$, dass dieses in Acetonitril nicht stabil ist.^[88] Es zerfällt in das Pentamer **51** und das cyclische Trimer.

4.7 ^{51}V -Festkörper-NMR

Um einen weiteren Beweis für die Entstehung eines Tetravanadat-Komplexes mit dem *trans*-Rezeptor **17** zu erhalten, wurden Festkörper-NMR Messungen durchgeführt. Diese Messungen wurden in der Gruppe von Prof. Skibsted in Aarhus in Dänemark ausgeführt. Für die Probe wurde der ausgefallene Feststoff einer Lösung von *trans*-**17** und Natriumvanadat bei einem pH von 9.5 genutzt.

Das Breitband-Spektrum in Abb. 4.16 zeigt sehr breite spinning Seitenbanden über einen relativ kleinen spektralen Bereich von ungefähr 600 ppm. Dies deutet darauf hin, dass die Probe keine große Kristallinität aufweist. Allerdings kann man bei Betrachtung der zentralen Übergänge des ^{51}V -MAS-Spektrums (Abb. 4.17) zwischen mindestens drei verschiedenen Resonanzen mit Maxima bei -569.5 ppm, -579.6 ppm und -584.4 ppm unterscheiden. Zudem kann man eine Schulter bei -596 ppm erkennen. Das zentrale Signal besteht demnach aus teilweise überlappenden Resonanzen von vier unterschiedlichen Vanadium(V)-Atomen. Dies wäre in Übereinstimmung mit einem Tetravanadat mit vier unterschiedlichen Vanadium-Atomen. Insgesamt sieht das ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum dem Spektrum von Tetrabutylammoniumtetravanadat tetrahydrat $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{V}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (s. Abb. 4.18 C u. D) sehr ähnlich. Dies liefert einen weiteren Hinweis auf das Vorhandensein eines Tetravanadats **50** im Komplex. Das Spektrum des Silberdivanadats $\text{Ag}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (s. Abb. 4.18 A und B) hingegen unterscheidet sich deutlich von dem Spektrum des

Rezeptor-Vanadat-Komplexes, so dass ein Divanadat-Komplex ausgeschlossen werden kann. Ein Komplex des *trans*-Rezeptors **17** mit Tetravanadat (**50**) scheint zumindest wahrscheinlich zu sein. Eine genaue Aussage über die Stöchiometrie dieses Komplexes lässt sich auf Grund der Festkörper-NMR-Messungen jedoch nicht treffen.

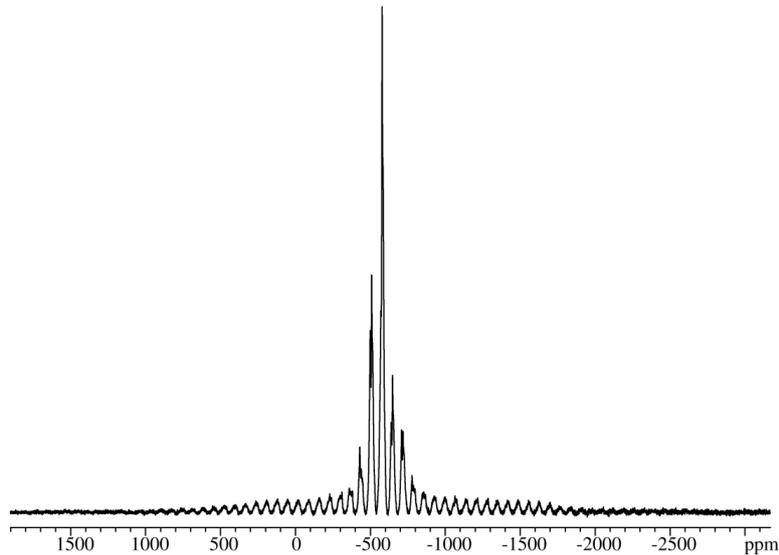


Abb. 4.16: ^{51}V -Breitband-Spektrum von *trans*-**17**· V_4 bei einer Drehgeschwindigkeit der Probe von 11 kHz.

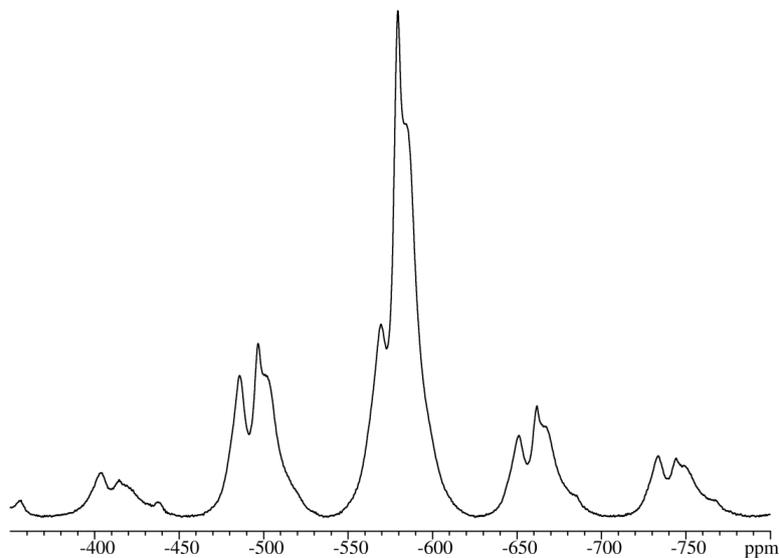


Abb. 4.17: ^{51}V -MAS-NMR-Spektrum von *trans*-**17**· V_4 .

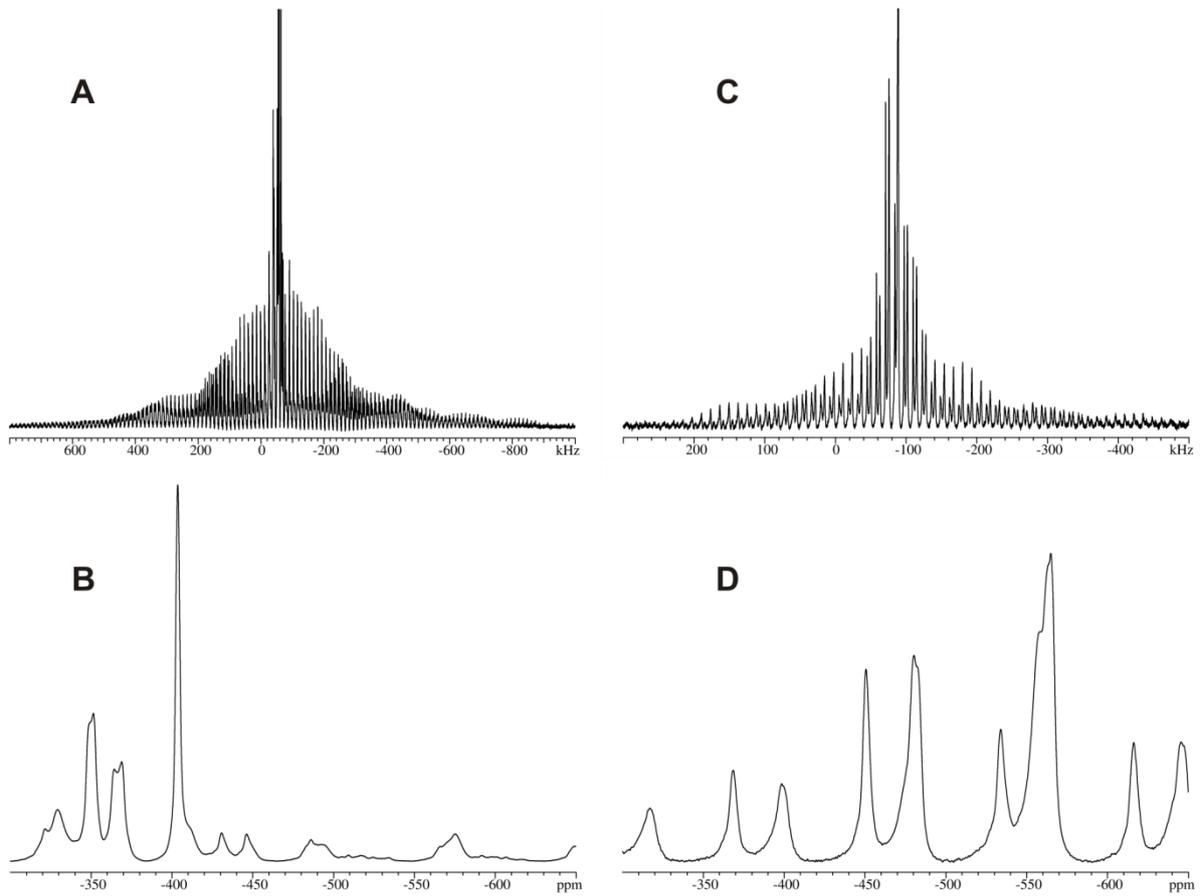


Abb. 4.18: ^{51}V -NMR-Spektren von Silberdivanadat (A und B) und Tetrabutylammoniumtetravanadat tetrahydrat (C und D) bei einer Drehgeschwindigkeit der Probe von 13.0 kHz.

4.8 ^{51}V -NMR-Messungen mit Zink-Benzylcyclen (21)

Die Titrations mit Zink-Benzylcyclen (21) und Natriumvanadat bei den vier pH-Werten 7.5, 8.5, 9.5 und 10.5 wurden durchgeführt, um festzustellen, ob die Komplexierung des Tetravanadats (50) und Divanadats (13) durch den *trans*-Rezeptor 17 tatsächlich ein Effekt des bidentaten Rezeptors ist und damit durch Chelatisierung zustandekommt. Mit Hilfe der Titration des Zink-Benzylcyclens (21) sollte also ausgeschlossen werden, dass auch ein einzähniger Rezeptor mit ähnlichen chemischen Eigenschaften in der Lage ist die höheren Oligomere des Vanadats zu komplexieren.

4.8.1 Messungen bei pH 7.5

Die ^{51}V -NMR Spektren der Titration des Zink-Benzylcyclens (21) zu einer Natriumtetravanadatlösung bei dem pH-Wert 7.5 unterscheidet sich deutlich von der Titration mit dem *trans*-Rezeptor 17. Während bei der Titration mit dem Rezeptor 17 das Signal des Monovanadats (15) schon nach Zugabe weniger Äquivalente des Rezeptors 17 verschwindet, ist das Monovanadatsignal auch nach Zugabe von 5.0 Äquivalenten Zink-Benzylcyclen (21) noch das Hauptsignal. Das Signal des Tetravanadats (50) ist bei der reinen Vanadatlösung das zweitgrößte Signal. Dieses Signal nimmt jedoch während der Titration sehr schnell ab. Das Divanadatsignal (13) hingegen wird während der Titration größer. Außerdem verschiebt es sich mit höherer Konzentration an zugegebenem Zink-Benzylcyclen (21) zu höherem Feld. Im Gegensatz zu dem *trans*-Rezeptor 17 scheint Zink-Benzylcyclen (21) nicht das Tetravanadat (50) zu stabilisieren. Stattdessen ist es jedoch in der Lage sowohl Monovanadat (15) als auch Divanadat (13) zu binden.

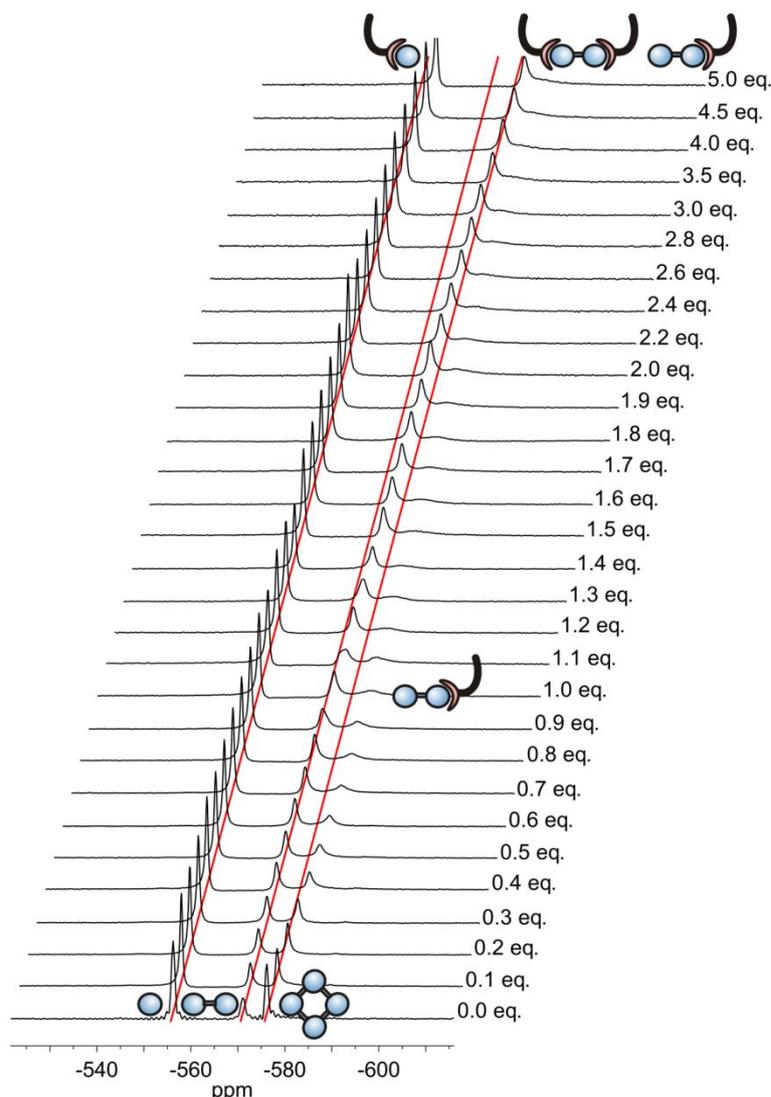


Abb. 4.19: ^{51}V -NMR Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 7.5 ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 7.50 mM (0.0 bis 5.0 eq.), $[\text{HEPES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

4.8.2 Messungen bei pH 8.5

Die ^{51}V -NMR Titration des Zink-Benzylcyclens (**21**) zu einer Vanadatlösung bei pH 8.5 ist in Abb. 4.20 zu sehen. Ähnlich wie bei dem pH-Wert 7.5 bleibt auch hier das Monovanadatsignal während der gesamten Titration das Hauptsignal. Im Gegensatz zu der Titration bei pH 7.5 verschiebt sich hier jedoch das Signal des Monovanadats (**15**) mit Fortschritt der Titration stärker Hochfeld. Auch das Signal des Divanadats (**13**) wird im Laufe der Titration in Richtung Hochfeld verschoben.

Außerdem wird es im Laufe der Titration immer größer. Der Anteil des Tetravanadats (**50**) hingegen nimmt bei Zugabe von **21** sehr schnell ab. Schon nach Zugabe von 0.5 Äquivalenten Zink-Benzylcyclen (**21**) ist kein Tetravanadat (**50**) mehr in der Lösung vorhanden. Das Zink-Benzylcyclen (**21**) ist auch bei diesem pH-Wert in der Lage sowohl Mono- (**15**) als auch Divanadat (**13**) zu komplexieren. Die hierzu von Hanno Sell^[82] durchgeführten Rechnungen (s. Kap. 4.8.3) bestätigen dies. Dabei bildet sich mit dem Monovanadat (**15**) ein Komplex mit einem Rezeptor zu Vanadium Verhältnis von 1:1 aus. Das Divanadat (**13**) wird zunächst nur von einem Zink-Benzylcyclen (**21**) komplexiert. Mit steigendem Titrationsgrad entsteht jedoch auch ein Komplex, bei dem das Divanadat von zwei Rezeptoren **21** gebunden wird.

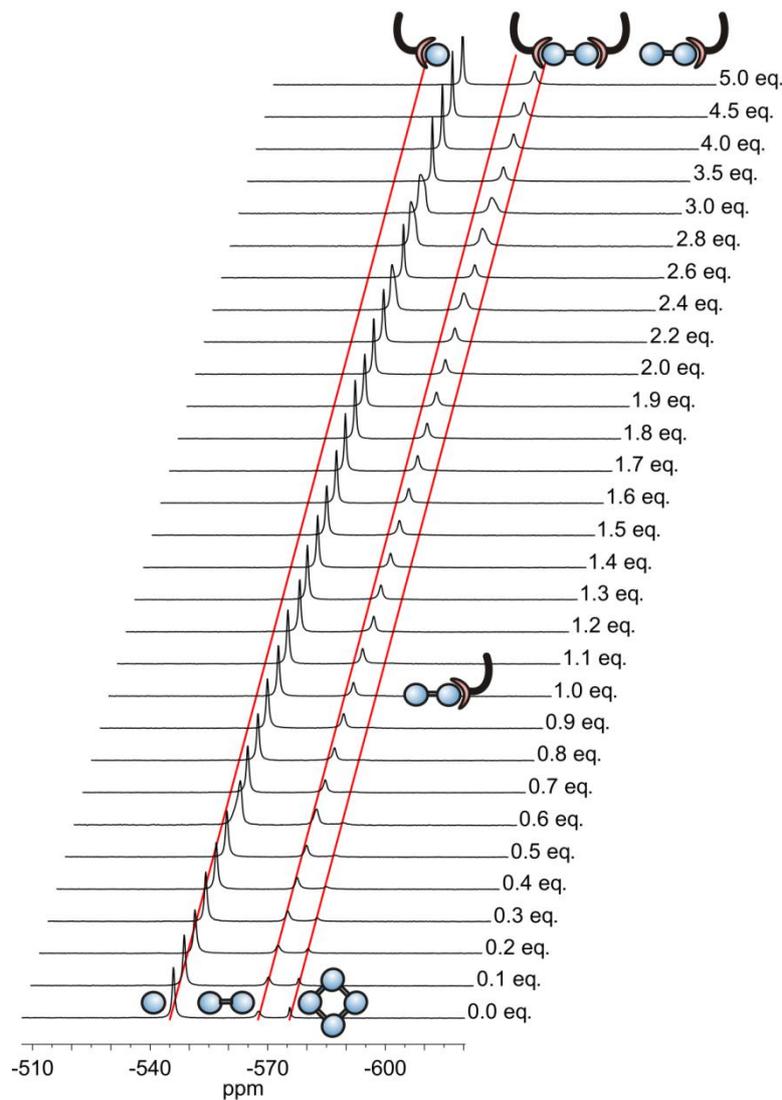


Abb. 4.20: ^{51}V -NMR Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.5 mM bei pH 8.5 ([EPPS] = 100 mM, [NaOH] = 50 mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298\text{ K}$). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

4.8.3 Messungen bei pH 9.5

Auch die Spektren der Titration des Zink-Benzylcyclens (**21**) bei einem pH-Wert von 9.5 zeigen einen wie schon zuvor bei den niedrigeren pH-Werten beobachteten Verlauf. Das Tetravanadat (**50**) ist bei diesem pH-Wert schon vor Zugabe des Rezeptors **21** nicht mehr in der Lösung vorhanden. Auch während der Titration wird wie erwartet kein Signal für das Tetramer **50** beobachtet. Sowohl das Signal für das Mono- (**15**) als auch für das Divanadat (**13**) werden im Laufe der Titration zu höherem Feld verschoben. Das Monovanadatsignal bleibt während der gesamten Titration das Hauptsignal, allerdings nimmt der Anteil am Gesamtintegral im Laufe der Titration zu Gunsten des Divanadatsignals ab.

Wie bei den Titrationen des photoschaltbaren Rezeptors **17** wurden auch für die ^{51}V -NMR Messungen mit dem Zink-Benzylcyclen (**21**) von Hanno Sell^[82] Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden die Titrationen bei den pH-Werten 7.5, 8.5 und 9.5 ausgewertet. Zur Berechnung wurde, wie bereits in Kap. 4.4.3 beschrieben, mit allen denkbaren ungebundenen sowie komplexierten Vanadatspezies ein Modellsystem aufgestellt und dieses an die aus den ^{51}V -NMR Spektren ermittelten Integrale angepasst. Mit Hilfe dieses Modellsystems konnten die Hauptspezies der Titrationen bei den pH-Werten 7.5, 8.5 und 9.5 ermittelt und deren Bildungskonstanten β berechnet werden. Diese Hauptkomplexspezies sowie deren Bildungskonstanten sind in Tab. 4.3 zusammengefasst.

Tab. 4.3: Stöchiometrische Formeln und Bildungskonstanten β der Hauptkomplexspezies des Zink-Benzylcyclen (**21**) und Vanadat-Systems.

| p, q, r | Stöchiometrische Formel | lg β_{pqr} (3σ) |
|----------------|---|---|
| 1, 1, 1 | $\text{HVO}_4\mathbf{21}$ | 16.7 (0.3) |
| 2, 2, 1 | $\text{V}_2\text{O}_7\mathbf{21}^{2-}$ | 32.2 (0.1) |
| 2, 2, 2 | $\text{V}_2\text{O}_7\mathbf{21}_2$ | 35.7 (0.8) |
| 3, 2, 1 | $\text{HV}_2\text{O}_7\mathbf{21}^-$ | 40.6 (0.3) |
| 3, 2, 2 | $\text{HV}_2\text{O}_7\mathbf{21}_2^+$ | 43.6 (0.4) |
| 8, 4, 2 | $\text{V}_4\text{O}_{12}\mathbf{21}_2$ | 99.9 (0.7) |
| 8, 4, 4 | $\text{V}_4\text{O}_{12}\mathbf{21}_4^{4+}$ | 105.6 (1.8) |

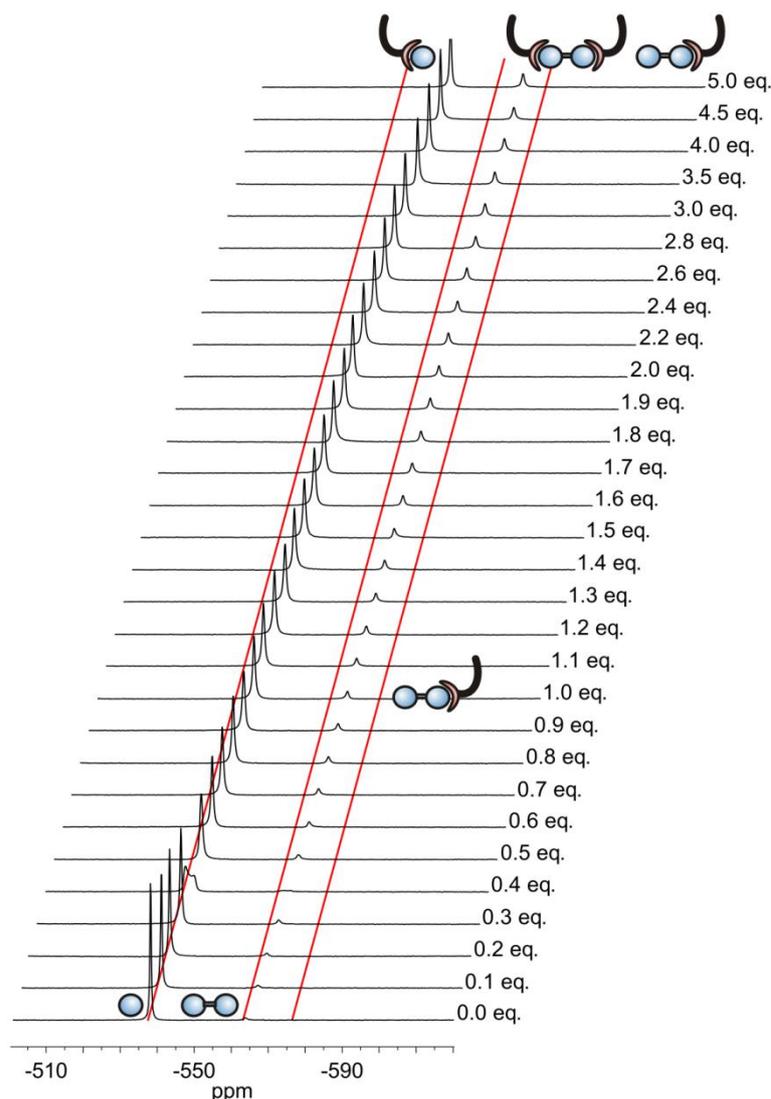


Abb. 4.21: ^{51}V -NMR Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 9.5 ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 7.50 mM (0.0 bis 5.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

Das einfach protonierte Monovanadat (**15**) liegt hauptsächlich als Komplex mit einem Rezeptor zu Vanadium Verhältnis von 1:1 vor. Die aus den Bildungskonstanten bestimmbare Assoziationskonstante für das protonierte Monovanadat (**15**) mit **21** liegt bei ca. $10^{3.8} \text{ M}^{-1}$. Die Abb. 4.22 zeigt das mögliche Bindungsmotiv des Komplexes aus protoniertem Monovanadat (**15**) und Zink-Benzylcyclen (**21**), welches durch DFT-Rechnungen bestätigt wurde.^[89] Sowohl Koordination an das Zink als

auch Wasserstoffbrückenbindung an zwei der drei Aminprotonen der Cycleneinheit des Rezeptors **21** tragen zur Bindung des Monovanadats (**15**) bei. Dieses Bindungsmotiv ist sicher auch bei der Komplexierung anderer Vanadate an Zink-Benzylcyclen (**21**) oder den photoschaltbaren Rezeptor **17** vorhanden.

Das Divanadat (**13**) kann nicht nur von einem Zink-Benzylcyclen (**21**) komplexiert werden. Es ist auch möglich, dass sich ein Komplex mit zwei Molekülen Rezeptor **21** ausbildet. Außerdem kann das Divanadat (**13**) in den Komplexen in unterschiedlichen Protonierungsstufen vorliegen. Es kann unprotoniert oder als einfach protoniertes Divanadat (**13**) komplexiert werden. Die Assoziationskonstante für das unprotonierte Divanadat (**13**) $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ beträgt $10^{6.2} \text{ M}^{-1}$. Der $\text{p}K_a$ -Wert des koordinierten Divanadats (**13**) liegt bei 8.4. Er ist damit um 1.9 Einheiten geringer als der $\text{p}K_a$ -Wert des ungebundenen Divanadats (**13**), welcher bei 10.3 liegt.^[76] Die Affinität des Divanadats (**13**) ein Proton aufzunehmen wird dementsprechend durch die Komplexierung an den Rezeptor **21** im Vergleich zum freien Divanadat (**13**) verringert.

Für die Bindung eines zweiten Zink-Benzylcyclens (**21**) an ein bereits durch ein Molekül **21** komplexiertes Divanadat (**13**) wurde eine Assoziationskonstante von $10^{3.5} \text{ M}^{-1}$ berechnet. Diese Assoziationskonstante ist geringer als die für die Komplexierung an das erste Rezeptormolekül **21**. Wie die Protonaufnahme wird also auch die Affinität des Divanadats (**13**) für ein zweites Zink-Benzylcyclen (**21**) durch die Koordination an das erste Molekül **21** verringert.

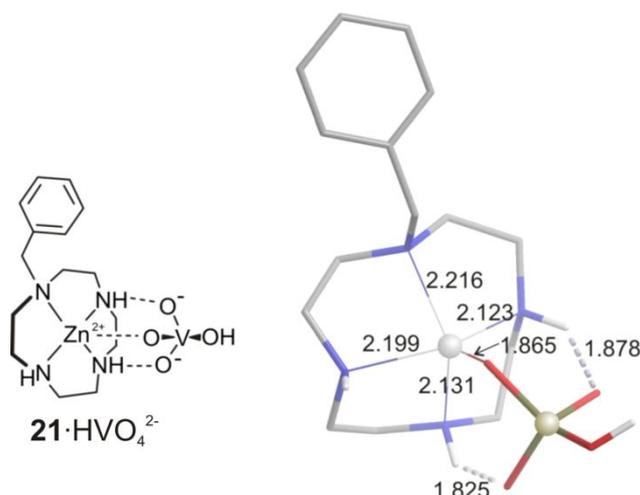


Abb. 4.22: Bindungsmotiv des Monovanadat-Zink-Benzylcyclen-Komplexes (links), wie es aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G*) resultiert (rechts). Die Bindungslängen der koordinativen Bindungen und Wasserstoffbrücken sind in Å angegeben.^[89]

Auch das Tetravanadat (**50**) kann von Zink-Benzylcyclen (**21**) gebunden werden. Dabei liegt es entweder in einem Vanadium zu Rezeptor Verhältnis von 2:1 oder 1:1 vor. Es wird von zwei oder vier Zink-Benzylcyclenen (**21**) komplexiert. Allerdings liegen die Komplexe mit dem Tetravanadat (**50**) nur bei den niedrigeren pH-Werten 7.5 und 8.5 vor. Das Tetravanadat (**50**) ist bei diesen pH-Werten nur in sehr geringer Konzentration vorhanden. So nimmt während der Titration bei pH 7.5 der Anteil des Gesamtvanadiums, der als Tetravanadat vorliegt, von ca. 28 % vor Rezeptorzugabe auf weniger als 10 % ab (s. Abb. 18.1, Anhang). Bei der Titration bei pH 8.5 ist der Anteil des Tetravanadats (**50**) noch geringer (s. Abb. 18.2, Anhang). Die Komplexe des Zink-Benzylcyclens (**21**) mit Tetravanadat (**50**) sind nicht sehr stabil und damit eher zu vernachlässigen.

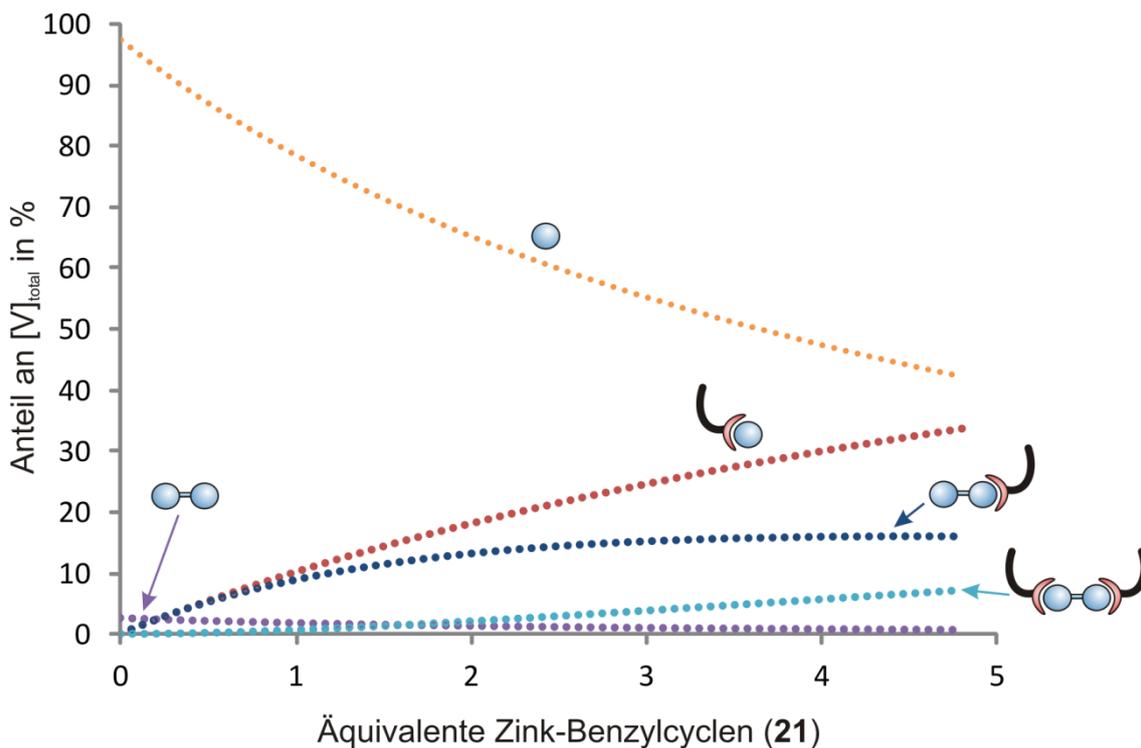


Abb. 4.23: Anteile der während der Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 1.50 mM Vanadatlösung vorliegenden Vanadatspezies an der Gesamtvanadiumkonzentration ($[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.50 \text{ mM}$, $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$, $I = 150 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$).

Die Anteile an der Gesamtvanadiumkonzentration der verschiedenen Vanadatspezies im Verlauf der Titration bei pH 9.5 sind in Abb. 4.23 gezeigt. Der Anteil des freien Monovanadats (**15**) beträgt vor Zugabe des Rezeptors fast 100 % und nimmt im Verlauf der Titration auf ca. 45 % ab. Sowohl die Konzentration des komplexierten Monovanadats (**15**) als auch des einfach und zweifach komplexierten Divanadats (**13**) nehmen durch Zugabe des Rezeptors **21** stetig zu. Der Anteil des freien Divanadats (**13**) bleibt während der kompletten Titration sehr gering.

Die Abb. 4.24 zeigt die berechneten und gemessenen Anteile der Integrale von Mono- (**15**) und Divanadat (**13**) während der Titration bei pH 9.5. Es wird ersichtlich, dass die berechneten und gemessenen Integralanteile sehr gut übereinstimmen.

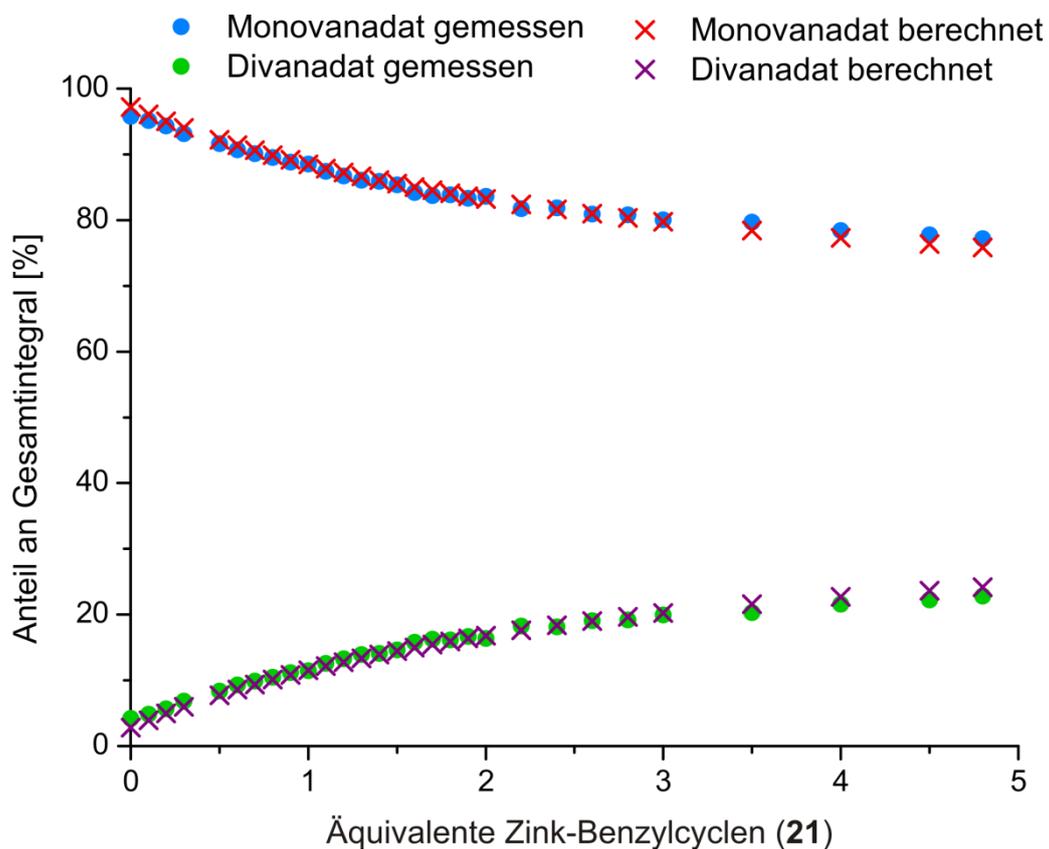


Abb. 4.24: Berechnete und gemessene Anteile der Integrale der einzelnen Vanadatspezies am Gesamtintegral im Verlauf der Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 1.50 mM Vanadatlösung bei pH 9.5.

Mit Hilfe der in Tab. 4.3 wiedergegebenen Bildungskonstanten β konnten außerdem die Freie Enthalpien der Kondensationsreaktionen bestimmt werden.^[82] Diese sind in Abb. 4.25 gezeigt. Durch die Komplexierung des Vanadiumoxoanions an Zink-Benzylcyclen (**21**) wird die Freie Enthalpie der Kondensation von Monovanadat (**15**) gesenkt. Während die Dimerisierung des freien Monovanadats (**15**) mit 0.9 kJ mol^{-1} nahezu thermoneutral verläuft, wird die Kondensation durch Komplexierung eines Monovanadats (**15**) mit Zink-Benzylcyclen (**21**) exotherm ($\Delta G_2^0 = -14.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Auch die Reaktion zweier komplexierter Monovanadate (**15**) ist exotherm ($\Delta G_3^0 = -13.1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Kondensation zweier Monomere **15** wird also durch Komplexierung durch den Rezeptor Zink-Benzylcyclen (**21**) favorisiert. Allerdings ist die Reaktion eines freien Monovanadats (**15**) mit einem komplexierten Monovanadat (**15**) effektiver als die Reaktion zweier komplexierter Monomere **15**.

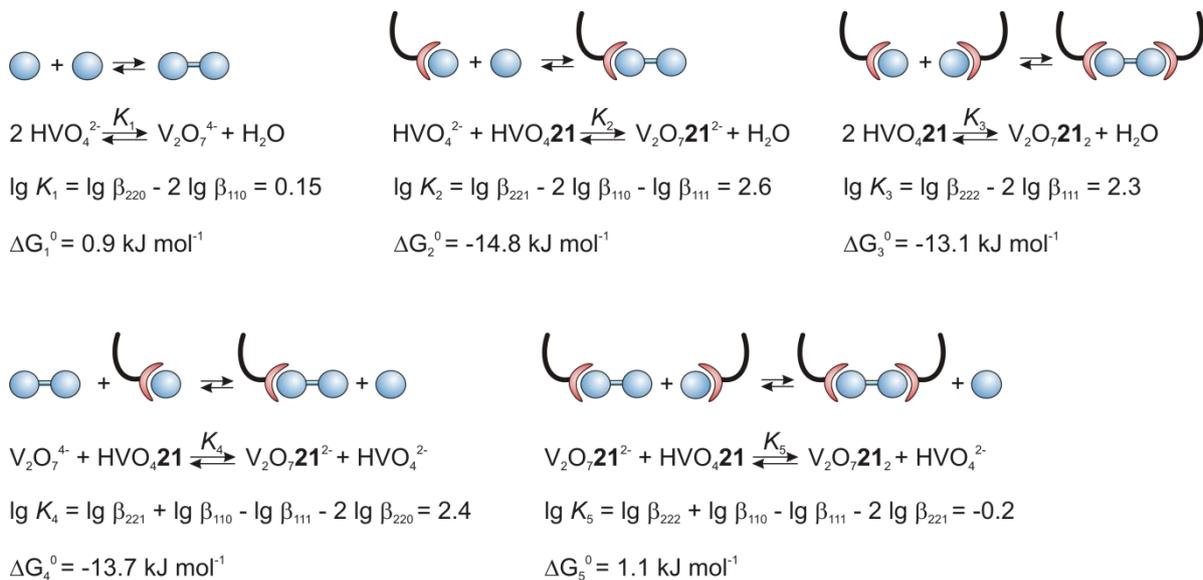


Abb. 4.25: Assoziationskonstanten und Freie Enthalpien ΔG der Kondensationsreaktionen.

Die Freien Enthalpien der Ligandenaustauschreaktionen (ΔG_4^0 , ΔG_5^0) zeigen die Effekte auf das Divanadat (**13**) durch Komplexierung an Zink-Benzylcyclen (**21**). Der Transfer eines Rezeptors **21** von einem Hydrogenmonovanadat (**15**) auf ein Divanadatmolekül (**13**) ist mit $\Delta G_4^0 = -13.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ exergon. Der Transfer eines zweiten Rezeptors **21** von Hydrogenmonovanadat (**15**) auf ein bereits durch einen Rezeptor **21** komplexiertes Divanadat (**13**) ist hingegen endergonisch ($\Delta G_5^0 = 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Das komplexierte Dimer **13** wird also durch einen zweiten Rezeptor **21** destabilisiert.

4.8.4 Messungen bei pH 10.5

Bei der Titration des Zink-Benzylcyclens (**21**) zu einer Vanadatlösung bei pH 10.5 bleibt, wie schon bei den niedrigeren pH-Werten beobachtet, das Monovanadat (**15**) während der gesamten Titration Hauptspezies. Das Signal des Divanadats (**13**) entsteht bei dieser Titration erst sehr spät nach Zugabe von 0.4 Äquivalenten Zink-Benzylcyclen (**21**). Außerdem bleibt dieses Signal sehr klein. Es scheint somit hauptsächlich ein Komplex mit Monovanadat (**15**) zu entstehen.

Wie bei der Titration des photoschaltbaren Rezeptors **17** bei diesem pH-Wert entsteht auch hier ein Signal bei -624 ppm . Dieses eher kleine Signal scheint ein vom Rezeptor **17** unabhängiges Signal zu sein. Dies deutet darauf hin, dass eventuell kleine Mengen Zink aus dem Rezeptor **17** herausgelöst werden und das Zink Vanadat direkt koordiniert.

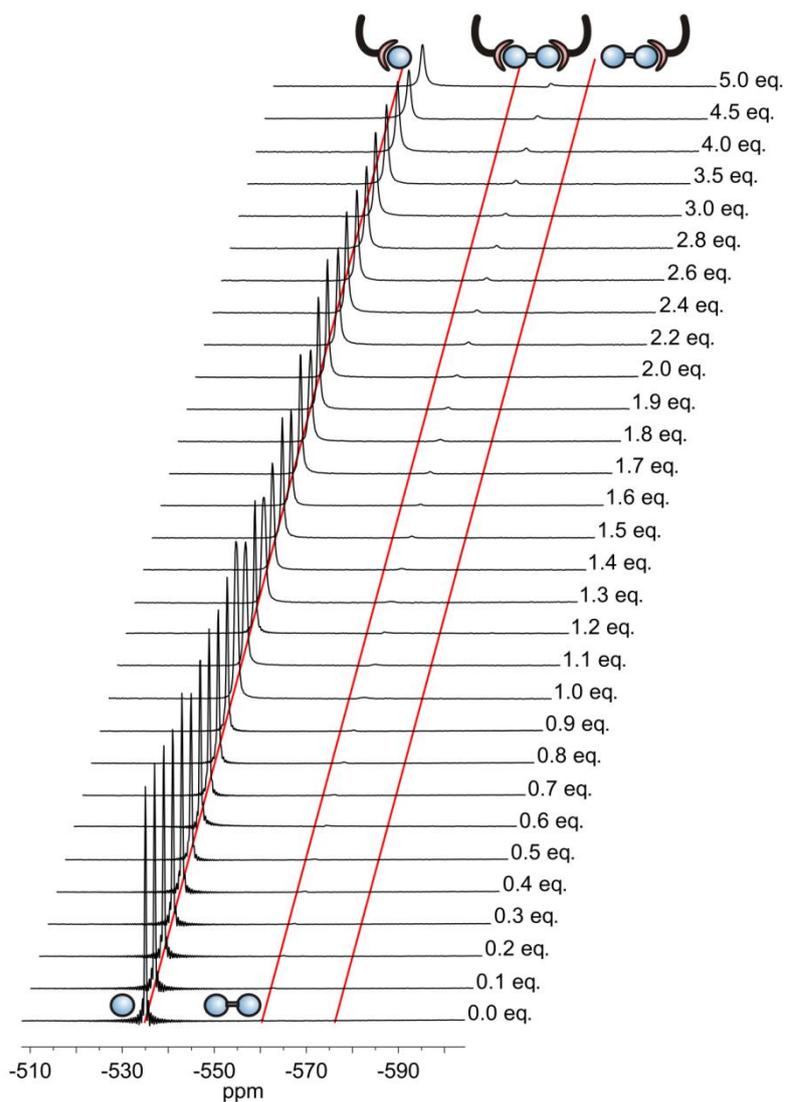


Abb. 4.26: ^{51}V -NMR Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 10.5 ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 7.50 mM (0.0 bis 5.0 eq.), $[\text{CAPS}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

4.9 Messung mit dem Referenzrezeptor **39**

Neben Zink-Benzylcyclen (**21**) wurde auch der photoschaltbare Rezeptor **39** als Referenzrezeptor synthetisiert. Dieser hat auf Grund seiner Azobenzoleinheit eine größere chemische Analogie zu dem bidentaten Rezeptor **17**. Wie Zink-Benzylcyclen (**21**) hat auch dieser Rezeptor **39** nur eine Cycleneinheit als Bindungsstelle für Vanadate.

Auch mit diesem Rezeptor **39** wurde eine ⁵¹V-NMR Titration durchgeführt. Diese ist in Abb. 4.27 zu sehen. Sie wurde bei einem pH-Wert von 9.5 durchgeführt. Die reine Vanadatlösung enthält neben Monovanadat (**15**) auch eine kleine Menge Divanadat (**13**). Das Signal des Monovanadats (**15**) bleibt auch bei Zugabe des Rezeptors **39** während der gesamten Titration Hauptsignal. Dieses Signal verschiebt sich im Laufe der Titration stark Hochfeld, so dass es nach Zugabe von 5.0 Äquivalenten des Rezeptors **39** im Bereich des Divanadats (**13**) liegt. Diese Verschiebung des Monovanadats (**15**) durch Komplexierung wurde bereits bei den Titrations mit Zink-Benzylcyclen (**21**) (Kap. 4.8) beobachtet. Die Auswertung dieser Titrations zeigte, dass das Zink-Benzylcyclen (**21**) in der Lage ist Monovanadat (**15**) zu binden. Dies lässt darauf schließen, dass auch der Rezeptor **39** das Monovanadat (**15**) bindet.

Das Signal des Divanadats (**13**), welches vor Rezeptorzugabe bereits sehr klein, aber noch sichtbar ist, wird durch Zugabe von **39** immer kleiner und ist nach 0.6 Äquivalenten bereits nicht mehr zu erkennen. Allerdings tritt nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten des Rezeptors **39** ein neues Signal auf. Dieses liegt im Vergleich zum freien Divanadat (**13**) Hochfeld verschoben und damit nahezu im Bereich des Tetravanadats (**50**). Allerdings ist eher zu vermuten, dass es sich hierbei um ein komplexiertes Divanadat (**13**) handelt, da auch das Zink-Benzylcyclen (**21**) durch Komplexierung eine Verschiebung des Divanadatsignals zu Hochfeld in den Bereich des freien Tetravanadats (**50**) verursachte. Da der Rezeptor **39** genauso wie Zink-Benzylcyclen (**21**) nur eine Cycleneinheit besitzt, ist davon auszugehen, dass auch das Bindungsverhalten sehr ähnlich ist. Somit handelt es sich wahrscheinlich um einen Divanadat-Rezeptor-Komplex. Welche Komplexstöchiometrien vorliegen wurde jedoch auf Grund der großen Ähnlichkeit zu den Titrations mit Zink-Benzylcyclen (**21**) nicht ermittelt. Aus dem gleichen Grund wurde auch auf weitere Titrations mit diesem Rezeptor verzichtet, da die Titrations mit Zink-Benzylcyclen (**21**) bereits vorlagen.

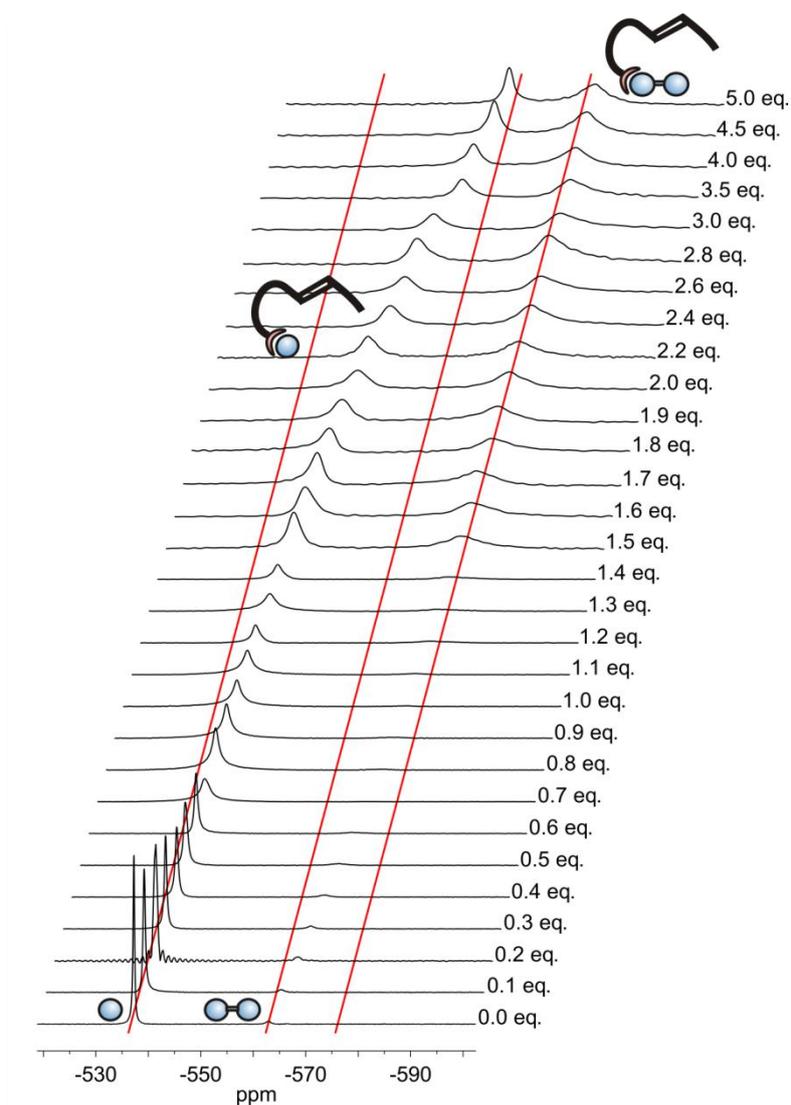


Abb. 4.27: ^{51}V -NMR Titration des Rezeptors **39** zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 9.5 ($[\mathbf{39}] = 0.00$ bis 7.20 mM (0.0 bis 4.8 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

5 ³¹P-NMR Messungen

Zur Untersuchung der Komplexzusammensetzung der Rezeptoren **17** und **21** wurden neben den ⁵¹V-NMR Titrationsen auch ³¹P-NMR Messungen mit unterschiedlichen Phosphaten durchgeführt. Der Vorteil dieser Messungen gegenüber denen mit Vanadaten liegt darin, dass jede Phosphatspezies einzeln mit dem jeweiligen Rezeptor titriert werden kann und somit eventuell bessere Aussagen darüber getroffen werden können, welche Phosphat- bzw. Vanadatspezies komplexiert. Nachteilig gegenüber dem Vanadat-System ist jedoch die geringe relative Empfindlichkeit des Phosphors^[90]. Dadurch musste die Gesamtkonzentration des Phosphors im Vergleich zu der Vanadiumkonzentration in den ⁵¹V-NMR Messungen deutlich erhöht werden. Außerdem musste die Zahl der Scans sehr groß sein, wodurch sehr lange Messzeiten in Kauf genommen werden mussten. Deshalb wurden die Titrationsen der einzelnen Phosphat-Spezies nur bei einem pH-Wert von 9.5 durchgeführt. Dieser pH-Wert wurde gewählt, da sich bei der Auswertung der Titrationsen mit Vanadat gezeigt hatte, dass bei diesem pH-Wert eine sehr gute Komplexierung stattfindet.

5.1 Das Phosphat-System

Die Phosphate können in drei große Klassen eingeteilt werden: die linearen Polyphosphate, die cyclischen Metaphosphate und die verbrückten Ultraphosphate.^[91]

Bei den Polyphosphaten handelt es sich um lineare Ketten mit der allgemeinen Summenformel $(P_nO_{3n+1})^{-(n+2)}$. Beispiele hierfür sind das Diphosphat (**8**) $P_2O_7^{4-}$ und das Triphosphat (**18**) $P_3O_{10}^{5-}$. Das Diphosphat (**8**) kann aus dem Dihydrogenmonophosphat durch Kondensation bei Temperaturen über 200 °C erhalten werden. Dieses Dimer (**8**) geht bei einer Temperatur über 300 °C durch weitere Dehydratisierung über in die größeren Polyphosphate.^[21] Dabei kann ab dem Triphosphat (**18**) neben einer intermolekularen Kondensation auch eine intramolekulare Wasserabspaltung zu den Metaphosphaten stattfinden.

Die Metaphosphate sind cyclische Phosphate, wie zum Beispiel das Trimetaphosphat (**19**) $P_3O_9^{3-}$ oder das Tetrametaphosphat (**20**) $P_4O_{12}^{4-}$. Das Trimetaphosphat (**19**) wurde 1848 zum ersten Mal von Fleitmann und Henneberg^[92]

synthetisiert und trotz, aus heutiger Sicht, ungenügender Strukturbeweise als Trimetaphosphat (**19**) benannt. Die cyclische Form des Trimetaphosphats (**19**) wurde dann 1875 erstmals von Lindbom^[93] postuliert.

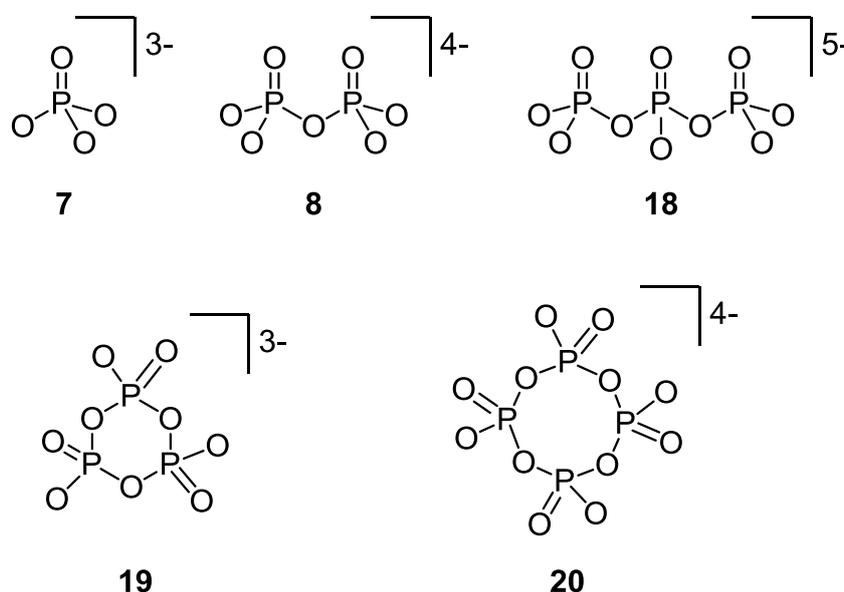


Abb. 5.1: Konstitutionsformeln der für diese Arbeit relevanten Phosphate:

Die linearen Spezies Monophosphat (**7**), Diphosphat (**8**) und Triphosphat (**18**) sowie das cyclische Trimetaphosphat (**19**) und Tetrametaphosphat (**20**).

Zur Darstellung von Trimetaphosphat (**19**) wird üblicherweise Natriumdihydrogenphosphat auf Temperaturen zwischen 500 und 600°C erhitzt.^[94] Reine Tetrametaphosphate (**20**) lassen sich durch thermische Entwässerung von Dihydrogenphosphaten des Al³⁺, Cu²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ oder Cd²⁺ bei Temperaturen von 400 bis 500 °C herstellen.^[95] Die Darstellung des Natriumsalzes lässt sich durch Umsetzung des entsprechenden Kupfersalzes mit Natriumsulfid bzw. des Zink- oder Cadmiumsalzes mit Natriumcarbonat erreichen.^[95] Eine andere Möglichkeit der Darstellung des Tetrametaphosphats (**20**) ist die langsame Zugabe von Phosphorpentaoxid zu Eiswasser.^[96]

Sowohl das Trimetaphosphat (**19**) als auch das Tetrametaphosphat (**20**) können durch nukleophile Reagenzien wie etwa Hydroxidionen zu den entsprechenden Polyphosphaten Triphosphat (**18**) bzw. Tetraphosphat gespalten werden. Dabei ist die Stabilität des Tetrametaphosphats (**20**) größer als die des Trimetaphosphats (**19**).^[95]

Die Existenz höherer Metaphosphate wurde erstmals von Van Wazer und Karl-Kroupa^[97] in den Chromatogrammen von Hydrolysaten des Grahamschen Salzes gefunden. Das Grahamsche Salz kann durch Erhitzen von Natrium-dihydrogenphosphat auf etwas über 620 °C und anschließendem schnellem Abkühlen der Schmelze erhalten werden.

Charakteristisch für die Gruppe der Ultraphosphate sind verzweigte Strukturen, bei denen Phosphoratome vorliegen, die über drei Sauerstoffatome mit weiteren Phosphoratomen verbrückt sind.^[91] Diese vernetzten Phosphate sind leicht zu den Polyphosphaten hydrolisierbar, da sie nicht wie die Polyphosphate durch Mesomerie stabilisiert werden können.^[95]

5.2 ³¹P-NMR-Spektroskopie

Auf Grund der natürlichen Häufigkeit des ³¹Phosphor-Isotops von 100% und seinem Kernspin von $\frac{1}{2}$ ist der ³¹P-Kern gut für die ³¹P-NMR-Spektroskopie geeignet. Die relative Empfindlichkeit gegenüber dem ¹H-Kern (Empfindlichkeit 1) ist mit $6.63 \cdot 10^{-2}$ ausreichend hoch.^[90] Die Relaxationszeiten von 1 bis 50 s führen zu geringen Linienbreiten, die kleiner als 0.5 Hz betragen.^[90] Als Referenzsubstanz wird üblicherweise 85 % Phosphorsäure verwendet.

Wie bei den Vanadaten zeigt sich auch bei den Phosphaten eine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von dem pH-Wert der Lösung (s. Abb. 5.2).^[98] So verschieben sich die Signale des Monophosphats (**7**) und der höheren linearen Phosphate mit Erniedrigung der pH-Werte durch Protonierung hochfeld. Dabei werden die äußeren Phosphoratome der höheren Phosphate stärker verschoben als die inneren. Die cyclischen Phosphate Trimetaphosphat (**19**) und Tetrametaphosphat (**20**) werden wie die entsprechenden Vanadate nicht durch Veränderung des pH-Wertes verschoben, da sie nicht protoniert werden.

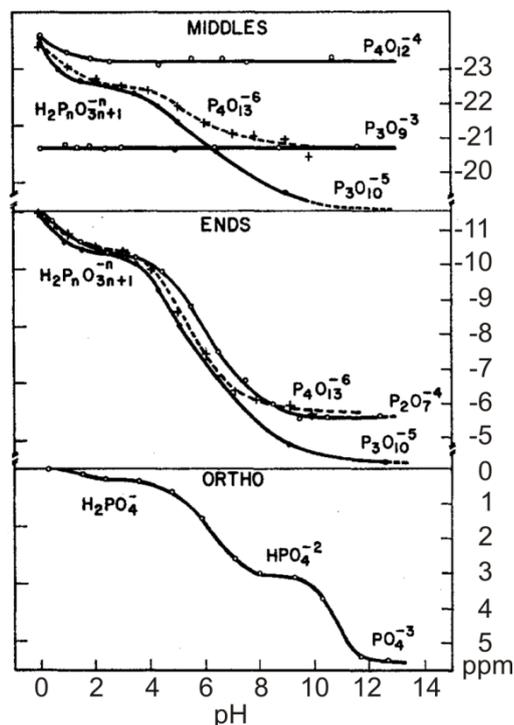


Abb. 5.2: ^{31}P -NMR Signale der Phosphate in Abhängigkeit vom pH-Wert.^[98]

5.3 Darstellung von Natriumtetrametaphosphat (20)

Das Tetrametaphosphat (20) konnte käuflich nicht erworben werden und wurde nach der Methode von Bell *et al.*^[96] dargestellt. Dabei wird Phosphorpentaoxid langsam in kaltem Wasser gelöst, so dass die Temperatur 15 °C nicht überschreitet. Anschließende Neutralisation der Lösung verhindert die Hydrolyse der gebildeten Tetrametaphosphorsäure. Durch die Zugabe von Natriumchlorid bildet sich das Natriumsalz aus, welches über Nacht bei Temperaturen unter 25 °C als Decahydrat ausfallen sollte. Allerdings zeigte sich, dass auch nach Lagerung von mehreren Tagen bei 20 °C keine Kristallbildung einsetzte. Auch die Lagerung bei 4 °C brachte keinen Erfolg. Deshalb wurde die Lösung auf 45 °C temperiert, da sich bei Temperaturen über 40 °C das Tetrahydrat bilden soll.^[96] Tatsächlich kristallisierte bei dieser Temperatur ein weißer Feststoff aus. Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigte die für das Tetrametaphosphat (20) charakteristische Verschiebung von -23.7 ppm. Neben diesem Signal war jedoch auch ein Signal bei -21.4 ppm zu erkennen. Dieses spricht für das Vorhandensein von kleinen Mengen des Trimetaphosphats (19). Da für die Messungen möglichst reines Tetrametaphosphat (20) benötigt wird, wurde nach einer Methode zur Reinigung des Tetrametaphosphats (20) gesucht. Neben der

Ionenchromatographie^[99-101] wird in der Literatur vor allem die Papierchromatographie^[102-106] zur Auftrennung von Phosphaten verwendet. Eine weitere und weitaus einfachere Methode ist die Umkristallisation nach Lindenbaum *et al.*^[100] Diese stellten dazu eine gesättigte wässrige Lösung her. Anschließend ließen sie die Hälfte des Wassers durch Lagerung im Exsikkator über Natriumhydroxid verdampfen, wodurch reines Natriumtetrametaphosphat (**20**) auskristallisierte. Tatsächlich konnte nach dieser Methode das synthetisierte Tetrametaphosphat (**20**) gereinigt werden.

5.4 ³¹P-NMR Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor 17

5.4.1 Titration mit Monophosphat (7)

Bei der Titration mit Monophosphat (**7**) musste auf Grund der geringen Konzentration des Phosphats eine relativ hohe Anzahl von Scans (NS = 10000) durchgeführt werden. Dies führte zu sehr langen Messzeiten von über 5 Stunden pro ³¹P-NMR-Spektrum. Deshalb wurde der *trans*-Rezeptor **17** zunächst nur bis zu 2.0 Äquivalenten titriert und dabei in 0.2 eq.-Schritten zugegeben. In einer späteren Messung wurden die Titrationsschritte von 2.5 bis 5.0 Äquivalenten unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Abb. 5.3 zeigt die ³¹P-NMR-Spektren der Titration. Das Signal des Monophosphats (**7**) vor Zugabe des Rezeptors **17** liegt in Übereinstimmung mit Literaturwerten^[98] bei 2.59 ppm. Dabei ist die Lage des Signals wie bei den Vanadaten abhängig vom Protonierungsgrad und somit vom pH-Wert der Lösung.

Dieses Signal verbreitert sich bei Zugabe von *trans*-**17** und erfährt einen Tieffeldshift. Nach Zugabe von 1.0 Äquivalenten des Rezeptors **17** ist das Signal nicht mehr erkennbar. Allerdings ist ab der Zugabe von 0.4 Äquivalenten **17** ein zweites Signal sichtbar. Dieses liegt bei ca. 6.5 ppm und ist damit im Vergleich zum freien Monophosphat (**7**) stark zu Tieffeld verschoben. Bei steigender Zugabe des Rezeptors **17** wird dieses Signal zur Hauptspezies. Außerdem wird es weiter zu Tieffeld verschoben.

Eine mögliche Interpretation der Titrationsspektren wäre die Annahme, dass das Signal bei 2.6 bis 3.0 ppm dem freien Monophosphat (**7**) zugewiesen werden kann. Das deutlich zu Tieffeld verschobene Signal bei ca. 6.5 ppm wäre demnach durch ein

komplexiertes Monophosphat (**7**) zu erklären. Der Austausch zwischen dem komplexierten Monophosphat und dem freien Monophosphat (**7**) ist langsam, so dass zwei einzelne Signale im Spektrum sichtbar sind.

Eine zweite Erklärung wäre die, dass es sich sowohl bei dem im Vergleich zum Signal der reinen Monophosphatlösung leicht verschobenen und verbreiterten, als auch bei dem neu auftretenden Signal um 6.5 ppm um komplexierte Monophosphat-Spezies handelt. Diese beiden Spezies stehen jeweils in einem schnellen Gleichgewicht mit dem freien Monophosphat (**7**), wodurch die Breite der Signale zu erklären ist. Die relativ starke Verschiebung der zweiten Spezies müsste dann durch ein anderes Koordinationsmuster zustande kommen als es bei dem nur leicht verschobenen Signal der Fall ist.

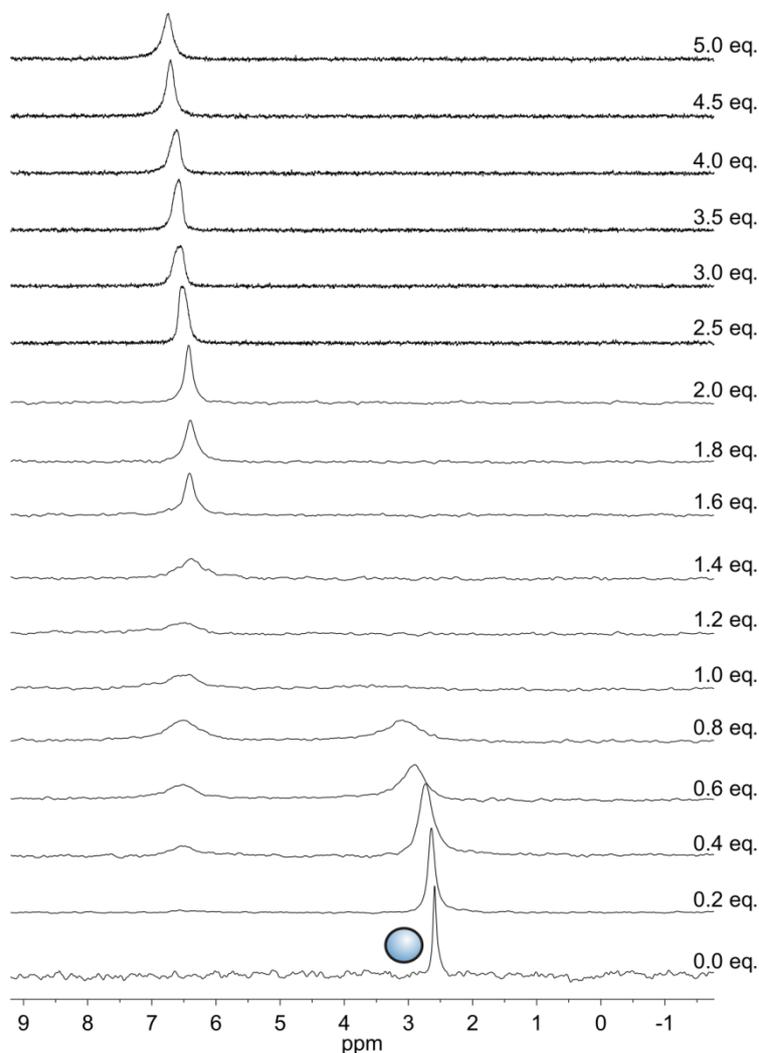


Abb. 5.3: ^{31}P -NMR-Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer 3.00 mM Natriummonophosphatlösung (**7**) ($[\mathbf{17}] = 0.00$ bis 15.0 mM (0.0 bis 5.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $[\text{NaNO}_3] = 150$ mM, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K).

Die Hypothese, dass es sich um mehrere komplexierte Monophosphat-Spezies handelt, wird auch durch die neben den ³¹P-NMR-Spektren aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der Titration gestützt (s. Abb. 5.4). Da die Signale der Cycleneinheiten des Rezeptors **17** durch die, auf Grund der sehr viel höheren Konzentration, größeren Signale des Puffers verdeckt werden, kann nur eine Betrachtung der aromatischen Signale des Rezeptors **17** erfolgen. Das Spektrum des *trans*-Rezeptors **17** in Abwesenheit von Phosphaten zeigt im aromatischen Bereich zwei Dubletts bei 7.84 ppm und 7.53 ppm. Häufig sind daneben noch zwei weitere Dubletts für das in geringen Mengen vorliegende *cis*-Isomer zu sehen (7.20 u. 6.92 ppm). Betrachtet man allerdings den aromatischen Bereich der ¹H-NMR Spektren der Titration des *trans*-Rezeptors **17** mit Monophosphat (**7**), so erkennt man deutlich mehrere Signale. Bei einer Zugabe von 0.2 Äquivalenten *trans*-**17** sind zwei verbreiterte Dubletts im Bereich des freien Rezeptors **17** zu erkennen (Abb. 5.4, blau unterlegt). Des Weiteren sind allerdings auch zwei breite Signale sichtbar (Abb. 5.4, rot unterlegt). Diese sind im Vergleich zu denen des freien Rezeptors **17** stark zu Hochfeld verschoben und liegen um 7.4 und 7.2 ppm. Somit kann es sich dabei nicht um kleine Anteile des *cis*-Isomers handeln, da die Signale des *cis*-Rezeptors **17** noch weiter Hochfeld liegen. Bei weiterer Zugabe von *trans*-**17** (0.4 eq.) entstehen zusätzlich zwei neue Signale um 7.75 und 7.45 ppm (Abb. 5.4, grün unterlegt). Mittels ¹H-COSY Messungen an einigen Titrationspunkten wurde ermittelt, welche Signale jeweils zu der gleichen Spezies gehören. Die weit hochfeld verschobenen Signale gehören zur Hauptspezies während der Titration, da ihr Integral am größten ist. Dieser Spezies kann im ³¹P-NMR-Spektrum das Signal bei 6.5 ppm zugeordnet werden. Die ¹H-NMR-Signale sind zunächst deutlich als Dublett zu erkennen. Erst ab ca. 1.4 Äquivalenten zugegebenem Rezeptor **17** werden sie immer breiter und sind schließlich kaum noch zu erkennen. Umgekehrt werden die im Vergleich zu den Signalen des freien Rezeptors **17** nur leicht Hochfeld verschobenen Signale und die Signale im Bereich des freien Rezeptors **17** (Abb. 5.4, grün u. blau unterlegt) im Laufe der Titration größer und leichter als Dublett erkennbar. Außerdem lässt sich bei den leicht verschobenen Signalen eine Schulter erkennen, so dass es sich eventuell um vier, eindeutig aber um drei verschiedene Rezeptor-Monophosphatspezies handeln muss.

Erstaunlich ist, dass die bei den Titrationen mit Vanadat aufgenommenen ¹H-NMR Spektren nicht so viele Signale aufwiesen. Entweder liegen mehr unterscheidbare

Phosphat-Rezeptor-Komplexe als Vanadat-Rezeptor-Komplexe vor oder aber die Signale sind in den ^1H -NMR Spektren der Vanadat-Titrationsen auf Grund der geringeren Konzentrationen nicht sichtbar. Da die Titrationsen mit den Phosphaten bei höheren Konzentrationen aufgenommen wurden, wäre es möglich, dass der freie Rezeptor **17** schon ohne Zugabe von Phosphat bzw. Vanadat in der Lage ist, beispielsweise durch Überbrückung mit Hydroxidionen, höhere Aggregate zu bilden. Eine weitere Möglichkeit wäre eine schichtweise Anordnung der Rezeptoren **17** durch π - π stacking der Azobenzoleinheiten. Dadurch wären die Benzolringe nicht nur in ihrer Drehbarkeit eingeschränkt, sondern würden sich auch in ihrer elektronischen Umgebung von dem freien Rezeptor **17** unterscheiden. Solche Anordnungen können sich leichter bei höheren Konzentrationen ausbilden. Aufschluss über eine mögliche Aggregatbildung der einzelnen Rezeptormoleküle **17** untereinander würde eine konzentrationsabhängige ^1H -NMR Titration des Rezeptors **17** ohne Zugabe von Phosphat bzw. Vanadat geben. Diese Messungen stehen allerdings noch aus.

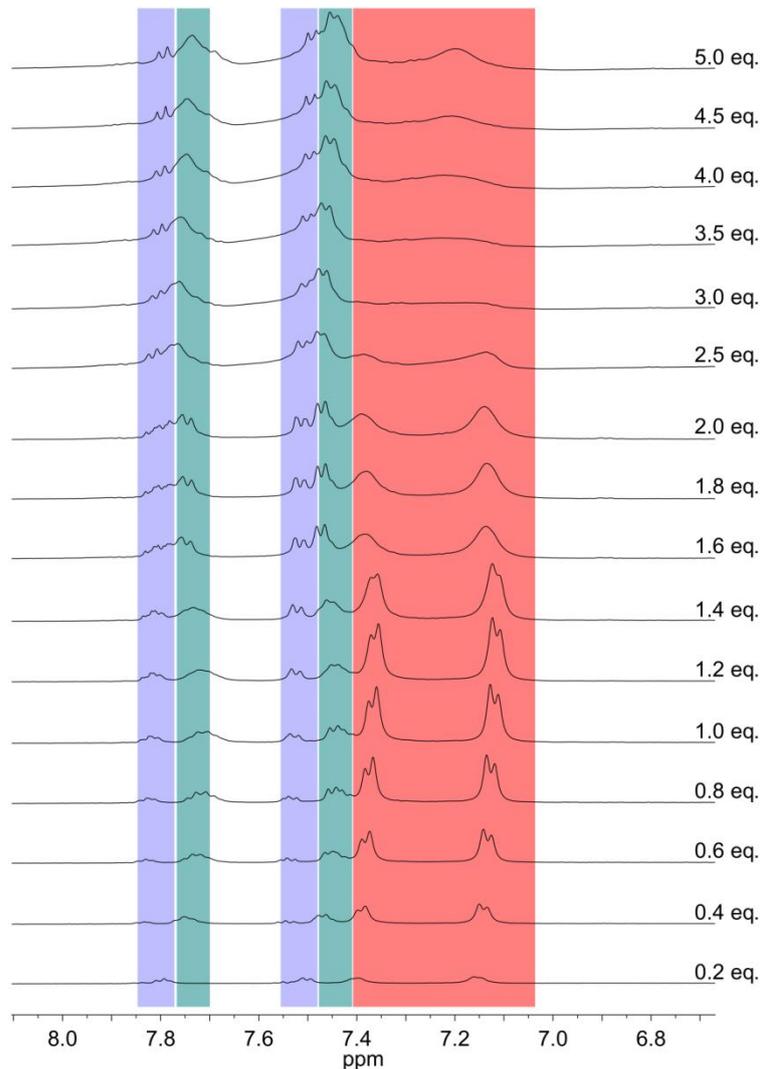


Abb. 5.4: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren der Titration von *trans*-**17** zu Monophosphat (**7**) ([Na₃PO₄] = 3.00 mM, [**17**] = 0.00 bis 15.0 mM (0.0 bis 5.0 eq.), [CHES] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM, [NaNO₃] = 150 mM, pH 9.5, D₂O:H₂O = 1:9, T = 298 K).

Um möglicherweise weitere Hinweise über die Struktur der Komplexspezies zu erhalten, wurden bei den Titrationspunkten 1.0 eq. und 2.0 eq. NMR-Diffusionsexperimente durchgeführt. Bei dieser Methode lässt sich eine Aussage über den Diffusionskoeffizienten eines Moleküls und damit über den Hydrodynamischen Radius des Moleküls machen^[107-109]. Abb. 5.5 zeigt das NMR-Diffusionsspektrum mit 1.0 Äquivalenten zugegebenem Rezeptor **17**. Die beiden in kleineren Konzentrationen vorliegenden Rezeptorspezies haben sehr ähnliche Diffusionskoeffizienten, während der Diffusionskoeffizient der Hauptspezies etwas kleiner ist. Mittels der Stoke-Einstein-Gleichung (3)^[110] und einer Viskosität η von 0.89 mPa s^[111] für Wasser wurden aus den Diffusionskoeffizienten D die hydrodynamischen Radien grob abgeschätzt.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (3)$$

Der hydrodynamische Radius der Hauptspezies ist etwas größer als die der anderen Spezies. Eine Koordination von einem oder zwei Monophosphaten (**7**) hat wahrscheinlich auf Grund der relativ geringen Größenunterschiede zwischen freiem Rezeptor **17** und mit Phosphat (**7**) koordiniertem Rezeptor **17** kaum einen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Hauptspezies eventuell um eine Spezies mit zwei überbrückten Rezeptormolekülen handeln könnte. Die anderen beiden Signalsätze im ^1H -NMR könnten möglicherweise auf Grund ihrer recht ähnlichen hydrodynamischen Radien durch Rezeptormoleküle mit einem bzw. zwei koordinierten Monophosphaten (**7**) erklärt werden. Genauere Aussagen lassen sich anhand der Diffusionsspektren jedoch nicht machen, so dass keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

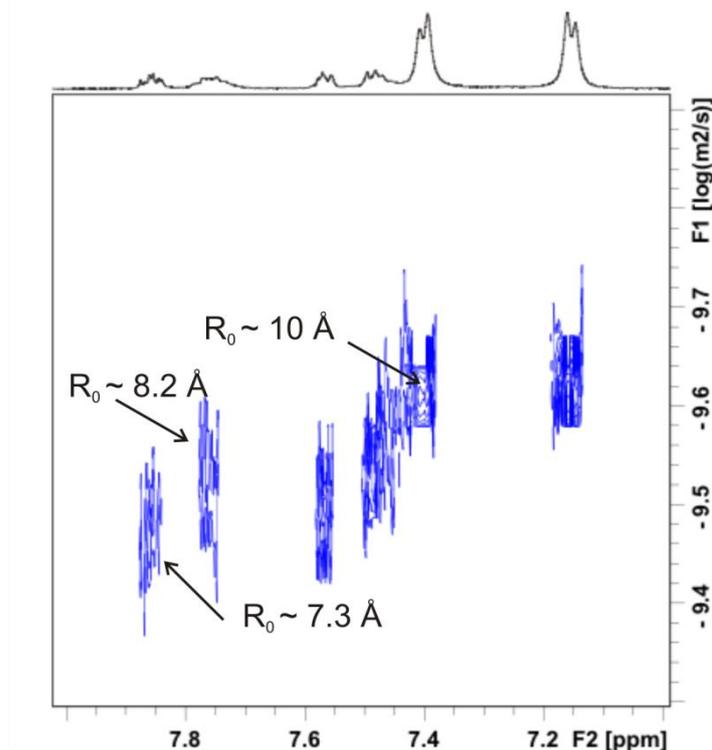


Abb. 5.5: NMR-Diffusionsexperiment mit 3.00 mM *trans*-**17** (1.0 eq.) und 3.00 mM Na_3PO_4 (**7**) ([CHES] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM, [NaNO_3] = 150 mM, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298\text{ K}$).

5.4.1.1 Schaltversuche

Die beiden Isomere des Rezeptors **17** unterscheiden sich möglicherweise in ihrem Komplexierungsverhalten bezüglich des Monophosphats (**7**). Aus den in Kap. 4.4 beschriebenen ^{51}V -NMR Titrationsen geht hervor, dass der *trans*-Rezeptor **17** hauptsächlich zur Komplexierung von Tetravanadat (**50**) und Divanadat (**13**) befähigt ist. Die starke Verschiebung des Monophosphatsignals weist jedoch darauf hin, dass das *trans*-Isomer von **17** zumindest bei den höheren Konzentrationen ebenfalls das Monomer **7** komplexieren kann. Die ^{51}V -NMR Messungen mit dem *cis*-Isomer des Rezeptors **17** hingegen deuteten darauf hin, dass *cis*-**17** keines der Vanadate bzw. Phosphate komplexiert. Eine Anreicherung des *cis*-Isomers von **17** könnte demnach eine Veränderung im ^{31}P -NMR Spektrum zur Folge haben. Deshalb wurden Proben aus der Titration des *trans*-Rezeptors **17** jeweils für eine halbe Stunde mit Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet und anschließend sowohl ein ^{31}P -NMR als auch ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen.

Die ^{31}P -NMR Spektren bei 1.0 und 2.0 Äquivalenten zugegebenem Rezeptor **17** sind in Abb. 5.6 abgebildet. Bei beiden Titrationspunkten ist vor Belichtung das im Vergleich zum Signal des unkomplexierten Monophosphats (**7**) stark zu Tieffeld verschobene Signal bei ca. 6.5 ppm das Hauptsignal. Während nach der Zugabe von 1.0 Äquivalenten noch ein zweites Signal bei ca. 3.5 ppm zu erkennen ist, ist dieses bei 2.0 Äquivalenten nicht mehr vorhanden. Nach Belichtung der Proben enthalten diese ungefähr 70 % des *cis*-Isomers von **17**. Das ^{31}P -NMR Spektrum der Probe mit einem Äquivalent zutitriertem Rezeptor **17** zeigt ebenfalls zwei Signale bei 6.5 und 3.5 ppm. Allerdings ist das Signal bei 3.5 ppm nun deutlich größer als das bei 6.5 ppm, während es sich vor der Belichtung kaum vom Grundrauschen abhob. Bei 2.0 Äquivalenten zugegebenem Rezeptor **17** hingegen bleibt das Signal bei 6.5 ppm das Hauptsignal. Allerdings entsteht auch hier ein zweites Signal, welches bei 4.8 ppm liegt. Auf Grund der Breite der Signale überlappt dieses mit dem Signal bei 6.5 ppm.

5.4.2 Titration mit Diphosphat (8)

Bei der Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer 3.00 mM Natriumdiphosphatlösung konnte die Zahl der Scans im Vergleich zu der Titration mit Monophosphat (**7**) (s. Abschnitt 5.4.1) auf Grund der größeren Zahl der Phosphoratome verringert werden. Wie auch schon bei der Titration mit Monophosphat (**7**) kann durch Zugabe des Rezeptors **17** eine Verschiebung des Signals beobachtet werden (s. Abb. 5.7). Allerdings verschiebt sich hier das Signal nicht wie beim Monophosphat (**7**) zu tieferem Feld sondern zunächst in geringem Maße Hochfeld. Bei den Titrations des *trans*-Rezeptors **17** mit den Vanadaten wurde bereits diskutiert (s. Abschnitt 4.4), dass mehrere Faktoren bei der Verschiebung der Signale berücksichtigt werden müssen. Zum einen wird durch die Koordination der Phosphate über den Sauerstoff an das Zink des Rezeptors **17** die Lage des Signals beeinflusst. Des Weiteren können sich aber auch Wasserstoffbrücken von den Amin-Protonen des Rezeptors **17** zu den Sauerstoffen der Phosphate ausbilden. Dies kommt einer Protonierung des entsprechenden Phosphats sehr nahe. Eine solche Protonierung des Phosphats verursacht eine Verschiebung des entsprechenden Signals zu Hochfeld. Andererseits wird durch die Zink-Koordination das Signal Tieffeld verschoben. Möglicherweise wird also das Diphosphat (**8**) zunächst mehr durch eine Protonierung beeinflusst als durch die Koordination an das Zink. Erstaunlicherweise wird nach Zugabe von 1.4 Äquivalenten **17** die höchste Verschiebung zu hohem Feld beobachtet. Danach wird das Signal bei weiterer Zugabe des Rezeptors **17** wieder in entgegengesetzte Richtung verschoben. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, dass bei höherer Konzentration des Rezeptors **17** ein Unterschuss an Diphosphat (**8**) vorhanden ist. Da der Austausch zwischen koordinierter Spezies und freier Spezies sehr schnell stattfindet, ist im NMR nur das gemittelte Signal von freier und gebundener Phosphatspezies zu sehen. Bei einem Überschuss des Rezeptors **17** liegt das Gleichgewicht jedoch stark auf Seiten der koordinierten Spezies, so dass die Koordination an das Zink und die damit verbundene Signalverschiebung mehr und mehr zum Tragen kommt.

Der *trans*-Rezeptor **17** scheint also durchaus in der Lage zu sein, Diphosphat (**8**) zu binden. Allerdings lässt sich durch die Titration keine Aussage über die Stöchiometrie der Komplexe machen.

Bei der Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu Diphosphat (**8**) wurden neben den ³¹P-NMR-Spektren auch ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Diese ähneln denen der

Titration mit Monophosphat (**7**) sehr. Wie schon bei der Monophosphat-Titration sind im aromatischen Bereich der ^1H -NMR-Spektren mehrere Signale zu erkennen, die mittels ^1H -COSY mehreren Spezies zugeordnet werden konnten. Im Laufe der Titration entstehen dabei mindestens drei, wahrscheinlich aber sogar eine vierte Spezies, deren Signale nur als Schulter zu erahnen sind. Wieder ist die Hauptspezies der Titration im Vergleich zum freien *trans*-Rezeptor **17** stark Hochfeld verschoben (s. Abb. 5.8 rot unterlegt).

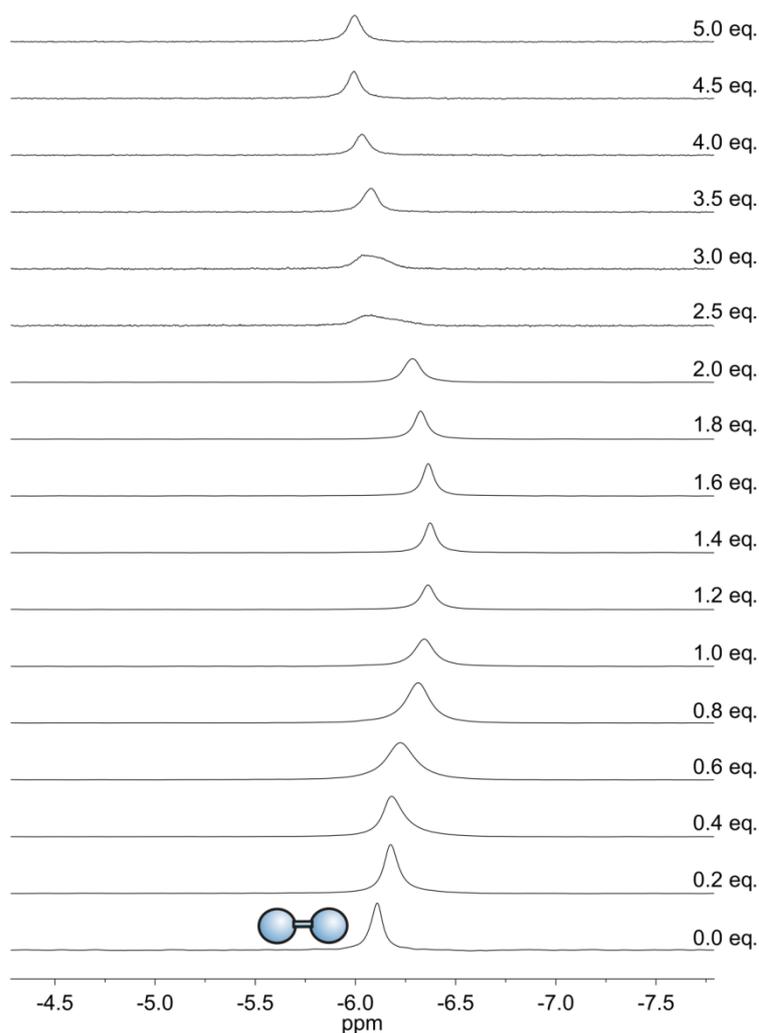


Abb. 5.7: Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer 3.00 mM Natriumdiphosphatlösung (**8**) ([**17**] = 0.00 bis 15.0 mM (0.0 bis 5.0 eq.), [CHES] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM, [NaNO₃] = 150 mM, pH 9.5, D₂O:H₂O = 1:9, T = 298 K).

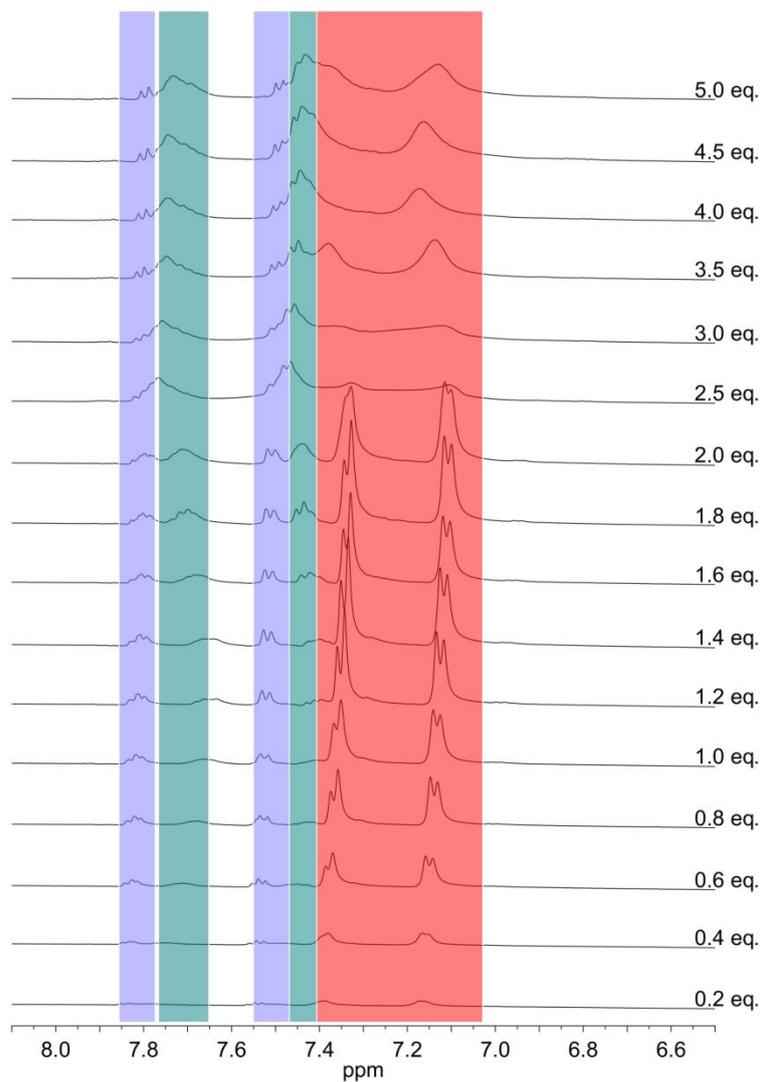


Abb. 5.8: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der Titration von *trans*-**17** zu Diphosphat **8** ($[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7] = 3.00 \text{ mM}$, $[\mathbf{17}] = 0.00 \text{ bis } 15.0 \text{ mM}$ (0.0 bis 5.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$, $[\text{NaNO}_3] = 150 \text{ mM}$, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298 \text{ K}$).

5.4.2.1 Röntgenstruktur des Rezeptors 17 mit Diphosphat (8)

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zahlreiche Versuche zur Kristallisation des Rezeptors **17** mit den Vanadaten bzw. Phosphaten unternommen, um dadurch einen unabhängigen Hinweis auf die Stöchiometrie und die Struktur der Komplexe zu erhalten. Diese blieben jedoch erfolglos, da die Kristalle, die erhalten wurden, zu klein und empfindlich waren.

Bei der Titration des photoschaltbaren Rezeptors mit Diphosphat (**8**) konnte nach einigen Tagen eine Kristallbildung in den NMR-Röhrchen beobachtet werden. Diese Kristalle bildeten sich vor allem in den NMR-Röhrchen mit hohen Äquivalenten an zugegebenem Rezeptor **17**. Allerdings konnten die Kristalle im Institut für Anorganische Chemie auf Grund ihrer zu geringen Größe nicht vermessen werden. Deshalb wurden sie von Prof. Dr. Englert an der RWTH Aachen vermessen, da dort mit Hilfe einer Mikrofocusröhre auch kleinere Kristalle vermessen werden können. Trotzdem bereitete die Strukturanalyse auch dort Probleme. Zum einen waren die Kristalle extrem empfindlich und gingen schon nach kurzer Entfernung aus der Mutterlauge kaputt. Dies legt die Gegenwart von großen Mengen Lösungsmittel im Kristall nahe. Außerdem blieb die Auflösung trotz langer Aufnahmezeit sehr gering, so dass ca. 40 % des Zellvolumens nicht bestimmbar waren. Eindeutig identifizierbar waren jedoch ein Diphosphat-Tetraanion, zwei Zink-Dikationen sowie zwei organische Reste des Rezeptors **17** in der Einheitszelle. Außerdem konnte noch ein Wassermolekül lokalisiert werden. Das große Restvolumen konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Dieses enthält wahrscheinlich die Nitrat-Gegenionen des Rezeptors **17** und Wasser.

Eindeutig erkennbar war die Ausbildung von linearen Koordinationspolymeren im Festkörper. Jeweils zwei Rezeptormoleküle **17** koordinieren an eine PO₄-Einheit des Diphosphats (**8**) und nehmen diese praktisch in eine „Zange“. Diese beiden Rezeptormoleküle **17** liegen dabei mit ihren Azobenzoleinheiten flach aufeinander. An die zweite PO₄-Einheit des Diphosphats (**8**) koordinieren ebenfalls zwei parallel zueinander liegende Rezeptormoleküle **17**. Sie sind jedoch um 90° zu den anderen Rezeptormolekülen **17** verdreht. An der zweiten Cycleneinheit koordinieren die Rezeptoren **17** an ein weiteres Diphosphat (**8**), welches wiederum an der zweiten PO₄-Einheit mit einem neuen Rezeptorpaar verbunden ist. Dadurch entsteht eine lange kettenförmige Struktur mit abwechselnd um 90° verdrehten Rezeptorpaaren.

Die Kristallstruktur bestätigt damit die bereits aus den ^{51}V -NMR Titrations gewonnene Information, dass das *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors **17** einen Komplex mit Divanadat (**13**) bzw. Diphosphat (**8**) mit einer Rezeptor **17** zu Divanadat (**8**) Stöchiometrie von 2:1 ausbildet. Auch im Festkörper liegt diese Stöchiometrie vor.

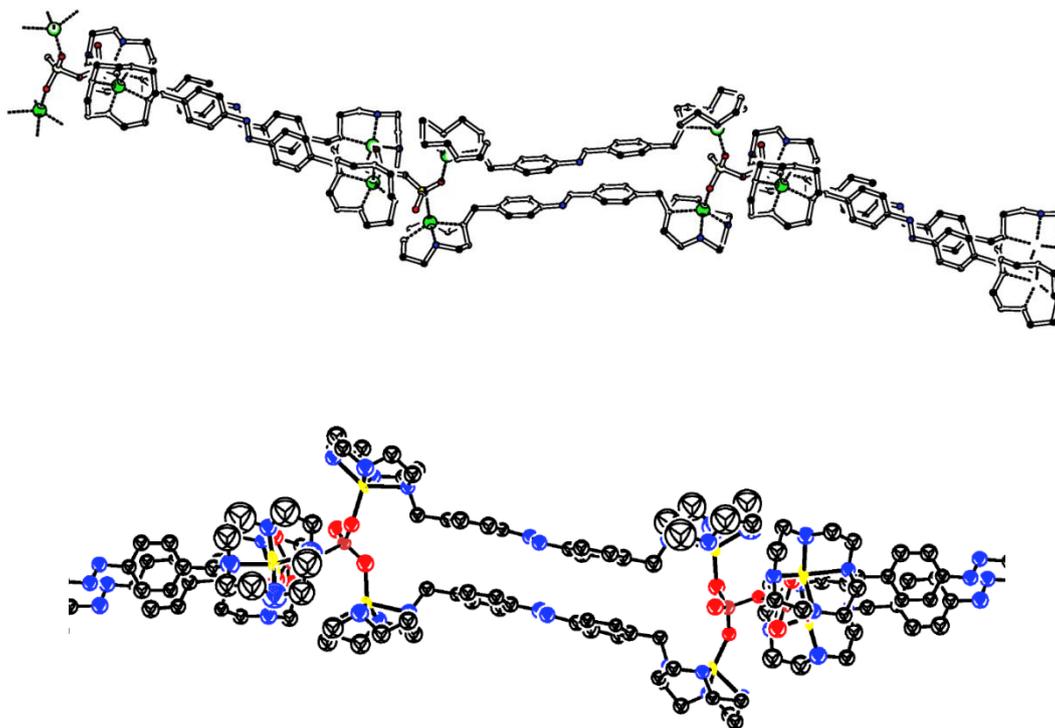


Abb. 5.9: Aus der Kristallstruktur erhaltenes Bindungsmuster des Rezeptors **17** mit Diphosphat (**8**).

5.4.2.2 Schaltversuche

Wie bei der Titration mit Monophosphat (**7**) wurden auch bei der Titration mit Diphosphat (**8**) einzelne Titrationspunkte zur Anreicherung des *cis*-Rezeptors **17** mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt.

Abb. 5.10 zeigt die Titrationspunkte bei 1.0 und 2.0 zugegebenem Rezeptor **17** vor und nach der Belichtung. Die Lage des Signals verschiebt sich bei beiden Titrationspunkten durch Anreicherung des *cis*-Isomers nur sehr leicht in Richtung Hochfeld. Während das Signal bei 2.0 eq. vor Belichtung bei -6.29 ppm liegt, hat es danach eine chemische Verschiebung von -6.33 ppm. Die Verschiebung des Signals ist also vernachlässigbar klein. Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass das Signal

bei beiden Titrationspunkten nach Schaltung zum *cis*-Isomer **17** deutlich schmaler wird. Die Verbreiterung des Signals kommt durch den schnellen Austausch zwischen komplexiertem und freiem Diphosphat (**8**) zustande, wodurch sich insgesamt ein für die beiden Spezies gemitteltes Signal ergibt. Möglicherweise ergibt sich also aus dem schmalen Signal nach Belichtung ein Hinweis darauf, dass das Diphosphat (**8**) durch den *cis*-Rezeptor **17** weniger stark oder gar nicht komplexiert werden kann. Der *trans*-Rezeptor **17** hingegen kann das Diphosphat (**8**) gut komplexieren, wodurch die Signalverbreiterung zustande kommt. Diese Komplexierung durch den *trans*-Rezeptor **17** wird durch die ^{51}V -NMR Messungen und die dazu durchgeführten Rechnungen^[82] sowie die erhaltene Kristallstruktur bestätigt.

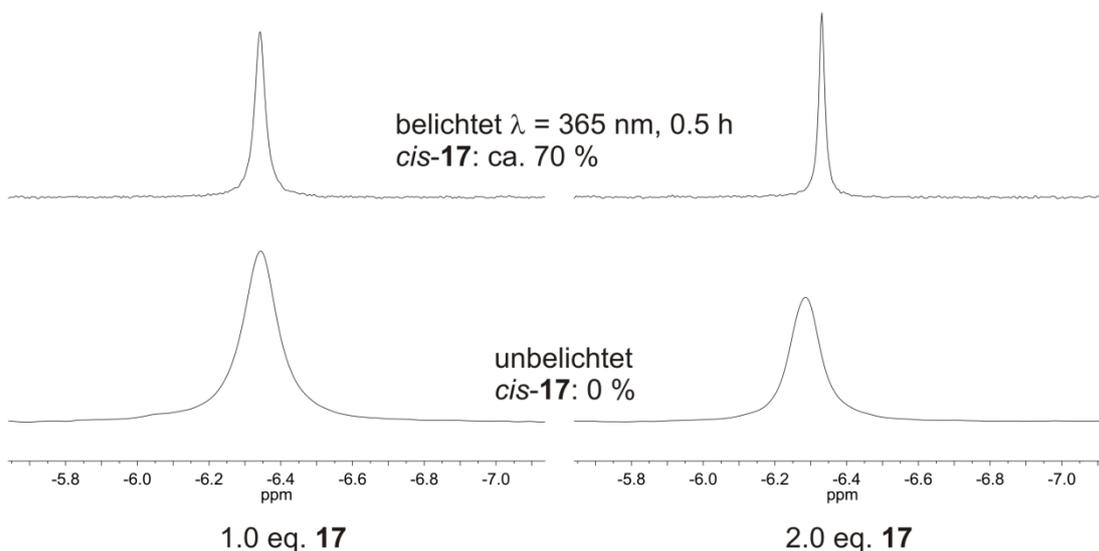


Abb. 5.10: ^{31}P -NMR Spektren einer 3.0 mM Natriumdiphosphatlösung mit Zugabe von 3.00 mM (links) bzw. 6.00 mM (rechts) Rezeptor **17**. Unten: Vor Belichtung, *cis*-**17**: 0 %. Oben: Nach Belichtung, $\lambda = 365\text{ nm}$, 0.5 h, *cis*-**17**: ca. 70 %. ([CHES] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM, [NaNO₃] = 150 mM, pH 9.5, D₂O:H₂O = 1:9, T = 298 K).

5.4.3 Titration mit Triphosphat (**18**)

Die Titration des Rezeptors **17** mit Triphosphat (**18**) ist in Abb. 5.11 abgebildet. In dem Spektrum der reinen Natriumtriphosphat-Lösung (0.0 eq.) sind deutlich ein Dublett für die beiden äußeren Phosphorkerne sowie ein Triplett für das innere Phosphoratom zu erkennen. Allerdings sind neben diesen beiden Signalen auch

zwei Singulets bei -6.13 ppm und 2.59 ppm (nicht in Abb. 5.11 mit abgebildet) zu erkennen. Dies liegt an einer Verunreinigung des käuflich erworbenen Natriumtriphosphats (**18**) mit Monophosphat (**7**) und Diphosphat (**8**). Da kein höherer Reinheitsgrad käuflich zu erwerben war und eine Abtrennung der störenden Phosphate nur schwer möglich ist, wurde die Anwesenheit kleiner Mengen von Mono- (**7**) und Diphosphat (**8**) in Kauf genommen.

Ein weiteres Problem ergab sich bei der Vorbereitung der Titration. Hierfür wurden für jeden Titrationspunkt ein NMR-Röhrchen zunächst mit der entsprechenden Menge Triphosphat- und Pufferstammlösung befüllt und anschließend mit der adäquaten Menge Rezeptorstammlösung aufgefüllt. Dabei fiel jedoch vor allem bei höheren Konzentrationen bei der Zugabe des Rezeptors **17** ein orangener amorpher Feststoff aus. Die Titration konnte auf Grund dessen nur bis zu einer Zugabe von 1.6 eq. des *trans*-Rezeptors **17** durchgeführt werden. Wahrscheinlich bildet sich bei Zugabe von **17** ein Koordinationspolymer mit Trimetaphosphat aus, welches dann ausfällt.

Aus den Titrationskurven lässt sich deutlich eine Verbreiterung der Signale bei Zugabe des *trans*-Rezeptors **17** erkennen. Des Weiteren werden die Signale leicht hochfeld verschoben. Diese Verbreiterung und Verschiebung der Signale ist vermutlich auf einen schnellen Austausch zwischen komplexiertem Triphosphat (**18**) und freiem in Lösung befindlichen Triphosphat (**18**) zurückzuführen. Wie bei allen ³¹P-NMR Titrationsen konnte auch hier keine Aussage über die genaue Stöchiometrie der Komplexe gemacht werden, da Berechnungen auf Grund der zu hohen Phosphatkonzentrationen nicht möglich waren.

Wie bei den Messungen mit Mono- (**7**) und Diphosphat (**8**) wurden parallel zu den ³¹P-NMR Spektren auch ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Diese ähneln denen der Titrationsen mit Mono- (**7**) und Diphosphat (**8**) sehr. Bei der Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu Triphosphat (**18**) sind mindestens drei Spezies zu erkennen (s. Abb. 5.12). Die bei 7.55 ppm erkennbare Schulter deutet sogar auf das Vorhandensein einer vierten Spezies hin. Die Hauptspezies der Titration ist wie bei den Titrationsen von Mono- (**7**) und Diphosphat (**8**) wieder im Vergleich zum freien *trans*-Rezeptor **17** stark zu Hochfeld verschoben. Auch die Verbreiterung der anfänglichen Dubletts konnte schon zuvor beobachtet werden.

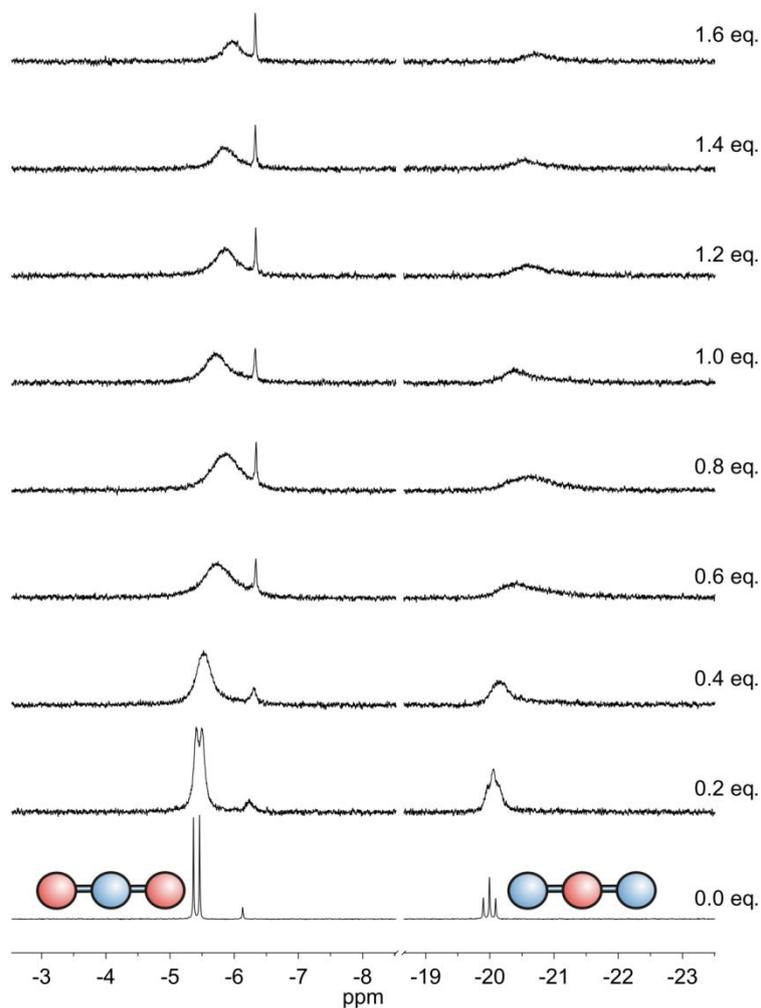


Abb. 5.11: Titration von *trans*-17 zu einer 3.00 mM Natriumtriphosphatlösung (18) ([17] = 0.00 bis 4.80 mM (0.0 bis 1.6 eq.), [CHES] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM, [NaNO₃] = 150 mM, pH 9.5, D₂O:H₂O = 1:9, T = 298 K)

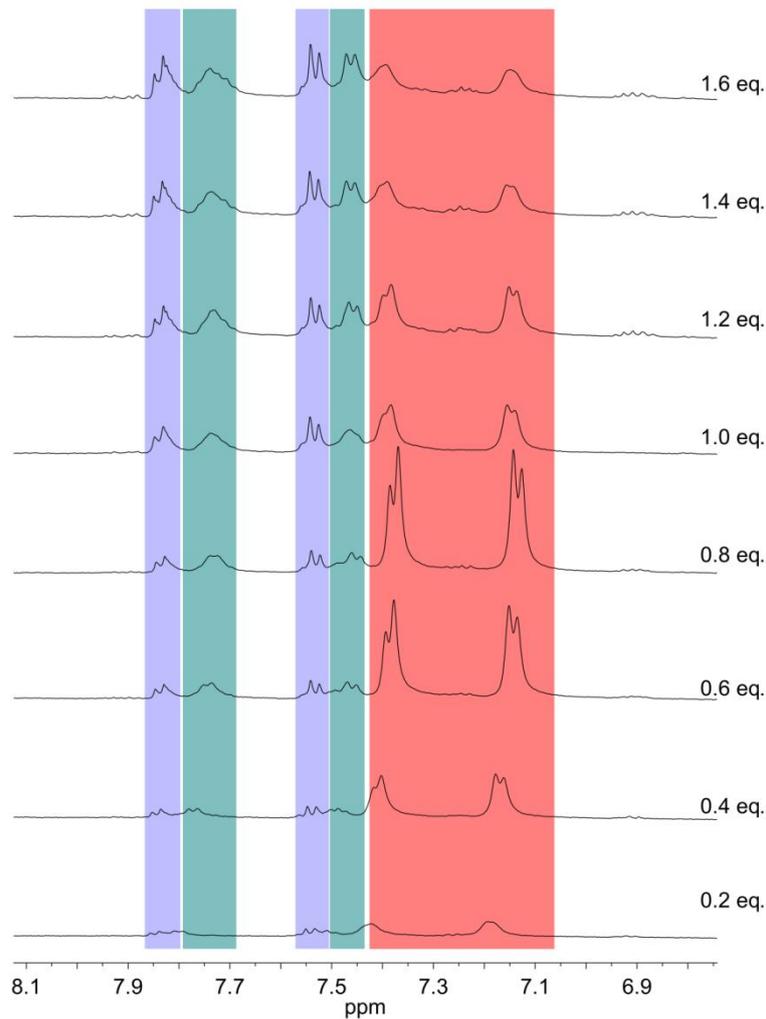


Abb. 5.12: Ausschnitt aus den ^1H -NMR Spektren der Titration von *trans*-**17** zu Triphosphat (**18**) ($[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}] = 3.00 \text{ mM}$, $[\text{17}] = 0.00$ bis 4.80 mM (0.0 bis 1.6eq.), $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$, $[\text{NaNO}_3] = 150 \text{ mM}$, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298 \text{ K}$).

5.4.4 Titration mit Trimetaphosphat (**19**)

Das Signal des cyclischen Trimetaphosphats (**19**) vor Zugabe des *trans*-Rezeptors **17** liegt bei -21.45 ppm . Auch während der Titration mit dem *trans*-Rezeptor **17** ändert sich die Lage des Signals kaum (s. Abb. 5.13). So liegt es nach Zugabe von 5.0 Äquivalenten bei -21.47 ppm . Allerdings verbreitert es sich im Laufe der Titration, was auf eine Koordination des Trimetaphosphats (**19**) an den *trans*-Rezeptor **17** hinweist. Des Weiteren entsteht ab der Zugabe von 3.0 Äquivalenten in sehr geringer Intensität ein zweites Signal bei -6.24 ppm (auf Grund der sehr kleinen

Intensität nicht in Abb. 5.13 mit abgebildet). Dieses Signal ist somit so stark tieffeld verschoben, dass es schon im Bereich des freien Diphosphats (**8**) liegt. Diese starke Tieffeldverschiebung kommt möglicherweise durch Koordination des Trimetaphosphats (**19**) an freies Zink zustande. Die Röntgenstruktur von Kristallen, die aus einer Lösung des *trans*-Rezeptors **17** mit Natriumtrimetaphosphat (**19**) erhalten wurden, zeigte, dass das Zink aus dem Rezeptor **17** herausgelöst vorlag. Dieses Zink wird von zwei Trimetaphosphat-Molekülen **19** und zwei Wassermolekülen koordiniert (s. Abb. 5.14). Die organischen Reste der Rezeptoren **17** liegen unabhängig neben diesen Zink-Trimetaphosphat-Komplexen in einer geschichteten Anordnung vor. Es ist also durchaus möglich, dass das Zink durch das Trimetaphosphat (**19**) aus dem Rezeptor **17** herausgelöst wird. Dies sollte umso wahrscheinlicher sein, je saurer der pH-Wert der Lösung ist. Da der pH-Wert der Lösung für die Kristalle nicht eingestellt wurde, lag dieser sehr wahrscheinlich im sauren Bereich. Allerdings könnte auch schon bei pH 9.5 durch die stark chelatisierende Wirkung des Trimetaphosphats (**19**) das Zink in geringen Mengen aus dem Rezeptor **17** gelöst werden, wodurch das Signal bei -6.24 ppm durch die starke Koordination an das Zink zustande kommt.

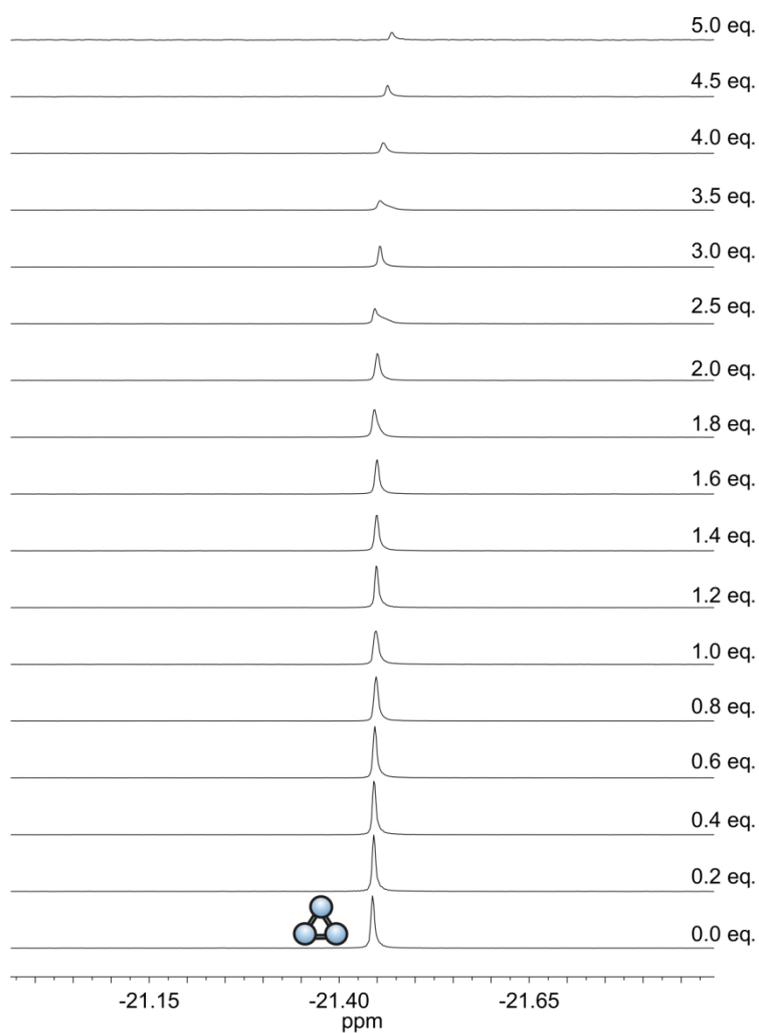


Abb. 5.13: Titration von *trans*-**17** zu einer 3.00 mM Natriumtrimetaphosphatlösung (**19**) ([**17**] = 0.00 bis 15.0 mM (0.0 bis 5.0 eq.), [CHES] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM, [NaNO₃] = 150 mM, pH 9.5, D₂O:H₂O = 1:9, T = 298 K).

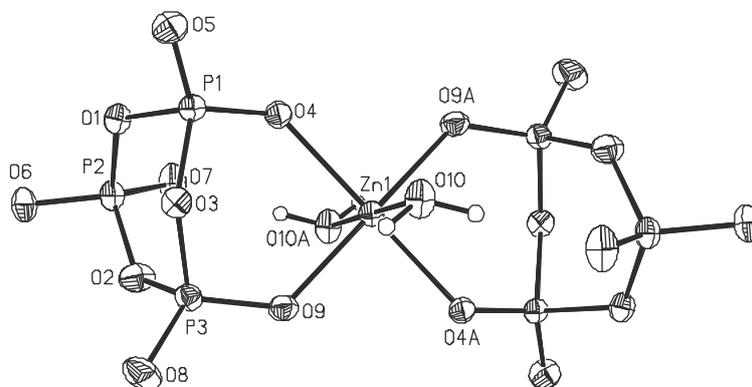


Abb. 5.14: Kristallstruktur von Trimetaphosphat (**19**), welches an Zink koordiniert ist. Dieses Zink wurde aus dem Rezeptor **17** herausgelöst.

5.4.5 Titrationsen mit Tetrametaphosphat (20)

Bei der Titration des *trans*-Rezeptors **17** mit dem cyclischen Tetrametaphosphat (**20**) ist, ähnlich wie bei der Titration mit dem Trimetaphosphat (**19**), keine Verschiebung des Signals im Laufe der Titration zu erkennen. Einerseits ist dies insofern verwunderlich, als dass sowohl bei der Titration mit Mono- (**7**) als auch mit Diphosphat (**8**) eine Verschiebung und Verbreiterung des Signals zu beobachten war. Bei Koordination des Tetrametaphosphats (**20**) sollte demnach ebenfalls eine Verbreiterung des Signals stattfinden. Diese ist im Verlauf der Titration jedoch nur sehr schwach ausgeprägt. Nach Auswertung und Berechnung der Titrationsen mit den Vanadaten ist die wahrscheinlichste Spezies mit dem *trans*-Rezeptor **17** ein Komplex aus einem Tetravanadat (**50**), welches von zwei Rezeptor-Molekülen **17** koordiniert wird (s. Kap. 4.4). Ein solcher Komplex müsste sich sehr wahrscheinlich auch bei der Titration des *trans*-Rezeptors **17** mit dem Tetrametaphosphat (**20**) ausbilden. Dabei wird eventuell das Tetrametaphosphat (**20**) so stark an die beiden Rezeptoren **17** gebunden, dass ein Austausch von ungebundener und gebundener Spezies nicht mehr stattfindet und deshalb das Signal im Laufe der Titration nur wenig verbreitert wird. Die nicht vorhandene Verschiebung des Signals könnte darauf zurückzuführen sein, dass Zinkkoordination und Wasserstoffbrückenbindung zu den Aminprotonen der Rezeptoren **17** einen entgegengesetzten Effekt auf die Verschiebung des Signals haben und sich somit in Summe ausgleichen.

Wie schon zuvor bei der Messung mit Trimetaphosphat (**19**) beobachtet, entstehen auch bei der Titration mit Tetrametaphosphat (**20**) bei hoher Rezeptorzugabe neue Signale. Diese Signale haben jedoch nur eine sehr geringe Intensität und sind somit eher zu vernachlässigen. Sie liegen bei ca. -21.95 ppm und -7.55 ppm und sind damit im Vergleich zum freien Tetrametaphosphat (**20**) stark zu Tieffeld verschoben. Eventuell kommen diese Signale, wie bereits bei der Titration mit Trimetaphosphat (**19**) erwähnt, durch Koordination an freies Zink, welches aus dem Rezeptor **17** herausgelöst wurde, zustande.

Der aromatische Bereich der ¹H-NMR-Spektren der Titration mit Tetrametaphosphat (**20**) zeigt, wie bei den Titrationsen mit den kleineren Phosphaten, mehrere Signalsätze. Es müssen also auch hier verschiedene Rezeptorspezies während der Titration vorliegen. Im Vergleich zu den ¹H-NMR Spektren der Titration mit Mono- (**7**) oder Diphosphat (**8**) sind bei der mit Tetrametaphosphat (**20**) keine

Signale bei ca. 7.38 und 7.15 ppm und damit im Vergleich zum freien Rezeptor **17** stark hochfeld verschobene Spezies zu erkennen. Es liegen zum einen Signale im Bereich des freien *trans*-Rezeptors **17** vor (s. Abb. 5.16, blau unterlegt). Zunächst sind dabei nur zwei Dubletts zu erkennen. Diese werden im Laufe der Titration jedoch zu zwei sich überlappenden Dubletts, welche sich bei weiterer Rezeptorzugabe immer weiter in ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden. Deutlich ist in Abb. 5.16 auch zu erkennen, dass bei hoher Rezeptorzugabe die etwas weiter hochfeld liegenden Signale immer breiter werden und schließlich keine Dublettstruktur mehr zu erkennen ist. Die erst im Laufe der Titration entstehenden, zu Tieffeld verschobenen Signale sind jedoch deutlich als Dubletts zu erkennen. Des Weiteren liegt im Laufe der Titration noch eine dritte, im Vergleich zum freien *trans*-Rezeptor **17** hochfeld verschobene Spezies, mit Signalen im Bereich von 7.6 und 7.3 ppm vor (s. Abb. 5.16, grün unterlegt). Diese sind im gesamten Titrationsbereich nur als breite Singulets zu erkennen. Eine solche Verbreiterung der Signale deutet darauf hin, dass eine Komplexierung des Tetrametaphosphats (**20**) an den Rezeptor **17** stattfindet und dadurch die freie Drehbarkeit des Rezeptors **17** eingeschränkt wird.

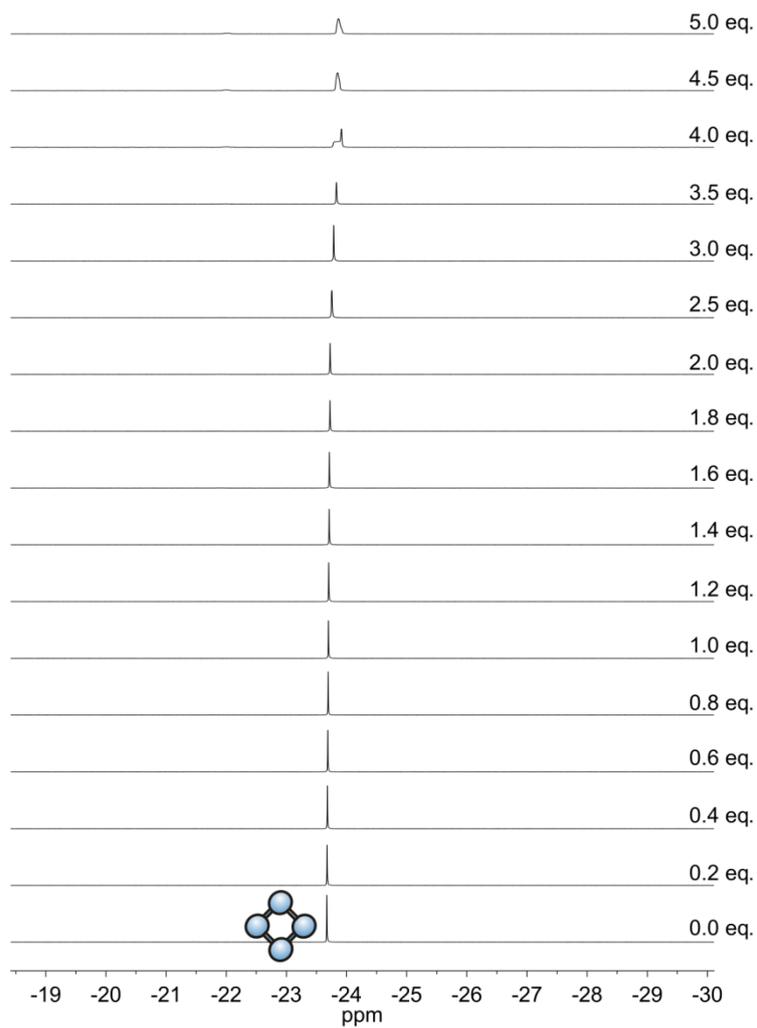


Abb. 5.15: Titration von *trans*-17 zu einer 3.00 mM Natriumtetrametaphosphatlösung (20)
([17] = 0.00 bis 15.0 mM (0.0 bis 5.0 eq.), [CHES] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM,
[NaNO₃] = 150 mM, pH 9.5, D₂O:H₂O = 1:9, T = 298 K).

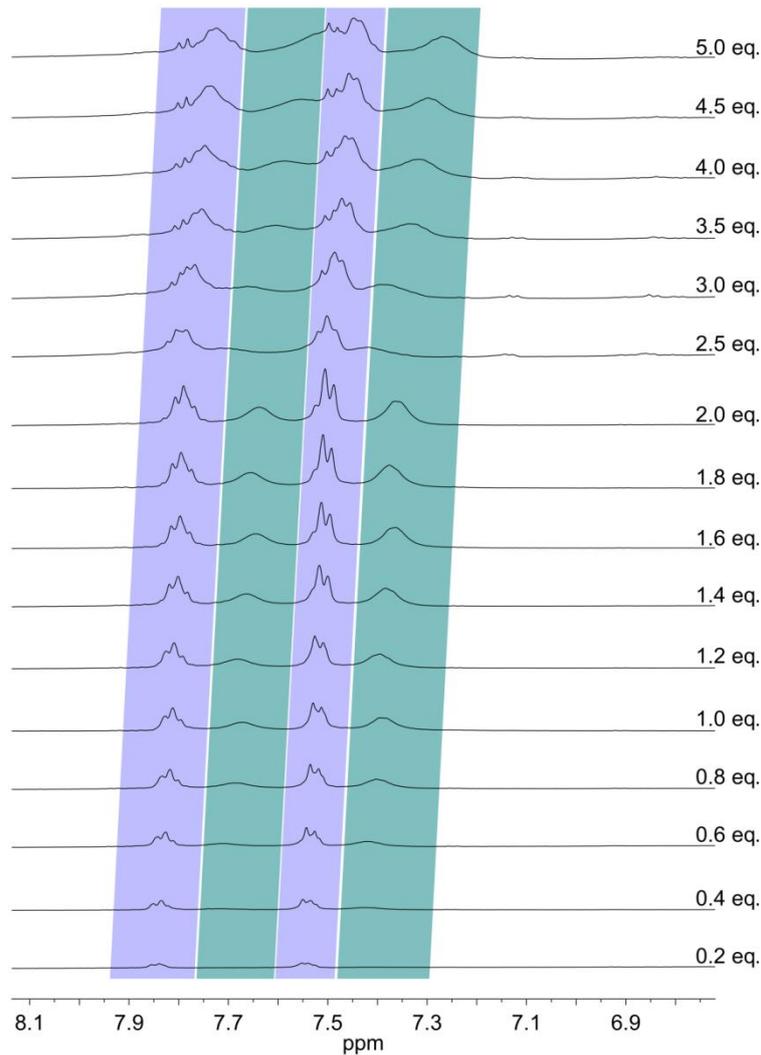


Abb. 5.16: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der Titration von *trans*-**17** zu Tetrametaphosphat (**20**) ($[\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}] = 3.00 \text{ mM}$, $[\mathbf{17}] = 0.00$ bis 15.0 mM (0.0 bis 5.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$, $[\text{NaNO}_3] = 150 \text{ mM}$, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298 \text{ K}$).

Auf Grund der zu hohen Phosphatkonzentrationen (jeweils 3.00 mM), welche durch die relativ niedrige Empfindlichkeit des ^{31}P -NMR-Experiments gewählt werden mussten, war eine Berechnung der Komplexstöchiometrien und Bindungskonstanten nicht möglich. Deshalb wurde zumindest für das Tetrametaphosphat (**20**) eine Titration bei kleinerer Phosphatkonzentration durchgeführt. Da das Tetrametaphosphat (**20**) im Vergleich zum Monophosphat (**7**) eine vierfach höhere Phosphorkonzentration aufweist, sollten hier auch ^{31}P -NMR-Experimente bei deutlich kleinerer Konzentration noch genügend empfindlich sein.

Die ^{31}P -NMR Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer 0.50 mM Tetrametaphosphatlösung (**20**) unterscheidet sich nicht von der bei 3.00 mM durchgeführten. Auch hier ist kaum eine Verschiebung und Verbreiterung der Signale zu erkennen. Auf Grund der fehlenden Verschiebung der Signale konnte auch für diese Konzentration keine Auswertung der ^{31}P -NMR Titration erfolgen. Eine Alternative wäre jedoch die Auswertung der dazu parallel durchgeführten ^1H -NMR Messungen. Diese wurde allerdings zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt.

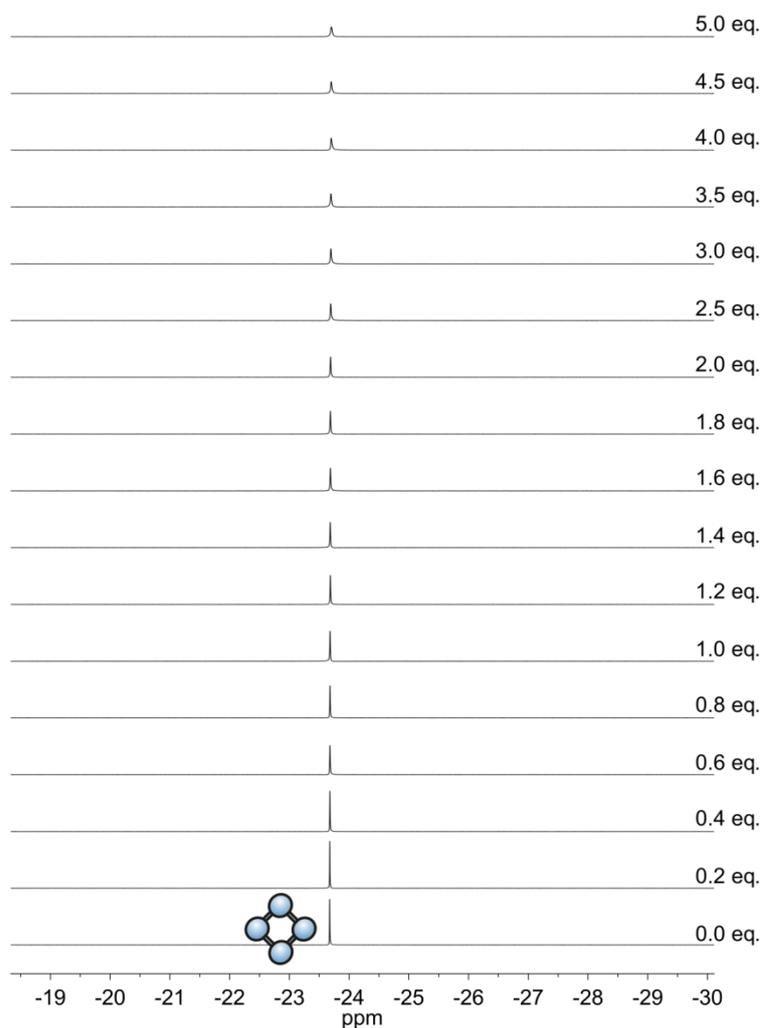


Abb. 5.17: Titration von *trans*-**17** zu einer 0.500 mM Natriumtetrametaphosphatlösung (**20**) ([**17**] = 0.00 bis 2.50 mM (0.0 bis 5.0 eq.), [CHES] = 100 mM, [NaOH] = 50.0 mM, [NaNO₃] = 150 mM, pH 9.5, D₂O:H₂O = 1:9, T = 298 K).

5.5 ³¹P-NMR Messungen mit Zink-Benzylcyclen (21)

Wie bei den ⁵¹V-NMR Messungen wurden auch für die Phosphate Titrations mit dem Referenzrezeptor Zink-Benzylcyclen (**21**) durchgeführt, um dadurch Hinweise auf die unterschiedlichen Bindungsmuster von dem einzähnigen Rezeptor **21** und dem zweizähnigen Rezeptor **17** zu erhalten. Alle Titrations wurden dabei bei einer jeweiligen Phosphatkonzentration von 3.00 mM durchgeführt. Auf Grund der schlechteren Löslichkeit des Zink-Benzylcyclens (**21**) im Vergleich zum photoschaltbaren Rezeptor **17** konnten die Titrations jedoch nur bis zu einer Zugabe von 3.0 Äquivalenten (9.00 mM) zugegebenem Rezeptor **21** durchgeführt werden.

Auch bei diesen Titrations konnten, bedingt durch die hohe Phosphatkonzentration, keine Berechnungen der Komplexstöchiometrie sowie der Bindungskonstanten erfolgen.

5.5.1 Titration mit Monophosphat (7)

Die Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu Monophosphat (**7**) ist in Abb. 5.18 zu sehen. Während der Titration verschiebt sich das Signal des Monophosphats (**7**) von 2.58 ppm ohne Rezeptorzugabe auf 3.61 ppm nach Zugabe von 3.0 Äquivalenten Rezeptor **21**. Die bei 0.8, 1.8, 2.0 und 3.0 sichtbaren Schultern der Signale sind möglicherweise durch Messartefakte zu erklären.

Im Gegensatz zu der Titration des photoschaltbaren Rezeptors **17** (s. Kap. 5.4.1) entsteht bei der Titration mit Zink-Benzylcyclen (**21**) kein neues Signal im Bereich von 6.5 ppm. Dieses entsteht bei der Titration mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** ab einer Zugabe von 0.4 Äquivalenten **17**, was einem Zink zu Monophosphat Verhältnis von 0.8: 1 entsprechen würde. Wenn man davon ausgeht, dass die Koordination des Monophosphats (**7**) an die Zink-Cycleneinheiten des zweizähnigen Rezeptors **17** unabhängig voneinander stattfindet, so würde das gleiche Bindungsverhalten wie bei Zink-Benzylcyclen (**21**) vorliegen. Somit könnten entweder ein oder zwei Monophosphate (**7**) an den Rezeptor **17** koordiniert sein, welche in einem schnellen Austausch mit freiem Monophosphat (**7**) stehen. Dementsprechend müsste bei der Titration mit Zink-Benzylcyclen (**21**) ab der Zugabe von 0.8 Äquivalenten ebenfalls ein Signal bei 6.5 ppm auftreten. Da dies nicht der Fall ist, stützt dies die bereits in Kap. 5.4.1 diskutierte These, dass das Signal bei 6.5 ppm

einem Monophosphat-Rezeptor-Komplex entspricht, in dem das Monophosphat (**7**) beispielsweise durch den chelatisierenden Effekt des Rezeptors **17** stärker koordiniert ist. Deshalb kann es nur sehr langsam mit freiem Monophosphat (**7**) austauschen.

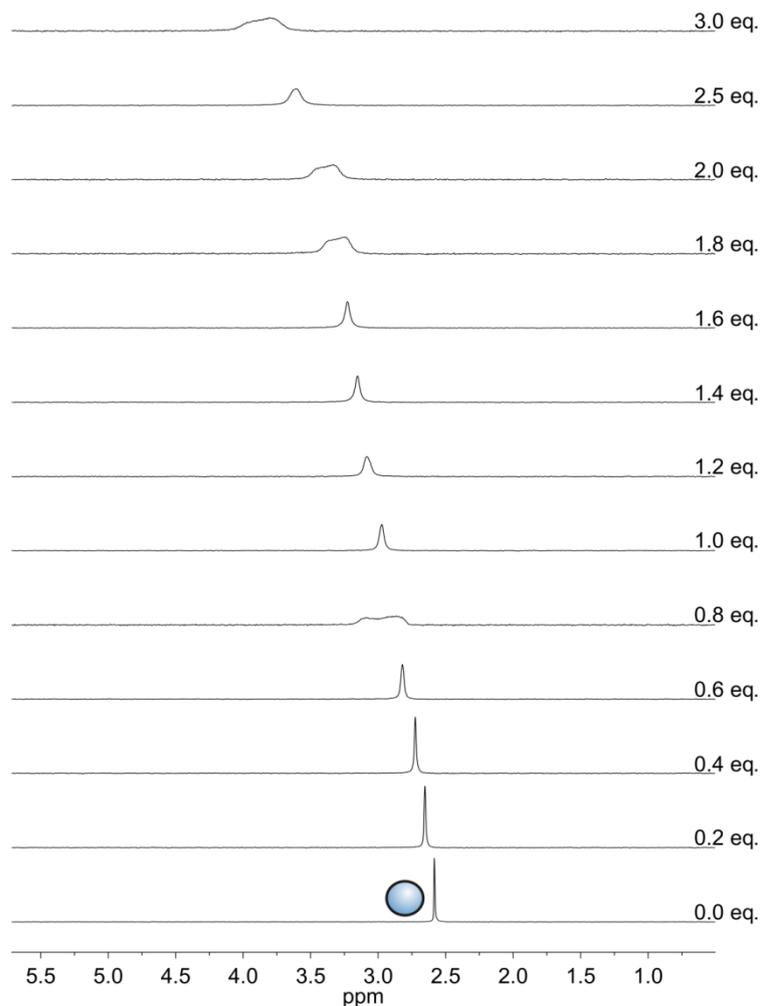


Abb. 5.18: ^{31}P -NMR-Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 3.00 mM Natriummonophosphatlösung (**7**) ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 9.00 mM (0.0 bis 3.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $[\text{NaNO}_3] = 150$ mM, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K).

Bei den ^1H -NMR Spektren der Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) mit Monophosphat (**7**) kann neben den aromatischen Signalen nur das Signal der benzyliischen Methylengruppe bei 3.97 ppm beobachtet werden. Die Signale der CH_2 -Gruppen der Cycleneinheit sind durch die sehr viel größeren Signale des Puffers verdeckt. Die sichtbaren aromatischen Signale des Rezeptors **21** sowie das

Signal der benzyllischen CH₂-Gruppe verändern sich im Laufe der Titration nicht. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da der Benzylrest nicht an der Koordination des Phosphats beteiligt ist und auch die freie Drehbarkeit des Restes durch die Koordination nicht beeinträchtigt sein sollte. Bei den Titrationen mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** war jedoch deutlich ein Einfluss auf die aromatischen Signale des Rezeptors zu erkennen (s. Kap. 5.4.1). So gab es zum einen mehrere Signalsätze, was auf das Vorhandensein von mehreren Monophosphat-Rezeptor-Spezies hindeutet. Außerdem lagen die Signale während der Titration teilweise nicht mehr, wie ohne Zugabe von Phosphat, als Dubletts vor sondern als breite Singulets. Bei dem photoschaltbaren Rezeptor **17** muss also die freie Drehbarkeit der Azobenzoleinheit eingeschränkt sein. Dies kann durch das Vorhandensein eines überbrückten Komplexes erklärt werden.

5.5.2 Titration mit Diphosphat (**8**)

Die ³¹P-NMR Spektren der Titration des Zink-Benzylcyclens (**21**) zu einer Diphosphatlösung (**8**) sind in Abb. 5.19 zu sehen. Wie schon zuvor bei der Titration mit Monophosphat (**7**) sind auch hier kleinere Messartefakte während der Titration zu erkennen.

Im Laufe der Titration verändert sich die Lage des Signals nur sehr gering. Allerdings ist deutlich eine Verbreiterung der Signale durch Zugabe des Rezeptors **21** zu erkennen. Diese Verbreiterung stellt ein Hinweis auf die Koordination des Diphosphats (**8**) an das Zink-Benzylcyclen (**21**) dar. Die Auswertung der ⁵¹V-NMR Titration mit Zink-Benzylcyclen (**21**) zeigte, dass der Rezeptor **21** neben dem Monovanadat (**15**) auch das Divanadat (**13**) bevorzugt bindet. Insofern sollte er auf Grund der chemischen Ähnlichkeit auch das Diphosphat (**8**) sehr gut koordinieren können. Die Aussage, dass Koordination an das Zink und Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den Aminprotonen des Rezeptors **21** sich gegenseitig aufhebende Auswirkungen auf die chemische Verschiebung haben, wird durch die fehlende Veränderung der chemischen Verschiebung während der Titration bestätigt.

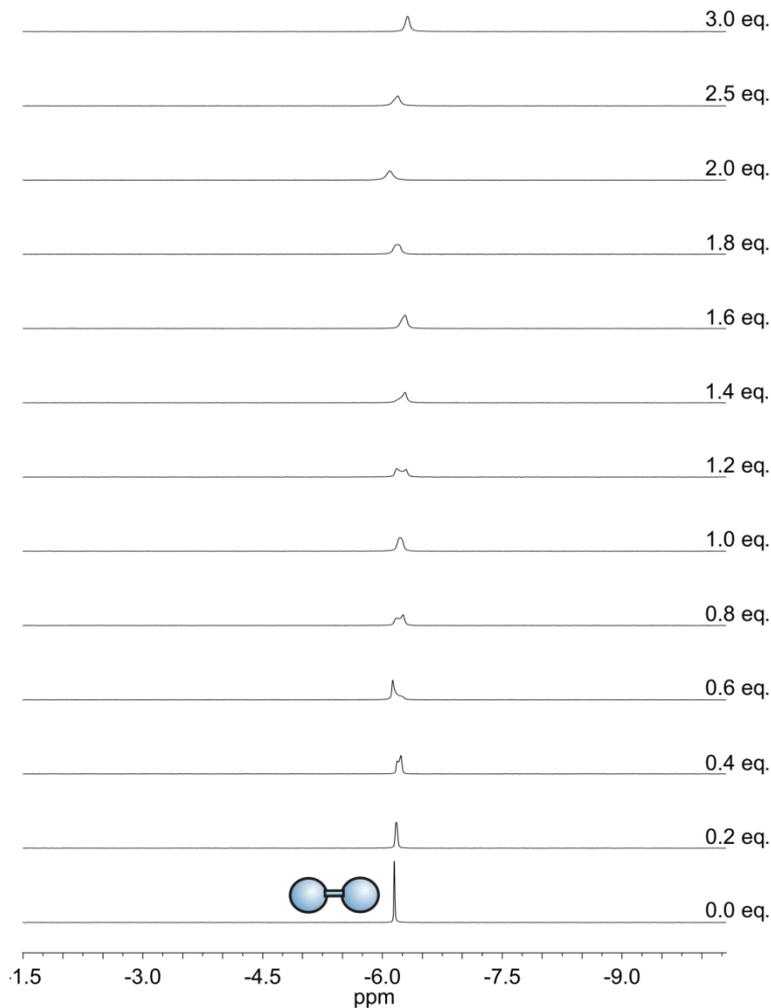


Abb. 5.19: ^{31}P -NMR-Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 3.00 mM Natriumdiphosphatlösung (**8**) ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 9.00 mM (0.0 bis 3.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $[\text{NaNO}_3] = 150$ mM, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K).

5.5.3 Titration mit Triphosphat (**18**)

Die ^{31}P -NMR Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer Triphosphatlösung (**18**) zeigt die Abb. 5.20. Die leichte Verunreinigung des gekauften Natriumtriphosphats (**18**) durch Diphosphat (**8**) lässt sich an dem Signal bei -6.13 ppm erkennen. Des Weiteren ist das Triphosphat (**18**) auch durch kleine Mengen Monophosphat (**7**) verunreinigt, dessen Signal bei 2.59 ppm jedoch zur besseren Sichtbarkeit der Triphosphatsignale nicht in Abb. 5.20 mit abgebildet wurde.

Die beiden Signale des Triphosphats (**18**) werden im Verlauf der Titration leicht hochfeld verschoben. Daneben ist deutlich eine Verbreiterung der Signale durch Zugabe des Rezeptors **21** zu erkennen, so dass die anfängliche Aufspaltung der Signale in ein Dublett bzw. Triplett immer weniger erkennbar wird. Das Zink-Benzylcyclen (**21**) scheint also das Triphosphat (**18**) zu komplexieren. Welche Komplexstöchiometrie vorliegt, konnte aus den Messungen jedoch nicht ermittelt werden.

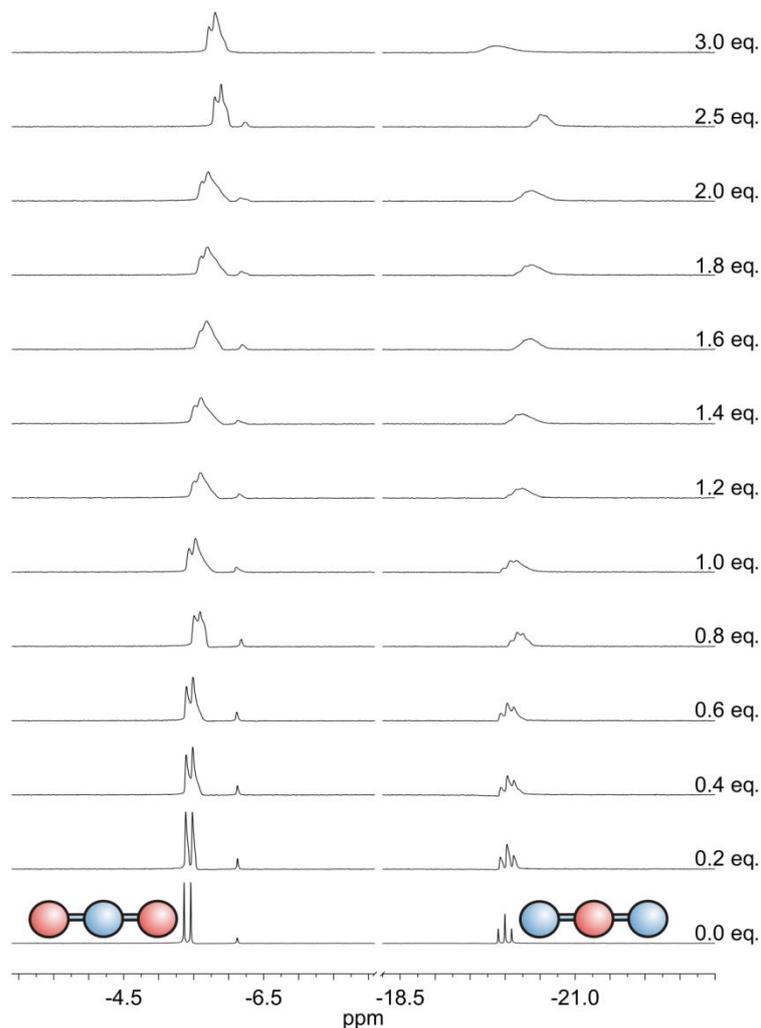


Abb. 5.20: ^{31}P -NMR-Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 3.00 mM Natriumtriphosphatlösung (**18**) ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 9.00 mM (0.0 bis 3.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $[\text{NaNO}_3] = 150$ mM, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K).

5.5.4 Titration mit Trimetaphosphat (**19**)

Die ^{31}P -NMR Spektren der Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer Trimetaphosphatlösung (**19**) sind in Abb. 5.21 abgebildet. Durch Zugabe des Zink-Benzylcyclens (**21**) wird die Lage des Phosphatsignals nur sehr gering beeinflusst. So kommt es zu einer maximalen Hochfeldverschiebung des Signals von 0.05 ppm. Allerdings kommt es bei dieser Titration wieder zu einer Verbreiterung des Signals durch Zugabe des Rezeptors **21**, welche auf eine Komplexierung des Trimetaphosphats (**19**) hinweist.

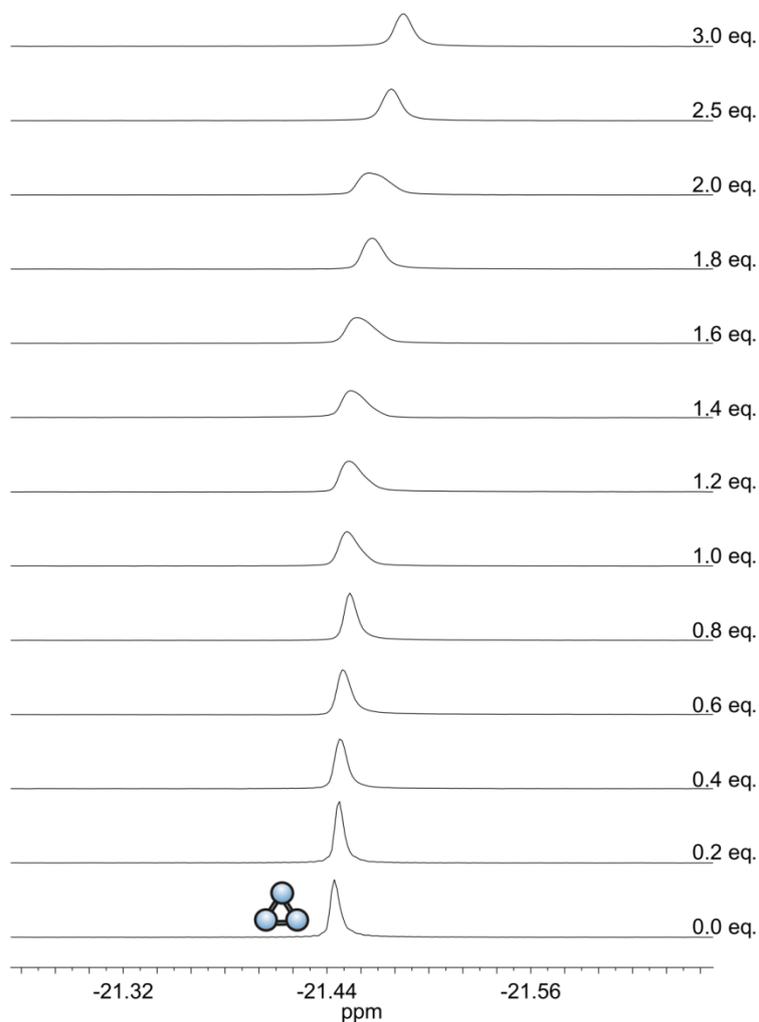


Abb. 5.21: ^{31}P -NMR-Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 3.00 mM Natriumtrimetaphosphatlösung (**19**) ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 9.00 mM (0.0 bis 3.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $[\text{NaNO}_3] = 150$ mM, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K).

5.5.5 Titration mit Tetrametaphosphat (20)

Die ^{31}P -NMR Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 3.00 mM Tetrametaphosphatlösung (**20**) (s. Abb. 5.22) zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie die Titration des *trans*-Isomers des photoschaltbaren Rezeptors **17**. Im Verlauf der Titration ist nur eine sehr geringe Verschiebung des Phosphorsignals zu beobachten. Das Signal des Tetrametaphosphats (**20**) liegt vor Zugabe des Rezeptors **21** bei -23.67 ppm. Durch Zugabe von 3.0 Äquivalenten Zink-Benzylcyclen (**21**) weist es eine chemische Verschiebung von -23.72 ppm auf. Ähnlich wie bei den Titrations der anderen Phosphate wird das Signal auch bei dieser Titration durch Zugabe von **21** verbreitert, was durch den schnellen Austausch von komplexiertem und ungebundenem Tetrametaphosphat (**20**) zu erklären ist. Auch bei dieser Titration lässt sich allerdings auf Grund der hohen Tetrametaphosphatkonzentration und der vernachlässigbar kleinen Verschiebung des Signals keine Aussage über eine vorliegende Komplexstöchiometrie oder die Assoziationskonstanten der Komplexe machen.

Die Auswertung der neben den ^{31}P -NMR Spektren aufgenommenen ^1H -NMR Spektren konnte keine weiteren Hinweise zum Komplexierungsverhalten des Zink-Benzylcyclens (**21**) liefern. Da auf Grund der hohen Pufferkonzentrationen die Signale der Cycleneinheiten überlagert werden, konnte nur eine Betrachtung der aromatischen Signale erfolgen. Diese verändern sich im Laufe der Titration jedoch nicht, da sie an der Bindung des Phosphats nicht beteiligt sind.

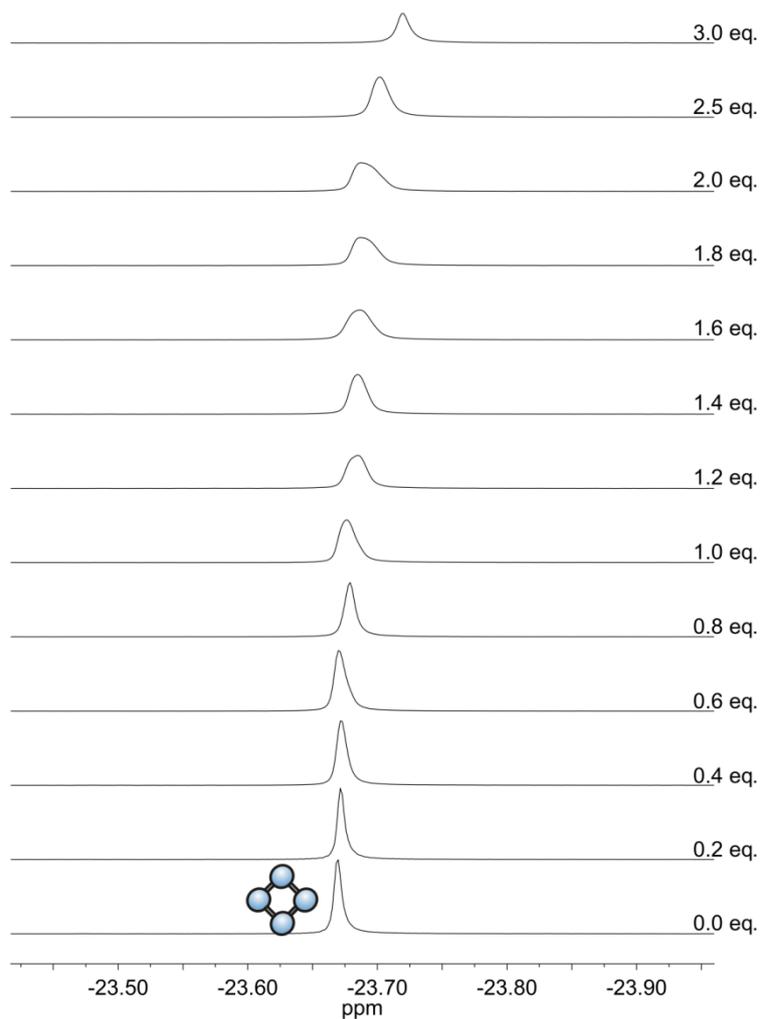


Abb. 5.22: ^{31}P -NMR-Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 3.00 mM Natriumtetrametaphosphatlösung (**20**) ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 9.00 mM (0.0 bis 3.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $[\text{NaNO}_3] = 150$ mM, pH 9.5, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K).

6 EXSY-NMR Messungen

Zur Ermittlung der Kinetik chemischer Austauschprozesse ist die NMR-Spektroskopie eine wichtige Methode. Dabei ist vor allem das 2D-EXSY (Exchange Spectroscopy) Experiment für die Bestimmung von Ratenkonstanten bedeutend.^[112] Diese Methode wurde als erstes von Ernst *et al.*^[113] vorgeschlagen. Dabei bedient man sich der gleichen Pulssequenz (s. Abb. 6.1) wie bei einem NOESY Experiment.^[114] Sie besteht aus drei 90°-Pulsen, wobei zwischen den Pulsen jeweils eine bestimmte Zeit t_1 und t_m abgewartet wird. Für das Experiment wichtig ist die Mischzeit t_m , in der der chemische Austausch stattfindet, welcher im 2-dimensionalen Spektrum beobachtet werden kann.

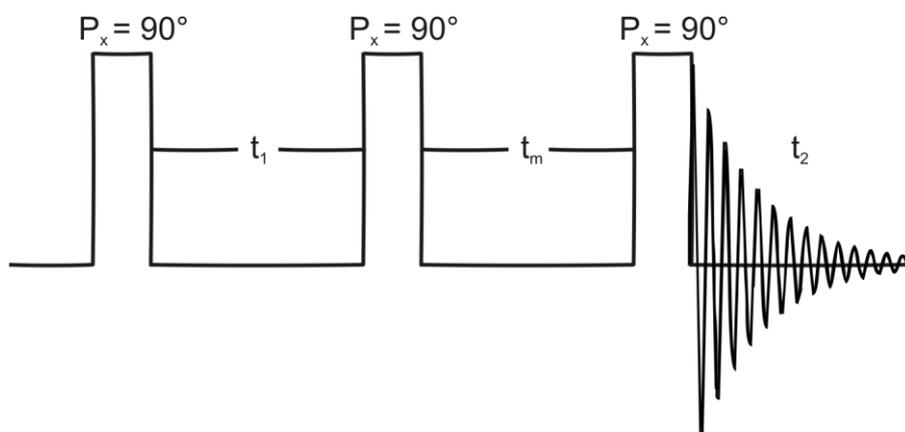


Abb. 6.1: Pulssequenz in einem 2D-EXSY-Experiment.

Um eine Aussage über die Kinetik des Austauschprozesses zu machen, können die Intensitäten der Kreuzsignale des Spektrums herangezogen werden. Diese Intensitäten I_{ij} sind proportional zu dem Exponentiellen der Austauschmatrix $\underline{\mathbf{R}}$:

$$I_{ij} = \exp(-\underline{\mathbf{R}}/t_m)_{ij} M_j^0 \quad (4)$$

M_j^0 = Magnetisierung des Kerns j zum Zeitpunkt $t = 0$

Aus der Austauschmatrix $\underline{\mathbf{R}}$ können die Ratenkonstanten der Austauschreaktionen direkt bestimmt werden.^[115,116] Es gilt dabei:

$$\underline{\mathbf{R}} = \frac{-\ln A}{t_m} \quad \text{mit: } A_{ij} = \frac{I_{ij}}{M_{ij}} \quad (5)$$

Crans *et al.*^[117] führten 2D-⁵¹V-EXSY-NMR Messungen von wässrigen Vanadatlösungen im schwach basischen Milieu (pH 8.6) durch. Dabei stellten sie fest, dass das Monovanadat (**15**) an Austauschreaktionen mit allen in der Lösung vorhandenen Spezies (Dimer **13**, Tetramer **50** und Pentamer **51**) beteiligt ist (s. Abb. 6.2). Der unimolekulare Zerfall des Divanadats (**13**) ist dabei der Hauptweg für die Entstehung von Monovanadat (**15**). Das Divanadat (**13**) selber wird hauptsächlich aus zwei Monovanadaten (**15**) aufgebaut, während das Tetravanadat (**50**) aus zwei Monovanadaten (**15**) und einem Divanadat (**13**) gebildet wird. Die Bildung des Pentavanadats (**51**) erfolgt über das Tetramer **50**, welches entweder mit einem Monomer **15** oder einem Dimer **13** reagiert.

Das Divanadat (**13**) ist die labilste der Vanadatspezies mit der höchsten unimolekularen Zerfallsrate. Für die Bildung des Divanadats (**13**) aus den Monomeren wurde eine Ratenkonstante von $2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Dies ist im Einklang mit der zuvor mittels eines Temperatursprung-Relaxationsexperimentes gefundenen Ratenkonstante von $3.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[118]

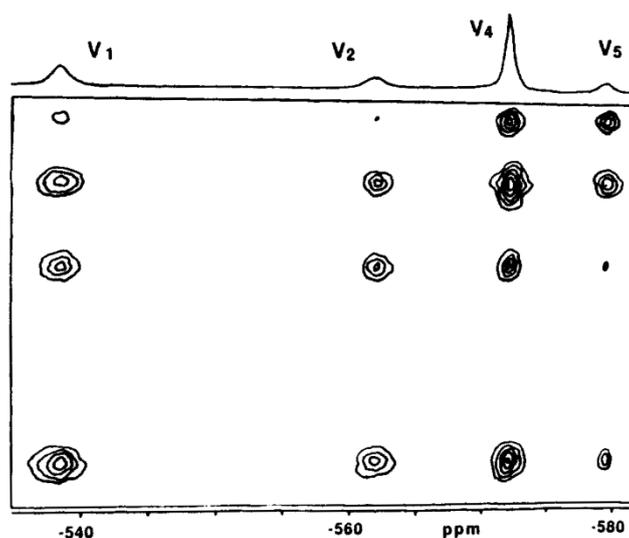


Abb. 6.2: 2D-⁵¹V-EXSY-NMR Spektrum einer 10.0 mM Vanadatlösung ([KCl] = 1.00 M, 20 % D₂O, pH 8.6, $t_m = 10 \text{ ms}$).^[117]

Um den Einfluss der Komplexbildung durch einen Rezeptor auf die Ratenkonstanten der Kondensation und der Hydrolyse der Vanadiumoxoanionen zu untersuchen, wurden in Zusammenarbeit mit Hanno Sell ⁵¹V-EXSY-NMR Messungen durchgeführt. Hierzu wurde der Rezeptor Zink-Benzylcyclen (**21**) verwendet. Bei

einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM wurden dazu bei drei verschiedenen pH-Werten (7.5, 8.5, 9.5) EXSY-Spektren aufgenommen. Dabei wurde die Konzentration des zugegebenen Rezeptors Zink-Benzylcyclen (**21**) variiert. Des Weiteren wurde für jede Rezeptorkonzentration und jeden pH-Wert mit mehreren unterschiedlichen Mischzeiten t_m gemessen, um so die optimale Mischzeit für das Experiment zu erzielen.

Für alle pH-Werte, Konzentrationen an zugegebenem Rezeptor **21** und Mischzeiten t_m wurden zunächst die Austauschintensitäten aus den Spektren ermittelt und damit die Intensitätsmatrix erstellt. Anschließend wurde daraus die Austauschmatrix \underline{R} berechnet und so die Ratenkonstanten erhalten.

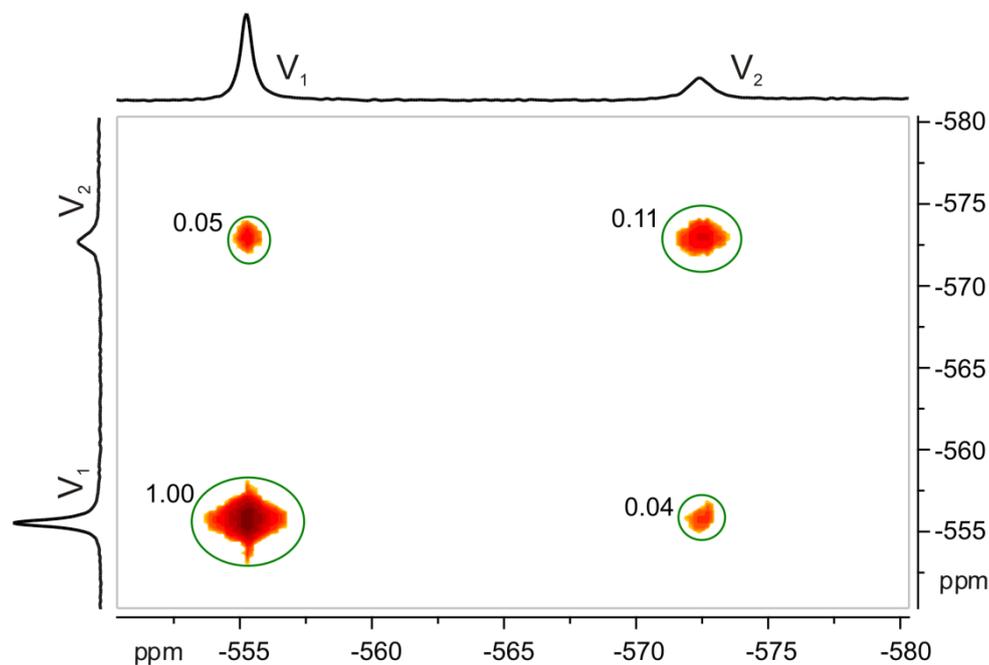


Abb. 6.3: ^{51}V EXSY-NMR Spektrum einer Lösung mit 1.50 mM Natriumvanadat, 3.00 mM Zink-Benzylcyclen (**21**) und 100 mM EPPS ($t_m = 1$ ms).

Die Ratenkonstante pseudo erster Ordnung für die Kondensation k_{12} und die Ratenkonstante für die Hydrolyse k_{21} ergeben sich aus den Gleichungen:

$$\frac{d[V_1]}{dt} = -k_{12} \cdot [V_1] \quad (6)$$

$$\frac{d[V_2]}{dt} = -k_{21} \cdot [V_2] \quad (7)$$

Die Messungen zeigen eine Abnahme der Ratenkonstante für die Kondensation k_{12} von Monovanadat (**15**) durch Zugabe von Zink-Benzylcyclen (**21**). Auch die Ratenkonstante der Hydrolyse k_{21} des Divanadats (**13**) wird durch Zugabe des Rezeptors **21** kleiner. Der Effekt auf die Hydrolyse ist sogar noch stärker als auf die Kondensation. So verringert sich bei einem pH-Wert von 7.5 die Ratenkonstante der Kondensation k_{12} von 73 s^{-1} ohne zugegebenen Rezeptor **21** auf 68 s^{-1} nach Zugabe von 2.0 Äquivalenten Zink-Benzylcyclen (**21**). Für die Hydrolyse ergibt sich bei gleichem pH-Wert eine Abnahme von 206 s^{-1} auf 89 s^{-1} nach Zugabe von 2.0 Äquivalenten Rezeptor **21**. Bei einem pH-Wert von ca. 8.5 sind beide Ratenkonstanten schon ohne Zugabe von **21** geringer als bei dem niedrigeren pH-Wert von 7.5. Auch hier zeigt sich wieder eine Abnahme der Ratenkonstanten durch Zugabe von Zink-Benzylcyclen (**21**). Die Ratenkonstante der Kondensation k_{12} verringert sich von 23 s^{-1} auf 14 s^{-1} nach Zugabe von Zink-Benzylcyclen (**21**) (2.0 Äquivalente). Für die Ratenkonstante der Hydrolyse k_{21} ergibt sich eine Abnahme von 164 s^{-1} auf 70 s^{-1} (2.0 eq. **21**).

Die Abnahme der Ratenkonstante für die Kondensation von Monovanadat (**15**) durch Zugabe von Zink-Benzylcyclen (**21**) ist wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückzuführen. Das Monovanadat (**15**) wird durch Komplexierung an den Rezeptor **21** von einer Seite abgeschirmt, so dass der nukleophile Angriff durch ein zweites Monomer **15** nur von der nicht abgeschirmten Seite erfolgen kann. Zudem wird durch Komplexierung an den Rezeptor **21** die Wahrscheinlichkeit von effektiven Stößen verringert, wodurch die Aktivierungsentropie reduziert wird. Diese beiden Effekte scheinen mehr Einfluss auf die Kondensation des Monovanadats (**15**) zu haben als die erhöhte Reaktivität des Monomers **15** durch Komplexierung an den Rezeptor **21**. Durch Komplexierung an den positiv geladenen Rezeptor **21** wird die Elektronendichte des Monovanadats (**15**) verringert und dieses dient damit als Elektrophil in der Kondensationsreaktion. Diese Verringerung der Coulomb-

Abstoßung der beiden negativ geladenen Monomere **15** müsste demnach zu einer Erhöhung der Ratenkonstante für die Kondensation k_{12} führen. Wie die Verlangsamung der Kondensation des Monovanadats (**15**) durch Komplexierung jedoch zeigt, scheint dieser Effekt nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Auch die Abnahme der Ratenkonstante für die Hydrolyse des Divanadats (**13**) kann mit Hilfe der für die Kondensation genannten Argumente erklärt werden, da es hier zu einem Angriff des Divanadats (**13**) durch Wasser kommen muss. Der viel stärkere Effekt der Komplexierung auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse kann durch die bereits in Kap. 4.8.3 diskutierte thermodynamische Stabilisierung des Divanadats (**13**) in Anwesenheit von Zink-Benzylcyclen (**21**) erklärt werden. Durch diese Stabilisierung wird die Ratenkonstante der Hydrolyse k_{21} viel stärker verringert als die der Kondensation k_{12} .

^{51}V -EXSY-NMR Untersuchungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** wurden nicht durchgeführt. Da der Rezeptor **17** das Tetravanadat (**50**) durch Komplexierung stabilisiert, müsste hier ein Vergleich der Ratenkonstanten für die Bildung und Hydrolyse des Tetravanadats (**50**) vor und nach Zugabe des Rezeptors **17** erfolgen. Dies ist jedoch nur schwer möglich, da bei dem pH-Wert von 9.5 und der Konzentration, bei dem die Auswertung der ^{51}V -NMR Titration erfolgte, kaum Tetravanadat (**50**) in der reinen Lösung vorhanden ist. Somit können auch die Signale in den zweidimensionalen Spektren, die durch Austausch mit den anderen Spezies zustande kommen, nicht detektiert werden. Bereits bei den EXSY-Spektren der reinen Vanadatlösungen bei niedrigeren pH-Werten, die für die Untersuchungen des Zink-Benzylcyclens (**21**) aufgenommen wurden, waren die Austauschpeaks mit dem Tetravanadat (**50**) so klein, dass die Integralbestimmung mit großen Fehlern behaftet war. Somit war, obwohl bei den pH-Werten 7.5 und 8.5 mehr Tetravanadat (**50**) vorliegt, keine präzise Bestimmung der Ratenkonstanten für das Tetramer **50** möglich. Diese wären jedoch nötig, um eine Aussage darüber zu machen, ob die Zugabe des Rezeptors **17** eine Verlangsamung oder Erhöhung der Bildung bzw. Hydrolyse des Tetravanadats (**50**) verursacht.

7 ESI-MS Messungen

Neben der ^{51}V - bzw. ^{31}P -NMR-Spektroskopie sollte auch die ESI-Massenspektrometrie als weiterer Hinweis zur Zusammensetzung der Komplexverbindung genutzt werden. Ein Nachweis von Polyoxoanionen mittels ESI konnte von Jennings *et al.*^[119] für wässrige Lösungen von Isopolywolframate, Peroxowolframate und Heteropolymolybdate erbracht werden. Auch Komplexe der Wolframate und Molybdate mit Monosacchariden wurden durch ESI-MS Messungen nachgewiesen.^[30]

Deshalb wurde versucht auch die Zusammensetzung der Komplexe des photoschaltbaren Rezeptors **17** bzw. des Zink-Benzylcyclens (**21**) mit Vanadat oder Phosphat mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie zu ermitteln. Ein Problem stellt dabei jedoch die mögliche Konzentrations- und pH-Wert-Änderung im Verlauf des ESI-Prozesses dar. Hierbei könnten sich vor allem bei den Vanadaten Änderungen in der Komplex-Zusammensetzung ergeben, so dass ein Rückschluss auf die in Lösung vorliegenden Komplexspezies unter Umständen nicht mehr gegeben ist. Außerdem muss auch die Ladung der Komplexe beachtet werden. Diese können je nach Zusammensetzung auch negativ geladen sein, so dass eine Umstellung von dem normal üblichen „positive“ auf „negative mode“ nötig sein kann. In jedem Fall sollte in beiden Modi gemessen werden.

Erste Messungen wurden an dem Gerät Mariner Spectrometry Workstation der Firma Applied Biosystems durchgeführt. Ein Nachteil dieses Geräts ist, dass eine Umstellung auf „negative mode“ aufwendigere Einstellungen erfordern. Man kann nicht unmittelbar während der Messung zwischen den beiden Modi wählen. Ein weiteres Problem stellen die Konzentrationen der Lösungen dar. Diese dürfen nicht zu hoch gewählt werden. Die in den ^{51}V -NMR-Titrations gewählten Konzentrationen von 1.50 mM Vanadium ist für die ESI-Messung an diesem Gerät zu hoch, so dass für diese Messungen eine Konzentration von 0.500 mM Vanadium und eine Konzentration des Rezeptors **17** von 0.400 mM verwendet wurde. Da das Komplexgleichgewicht stark von der Konzentration abhängt, macht dies eine Vergleichbarkeit mit den in den ^{51}V -NMR Titrations gewonnenen Daten nur schwer möglich. Außerdem wurde auf die Zugabe von Puffer verzichtet und die vier verwendeten pH-Werte der Proben (7.5, 8.5, 9.5, 10.5) nur mit 0.1 N Salzsäure bzw. Natronlauge eingestellt.

Bei allen vier pH-Werten konnten weder im negative noch im positive mode Spektren erhalten werden. Dies lag vor allem daran, dass die in Wasser gelösten Proben nicht in die ESI-Kammer versprüht wurden. Es kam zu keiner Ausbildung eines Sprays, sondern zu größeren Wassertropfen, die letztlich das Gerät „verschmutzten“. Erst beim Mischen der Proben mit Methanol konnten Spektren im positive mode erhalten werden. Trotzdem musste das Gerät nach den Messungen aufwendig gereinigt werden.

Diese ersten Messungen wurden mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** und Natriumvanadat durchgeführt. Allerdings konnten keine Komplexverbindungen nachgewiesen werden. Lediglich die Peaks des freien Rezeptors **17** sowie des Rezeptors **17** mit zwei angelagerten Hydroxidionen konnten identifiziert werden. Auf Grund der großen Probleme bei der Durchführung der Messungen wurde auf weitere Versuche mit diesem Gerät verzichtet.

Weitere Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Rösner durchgeführt. Dabei wurde das Gerät LCQ MS der Firma Finnigan MAT verwendet. Vorteil dieses Geräts ist zum einen, dass innerhalb der Messung problemlos zwischen negative und positive mode hin und hergeschaltet werden kann. Des Weiteren gab es hier auch keine Probleme bei dem Versprühen der wässrigen Proben. Außerdem ist dieses Gerät ein Ionenfallen-Spektrometer (Ion trap). Bei dieser Methode werden die einzelnen Ionen durch Erzeugung eines zeitlich variablen Feldes auf bestimmte zyklische Bahnen gelenkt. Diese Bahnen entsprechen gerade ihrem m/z -Verhältnis. Durch die Umlenkung auf cyclische Bahnen können die Ionen für eine gewisse Zeit akkumuliert werden. Von den Ionen, die sich in dieser Ionenfalle befinden, können gezielt Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis isoliert werden und durch Stoß mit einem Inertgas zur Fragmentierung gebracht werden. Diese Fragmentationen können wiederum in der Ionenfalle gesammelt und im Anschluss aus dieser „ausgegossen“ werden, so dass ein Massenspektrum der Fragmentationen detektiert werden kann.^[120,121] Es lässt sich mit dieser Methode sehr gut das Fragmentierungsmuster von Molekülen analysieren.

Bei den an dem Gerät durchgeführten Messungen wurde der Rezeptor Zink-Benzylcyclen (**21**) verwendet. In einem ersten Experiment sollte zunächst der Rezeptor **21** ohne Zugabe von Vanadat vermessen werden, so dass die Signale des Rezeptors **21** in den späteren Experimenten mit Vanadat eindeutig zugeordnet werden können. Abb. 7.1 zeigt das ESI-Spektrum des Zink-Benzylcyclen (**21**). In dem

Spektrum sind mehrere Peaks zu erkennen, wobei der Peak mit der größten Intensität bei einem m/z Verhältnis von 363 liegt. Auf Grund des für Zink charakteristischen Isotopenmusters kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um eine Zink enthaltende, einfach geladene Spezies handeln muss. Dem m/z -Verhältnis nach könnte es sich hierbei um den Rezeptor **21** handeln, an dem ein Wasser und ein Hydroxidion gebunden ist. Des Weiteren konnte ein einfach deprotoniertes Zink-Benzylcyclen (**21**) sowie der Peak des reinen Benzylcyclens (**33**) bei $m/z = 263$ zugeordnet werden. Dieses Molekülion wurde zur Fragmentierung mit dem Inertgas gestoßen. Das ESI-Spektrum nach Stoß des Benzylcyclenions mit einer Energie von 35 eV ist in Abb. 7.1 zu sehen. Der intensivitätsstärkste Peak bei $m/z = 177$ kann der Summenformel $[C_{11}H_{16}N_2]^+$ zugeordnet werden. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass der Cyclenring als erstes fragmentiert.

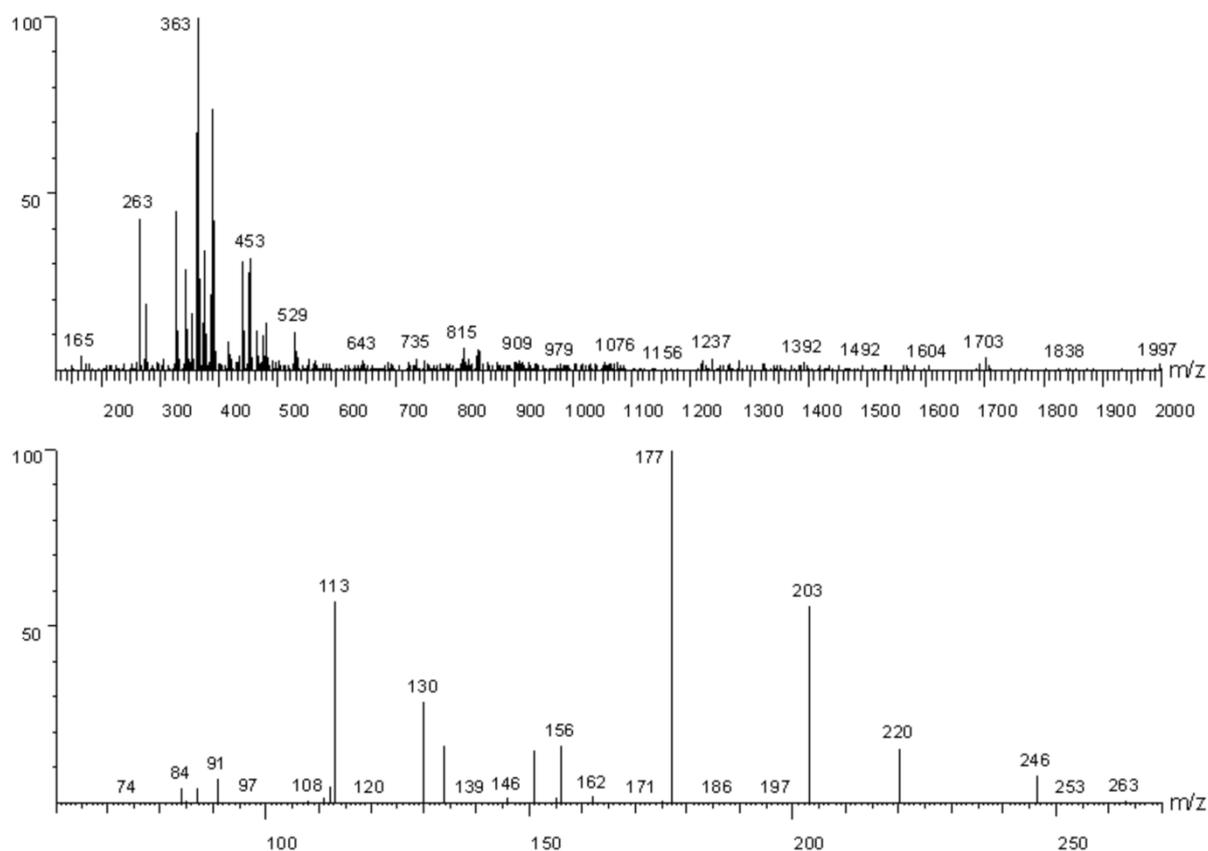


Abb. 7.1: ESI-MS Spektrum von Zink-Benzylcyclen (**21**) (oben) sowie das Zerfallspektrum (unten), welches nach Stoß des Molekülions mit $m/z = 263$ mit 35 eV erhalten wurde.

Die Vermessung einer reinen Vanadatlösung, welche zuvor mittels Zugabe von 1 N Natronlauge auf den pH-Wert 9.5 eingestellt wurde, brachte sowohl im positive als auch im negative mode keine Ergebnisse. Im negative mode konnten lediglich Peaks bei $m/z = 171.5$, 143.2 , 121.1 und 44.9 mit sehr geringen Intensitäten beobachtet werden. Dabei könnte der Peak bei 171.5 eventuell für ein vierfach protoniertes lineares Pentavanadat $H_4V_5O_{16}^{3-}$ sprechen. Dies würde jedoch darauf hindeuten, dass es beim ESI-Prozess durch Konzentrationsänderung zu einer Oligomerisierung des Vanadats kommt, da unter den Bedingungen der verwendeten Vanadatlösung hauptsächlich Monovanadat (**15**) vorhanden sein sollte. Die anderen Peaks des Spektrums im negative mode konnten keiner Vanadatspezies zugeordnet werden. Im positive mode konnten zwei Peaks mit geringen Intensitäten bei $m/z = 114.6$ und 160.4 beobachtet werden. Auch diese Peaks konnten jedoch nicht zugeordnet werden.

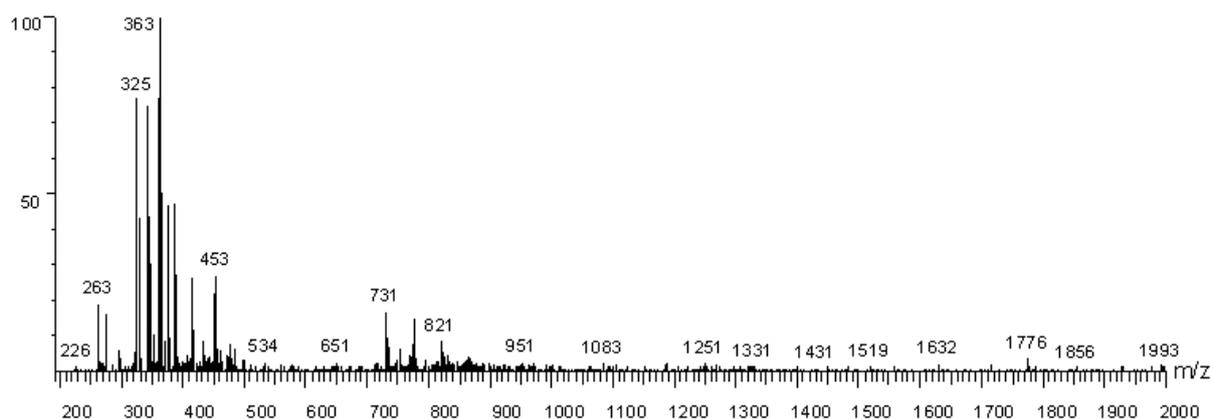


Abb. 7.2: ESI-MS Spektrum einer Lösung, welche 3.00 mM Zink-Benzylcyclen (**21**) und 1.50 mM Natriumvanadat enthielt.

Im Anschluss wurde eine 1.50 mM Natriumvanadatlösung, die 2.0 Äquivalente Zink-Benzylcyclen (**21**) enthielt und mit 1 N Natronlauge auf den pH-Wert 9.5 eingestellt wurde, vermessen. Das ESI-MS Spektrum (s. Abb. 7.2) zeigt trotz der Anwesenheit von Vanadat hauptsächlich Peaks, die auch schon im Spektrum der reinen Zink-Benzylcyclenlösung (**21**) zu erkennen waren. Bei höheren m/z -Werten findet man jedoch auch kleine zusätzliche Peaks. Diese liegen bei $m/z = 731$, 774 und 821 . Auf Grund der Isotopenmuster lässt sich feststellen, dass die Peaks zu Spezies gehören müssen, die Zink enthalten. Eine genaue Zuordnung, wie diese Spezies aussehen, konnte leider nicht gemacht werden. Die Ionen bei $m/z = 731$ und $m/z = 774$ wurden zusätzlich gestoßen, um möglicherweise über die so erhaltenen Fragmentationen

einen Rückschluss auf die Ausgangsstruktur zu erhalten. Dabei wurden durch Stoß des Moleküliions bei $m/z = 774$ Fragmentationen bei $m/z = 730$, 570 und 340 gefunden. Das Moleküliion mit $m/z = 731$ fragmentierte zu einem Ion mit dem m/z -Verhältnis von 417 . Allerdings konnten auch diese Fragmentationen nicht zugeordnet werden, so dass es nicht möglich war einen Vanadat-Rezeptor-Komplex nachzuweisen.

Auch mit Mono- (**7**) und Diphosphat (**8**) und dem Rezeptor Zink-Benzylcyclen (**21**) wurden ESI-MS Messungen durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine reine Monophosphatlösung (**7**) sowohl im positive als auch im negative mode vermessen. Es konnten hier jedoch keine Signale beobachtet werden, sondern lediglich ein Grundrauschen. Dies ist jedoch insofern nicht weiter verwunderlich, als dass Monophosphat (**7**) auf Grund seiner kleinen Masse und seiner hohen Ladung einen geringen m/z -Wert hat und deshalb nicht detektierbar ist.

Bei der Vermessung einer Probe, welche sowohl Zink-Benzylcyclen (**21**) als auch Monophosphat (**7**) enthielt, konnten zusätzlich zu den Peaks des reinen Rezeptors **21** weitere Peaks bei den m/z -Verhältnissen 749 und 807 mit hohen Intensitäten beobachtet werden (s. Abb. 7.3). Auch bei diesen Peaks muss es sich dem Isotopenmuster nach um Zink enthaltende Spezies handeln. Der Peak bei $m/z = 749$ könnte dabei einem einfach geladenen Komplex aus zwei Molekülen Zink-Benzylcyclen (**21**) und einem Monophosphat (**7**) entsprechen. Isolierung und anschließende Fragmentierung dieses Moleküliions lieferte Fragmentationen bei $m/z = 656$, 487 , 424 und 327 . Das Fragmentation mit $m/z = 327$ zeigt, dass Zink-Benzylcyclen (**21**) in dem Moleküliion mit $m/z = 749$ vorhanden sein muss. Bei dem Fragmentation mit $m/z = 424$ könnte es sich der Masse nach tatsächlich um ein Rezeptormolekül Zink-Benzylcyclen (**21**) handeln, an dem ein zweifach protoniertes Monophosphat (**7**) komplexiert ist. Die beiden anderen Fragmentationen mit $m/z = 656$ und 487 konnten jedoch nicht zugeordnet werden.

Des Weiteren wurde ebenfalls einen Probe mit Zink-Benzylcyclen (**21**) und Natriumdiphosphat (**8**) vermessen. Hier war wie bei den zuvor durchgeführten Messungen hauptsächlich der freie Rezeptor **21** bzw. der Rezeptor **21** mit angelagerten Wassermolekülen oder Hydroxidionen zu erkennen. Lediglich ein kleiner Peak bei $m/z = 851$ wurde zusätzlich vorgefunden. Dieser zerfällt bei Stoß mit 30 eV in die Fragmentationen mit $m/z = 607$ und 589 . Jedoch konnten weder diese Fragmentationen noch der Molekülpeak einer möglichen Struktur zugeordnet werden.

Da schon die ESI Messungen mit dem Zink-Benzylcyclen (**21**) nicht die erhofften Ergebnisse brachten, wurde auf die Untersuchung von Komplexen des photoschaltbaren Rezeptors **17** mit diesem ESI-Gerät verzichtet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es mit Hilfe der ESI-MS nur schwer möglich war Komplexe zwischen den Rezeptoren und den Vanadaten bzw. Phosphaten nachzuweisen. Lediglich bei der Vermessung des Zink-Benzylcyclens (**21**) mit Monophosphat (**7**) konnte ein Peak identifiziert werden, der möglicherweise einem Komplex der beiden Komponenten entspricht. Allerdings lässt sich daraus keine Aussage machen, ob dieser Komplex auch in Lösung vorliegt. Möglicherweise wird dieser Komplex auch erst durch den ESI-Prozess gebildet, da es hierbei sicherlich zu Konzentrations- und pH-Wert-Änderungen innerhalb der Lösung kommt.

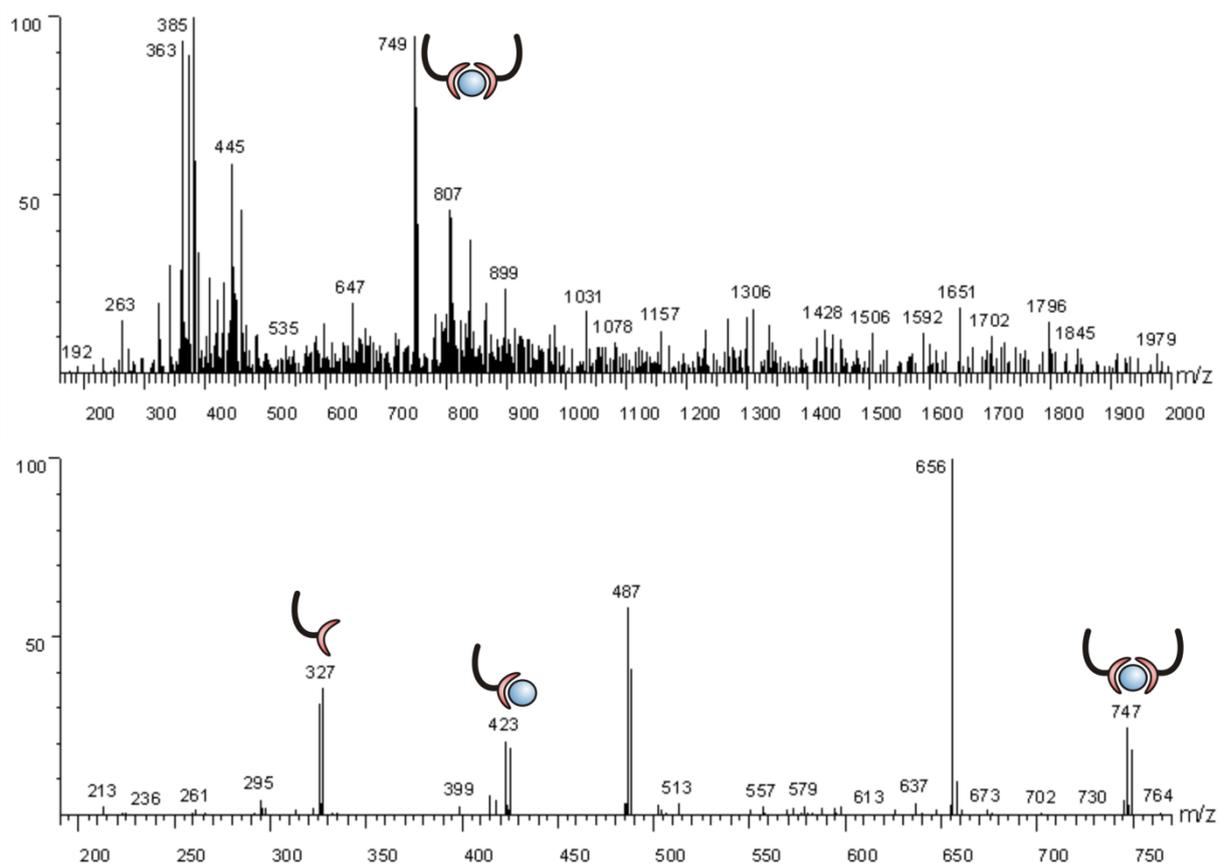


Abb. 7.3: Oben: ESI-MS Spektrum einer Lösung, welche 3.00 mM Zink-Benzylcyclen (**21**) und 1.50 mM Natriummonophosphat (**7**) enthielt. Unten: ESI-MS Zerfallspektrum, welches nach Stoß des Moleküliions mit $m/z = 747$ mit 30 eV erhalten wurde.

8 Isotherme Titrationskalorimetrie

Die Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) ist eine Methode zur Bestimmung der Thermodynamik von makromolekularen Interaktionen.^[31,122] In einem ITC Experiment werden zwei Reaktanden gegeneinander titriert und dabei der Wärmeaustausch mit der Umgebung verfolgt. Aus der Wärmedifferenz können direkt die Assoziationskonstante K_a sowie die Bindungsenthalpie ΔH_b bestimmt werden. Aus dem Massenwirkungsgesetz



M = Molare Konzentration des Makromoleküls

L = Molare Konzentration des Liganden

n = Anzahl der unabhängigen Ligandenbindungsstellen

ML_n = Molare Konzentration des Makromolekül-Ligand-Komplexes

ergibt sich für die Assoziationskonstante die folgende Gleichung:

$$K_a = \frac{ML_n}{M \cdot L^n} = \frac{ML_n}{(M_t - ML_n) \cdot (L_t - nML_n)^n} \quad (9)$$

M_t und L_t = Totalkonzentration

Für die Wärmemenge, die während der Reaktion frei wird bzw. aufgenommen wird gilt:

$$\Delta q = V_0 \cdot \Delta H_b \cdot \Delta ML_n \quad (10)$$

V_0 = Volumen der Lösung in der Probenzelle

ΔH_b = Molare Bindungsenthalpie

Durch Auflösen der Gleichung 9 nach ML_n und Einsetzen in die Gleichung 10 erhält man:

$$\Delta q = nM_t V_0 \Delta H_b \cdot 0.5 \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{nM_t K_a} + \frac{L_t}{nM_t} \right) - \left\{ \left(1 + \frac{1}{nM_t K_a} + \frac{L_t}{nM_t} \right)^2 - 4nM_t L_t \right\}^{1/2} \right] \quad (11)$$

Da die Totalkonzentration des Makromoleküls bekannt ist und die Wärmemenge als Funktion des zutitrierten Liganden gemessen werden kann, können die drei unbekannt Parameter n, K_a und ΔH_b durch „least square fit“ der theoretischen

Funktion 9 an die gemessene Kurve bestimmt werden. Mit diesen Daten können zusätzlich die Freie Enthalpie ΔG_b und die Bindungsentropie ΔS_b bestimmt werden:

$$-RT\ln K_a = \Delta G_b = \Delta H_b - T\Delta S_b \quad (12)$$

Mit Hilfe der ITC sollten sowohl der photoschaltbare Rezeptor **17** als auch der Referenzrezeptor Zink-Benzylcyclen (**21**) mit den unterschiedlichen Phosphaten vermessen werden, um dadurch eine Aussage über die Assoziationskonstanten der einzelnen Komplexe sowie die Bindungsenthalpien treffen zu können.

Dazu wurden zunächst Versuche mit Zink-Benzylcyclen (**21**) und Monophosphat (**7**) durchgeführt, da der Rezeptor **21** über nur eine Bindungsstelle verfügt und deshalb eine einfachere Auswertung der Messdaten erwartet wurde. Allerdings traten schon bei den Messungen mit diesem System Probleme auf. Zunächst wurde eine bei pH 9.5 gepufferte 5.00 μM Natriumphosphatlösung (**7**) zu einer 50.0 μM Zink-Benzylcyclenlösung (**21**) bei einer Zelltemperatur von 25 °C titriert. Es zeigte sich jedoch, dass die während der Titration freiwerdende Wärmemenge an der Nachweisgrenze des Geräts lag und es deshalb zu Schwankungen während der Titration kam. Eine Auswertung war deshalb nicht möglich. In einem zweiten Versuch wurde daher sowohl die Rezeptorkonzentration als auch die Monophosphatkonzentration um das 100-fache auf 5.00 mM **21** und 500 μM **7** erhöht. Wieder wurde die Phosphatlösung zu der Rezeptorlösung bei 25 °C und einem pH-Wert von 9.5 titriert. Auch bei dieser Messung zeigte sich jedoch, dass die freiwerdende Wärmemenge pro Injektionsvolumen zu gering war. Es wäre also sinnvoll entweder die Konzentration der zutitrierten Lösung oder aber das Injektionsvolumen zu erhöhen. Deshalb wurde in einer dritten Messung die Konzentration des Monophosphats (**7**) in der Probenzelle bei 500 μM belassen, während die Konzentration des Rezeptors **21** auf 10.0 mM erhöht wurde. Außerdem wurde das pro Injektion eingespritzte Volumen von 5 μL auf 10 μL erhöht. Bei dieser Messung wurde allerdings bei den ersten Einspritzungen keine Wärme frei, sondern die Reaktion verlief endotherm (s. Abb. 8.1 rechts oben). Erst nach ca. der Hälfte der Injektionen ist die Wärmetönung dann negativ. Des Weiteren ist auch bei dieser Messung die freiwerdende Wärme sehr gering, so dass es zu Schwankungen während der Titration kommt, da die Empfindlichkeit des Geräts nicht ausreicht. Der anfängliche endotherme Verlauf bei der Messung lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass die Verdünnungswärme durch Injektion der Lösung größer ist, als

die bei der Komplexierung des Monophosphats (**7**) durch den Rezeptor **21** freiwerdende Wärme. Deshalb wäre es nötig das Injektionsvolumen wieder zu erniedrigen und die Konzentration der Injektionslösung weiter zu erhöhen. Eine Erhöhung der Zink-Benzylcyclen-Konzentration über 10.0 mM war jedoch nicht möglich.

Deshalb wurden weitere Messungen in einer mit HEPES **53** gepufferten Lösung bei einem pH-Wert von 7.5 durchgeführt, da der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Komplexierung des Phosphats **7** hat. Die Konzentration des injizierten Rezeptors **21** von 10.0 mM sowie die Monophosphatkonzentration von 500 μM blieben dabei unverändert. Bei dieser Messung wird während der gesamten Titration Wärme für die Reaktion benötigt. Auch nach der Erhöhung der Monophosphatkonzentration auf 1.50 mM blieb dies der Fall. Die benötigte Wärme wurde hier sogar noch größer (s. Abb. 8.1 unten).

Alle Messungen, die mit Zink-Benzylcyclen (**21**) und Monophosphat (**7**) durchgeführt wurden, führten zu keinem auswertbaren Ergebnis, da die durch die Komplexierung des Monophosphats (**7**) an den Rezeptor **21** freiwerdende Wärme zu gering war. Die Assoziationskonstante für die Komplexierung des protonierte Monovanadats (**15**) an Zink-Benzylcyclen (**21**) wurde mit Hilfe der ^{51}V -NMR Titrationsen auf $10^{3.8} \text{ M}^{-1}$ bestimmt (s. Kap. 4.8.3). Die Assoziationskonstante des Monophosphats (**7**) sollte also im gleichen Bereich liegen. Diese Assoziationskonstante ist jedoch zu klein um in dem Konzentrationsbereich, in dem die Messungen durchgeführt wurden, mit dem Gerät gute Ergebnisse erzielen zu können. Die Assoziationskonstante des Divanadats (**13**) mit dem Rezeptor **21** beträgt $10^{6.2} \text{ M}^{-1}$. Sie ist also deutlich höher als die des Monovanadats (**15**), so dass weitere Versuche mit dem Diphosphat (**8**) durchgeführt wurden. Für die Messungen mit Diphosphat (**8**) wurde eine 10.0 mM Zink-Benzylcyclen-lösung in eine 1.50 mM Natriumdiphosphatlösung bei einem pH-Wert von 7.5 titriert. In dieser Messung war die während der Reaktion freiwerdende Wärme zwar zunächst größer als bei den Messungen mit Monophosphat (**7**), allerdings wurde nach ca. der Hälfte der Injektionen keine Wärme mehr frei sondern Wärme benötigt. Der Fit der gemessenen Titrationskurve mit Hilfe der Gerätesoftware blieb trotz zahlreicher Versuche erfolglos. In weiteren Versuchen wurde getestet, ob die umgekehrte Titration, also die Injektion von Diphosphat (**8**) zu einer Zink-Benzylcyclenlösung, eine Auswertung ermöglichte. Allerdings konnten die Titrationskurven auch bei diesen Messungen nicht ausgewertet werden.

Möglicherweise liegt die Ursache hierfür darin, dass nicht nur ein Zink-Benzylcyclen (**21**) an das Diphosphat (**8**) binden kann, sondern zwei oder eventuell auf Grund der sehr hohen Konzentrationen sogar mehrere Rezeptoren **21** binden. Eine Koordination von vier Zink-Cycleneinheiten war beispielsweise in der Röntgenstruktur des photoschaltbaren Rezeptors (**17**) mit Diphosphat (**8**) zu erkennen (s. Kap. 5.4.2.1). Ein Vorliegen von mehreren Komplexstöchiometrien nebeneinander macht jedoch die Auswertung der Titrationskuven extrem schwer.

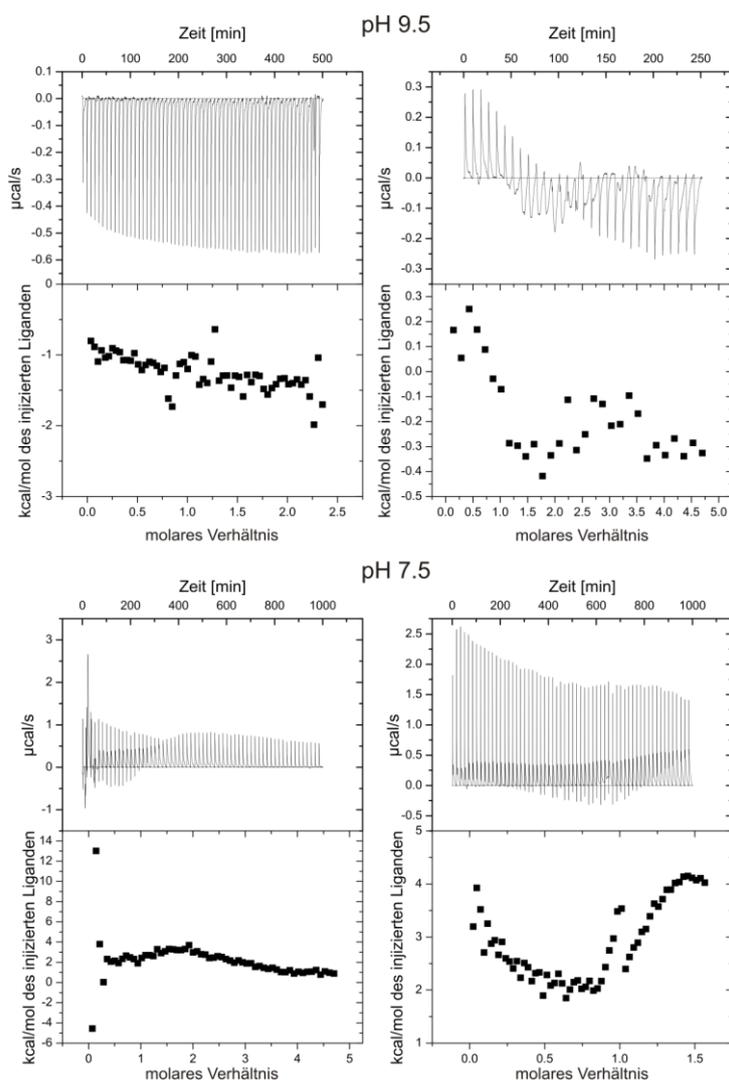


Abb. 8.1: ITC Messungen mit Zink-Benzylcyclen (**21**) und Monophosphat (**7**).

Oben links: pH = 9.5, [**21**] = 5.0 mM, [Na_3PO_4] = 0.5 mM, [CHES] = 15. mM, [NaOH] = 7.5 mM, T = 298 K, Injektionsvolumen: 5 µL; oben rechts: pH = 9.5, [**21**] = 10 mM, [Na_3PO_4] = 0.5 mM, [CHES] = 30 mM, [NaOH] = 15 mM, T = 298 K, Injektionsvolumen: 10 µL; unten links: pH = 7.5, [**21**] = 10 mM, [Na_3PO_4] = 0.5 mM, [HEPES] = 30 mM, [NaOH] = 15 mM, T = 298 K, Injektionsvolumen: 5 µL; unten rechts: pH = 9.5, [**21**] = 10 mM, [Na_3PO_4] = 1.5 mM, [CHES] = 30 mM, [NaOH] = 15 mM, T = 298 K, Injektionsvolumen: 5 µL.

Obwohl es auch bei dem photoschaltbaren Rezeptor **17** zur Ausbildung mehrerer Komplexstöchiometrien kommen kann, wurden trotzdem Messungen mit Mono- (**7**), Di- (**8**) sowie Tetrametaphosphat (**20**) durchgeführt. Bei allen Messungen betrug der pH-Wert 9.5. Die Titrationskurven sind in Abb. 8.2 zu erkennen. Obwohl der Kurvenverlauf gerade für die Titration mit Monophosphat (**7**) deutlich besser aussieht als bei den Messungen mit Zink-Benzylcyclen (**21**), blieb auch hier die Auswertung erfolglos. Verwunderlich ist der Titrationsverlauf mit dem Tetrametaphosphat (**20**). Bei der Auswertung der Titrationsen des Rezeptors **17** mit Vanadat konnte die Existenz eines Komplexes mit Tetravanadat (**50**) mit einer Komplexstöchiometrie von 2:1 (**17:50**) nachgewiesen werden. Dieser wird gegenüber der Komplexierung des Monomers **15** stark bevorzugt. Die ITC-Titrationskurven zeigen jedoch einen exothermen Reaktionsverlauf für die Bindung von Monophosphat (**7**), während die Reaktion mit Tetraphosphat (**20**) endotherm verläuft. Möglicherweise ist dieser endotherme Reaktionsverlauf darauf zurückzuführen, dass die Bindung des Tetraphosphats (**20**) an den Rezeptor **17** ein stark entropiegetriebener Prozess ist.

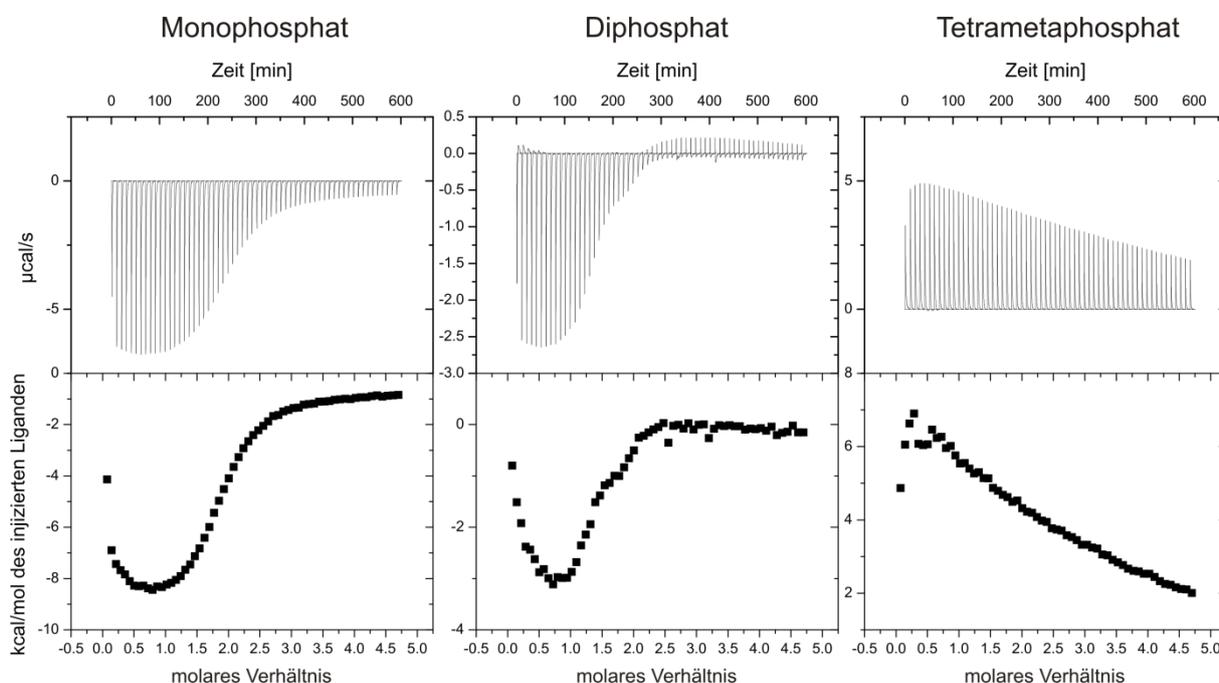


Abb. 8.2: ITC-Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** und links: Monophosphat (**7**), Mitte: Diphosphat (**8**), rechts: Tetrametaphosphat (**20**).

9 Untersuchung der Halbwertszeiten

Zur Untersuchung, welchen Einfluss der pH-Wert der Lösung und die Anwesenheit von Vanadat auf die thermische Rückisomerisierung des *cis*-Rezeptors **17** haben, wurden ^1H -NMR-Messungen durchgeführt.

Nach Belichtung der Proben mit 365 nm ergibt sich im NMR-Spektrum ein neuer Satz an Signalen für das *cis*-Isomer **17**. Durch Integration und Vergleich der Signale lässt sich somit der Anteil des *cis*-Isomers **17** bestimmen. Die Abnahme der Signale des *cis*-Rezeptors **17** wurde dann über mehrere Wochen durch Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren untersucht. Um die Temperatur konstant bei 25 °C zu halten wurden die Proben temperiert.

Bei der thermischen Rückisomerisierung von Azobenzolen handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung^[123,124]:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (13)$$

C_t = Konzentration zum Zeitpunkt t

C_0 = Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$

k = Geschwindigkeitskonstante

Durch Auftragung von $\ln(C_t/C_0)$ gegen die Zeit ergibt sich somit eine Gerade, deren negative Steigung der Geschwindigkeitskonstante k der thermischen Rückisomerisierung entspricht. Die Halbwertszeit dieser Rückisomerisierung kann aus der Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (14)$$

Zunächst wurde die thermische Rückisomerisierung des *cis*-Rezeptors **17** bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Dazu wurden die pH-Werte der Rezeptorlösungen **17** mit den schon für die ^{51}V -NMR Titrationsen verwendeten Puffersubstanzen eingestellt. Wie aus Tab. 9.1 ersichtlich, liegen die Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung alle im Bereich von 3 bis 4 Wochen. Die Rückisomerisierung findet also insgesamt sehr langsam statt. Allerdings nimmt die Halbwertszeit bei steigendem pH-Wert ab. So beträgt die Halbwertszeit bei pH 7.5 noch 30.4 Tage, während es bei pH 10.5 nur noch 23.9 Tage sind.

Tab. 9.1: Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung des *cis*-Rezeptors **17** und maximaler Anteil des *cis*-Isomers bei unterschiedlichen pH-Werten in Wasser.

| pH-Wert | Puffer | <i>cis</i> - 17 _{max} [%] | $t_{1/2}$ [d] |
|---------|-----------------|---|---------------|
| 7.5 | HEPES 53 | 74 | 30.4 |
| 8.5 | EPPS 54 | 72 | 28.9 |
| 9.5 | CHES 55 | 66 | 25.3 |
| 10.5 | CAPS 56 | 68 | 23.9 |

Um den Einfluss von Vanadat auf die thermische Rückisomerisierung des *cis*-Rezeptors **17** zu untersuchen, wurden Messungen bei pH ~ 9.5 mit Vanadat und ohne Vanadat durchgeführt. Dazu wurde der pH-Wert der Lösungen durch Zugabe von Natronlauge eingestellt, um einen möglichen Einfluss durch den Puffer auszuschließen. Die Halbwertszeit in Abwesenheit von Vanadat entspricht mit 25.6 Tagen (s. Tab. 9.2) der zuvor mit zugegebener Puffersubstanz bei pH 9.5 bestimmten Halbwertszeit. Durch Zugabe von einem Äquivalent Vanadat zu dem Rezeptor **17** verringert sich die Halbwertszeit um mehr als 6.5 Tage. Die Rückisomerisierung zu *trans*-**17** wird also in Anwesenheit von Vanadat beschleunigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass das *trans*-Isomer durch die Ausbildung eines *trans*-Rezeptor-Vanadat-Komplexes stabilisiert wird.

Tab. 9.2: Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung des *cis*-Rezeptors **17** in Ab- bzw. Anwesenheit von Vanadat.

| pH-Wert | mM 17 | mM V_{tot} | $t_{1/2}$ [d] |
|---------|--------------|---------------------|---------------|
| 9.706 | 5.00 | 0.00 | 25.6 |
| 9.506 | 5.00 | 5.00 | 19.0 |

10 Berechnungen der Spannungsenergien von Rezeptor-Vanadat-Komplexen

Um weitere Hinweise auf die Zusammensetzung der Komplexe der unterschiedlichen Isomere des photoschaltbaren Rezeptors **17** mit den Vanadaten bzw. Phosphaten zu erhalten wurden von Felix Köhler Rechnungen durchgeführt.^[125] Diese Komplexe wurden auf dichtefunktionalem Niveau (marij-PBE/SVP – Turbomole) berechnet.^[126,127] Dazu wurden zunächst überbrückte Komplexe bestehend aus dem *trans*-Rezeptor **17** und den unterschiedlichen Vanadaten modelliert. Dabei wurden die Protonierungsgrade der Vanadate, die im basischen pH-Bereich vorliegen, berücksichtigt. Für die jeweils günstigste Konformation wurden anschließend die Vanadateinheiten und das Zink aus den Cycleneinheiten des Rezeptors **17** entfernt. Anschließend wurde mit diesen Rezeptor-Strukturen jeweils eine single point Rechnung durchgeführt. Als spannungsfreier „Referenzkomplex“ wurde zusätzlich ein nicht überbrückter Komplex bestehend aus dem *trans*-Rezeptor **17** und zwei einfach protonierten Monovanadaten (**15**) modelliert (s. Abb. 10.1). Die aus den single point Rechnungen erhaltenen Energien wurden dann mit der Energie des spannungsfreien Referenzrezeptors verglichen.



Abb. 10.1: Spannungsfreie, nicht überbrückte Referenzkomplexe der beiden Isomere des Rezeptors **17**. Rechts: *trans*-**17**•(HVO₄²⁻)₂, links: *cis*-**17**•(HVO₄²⁻)₂

Wie aus Tab. 10.1 und Abb. 10.2 ersichtlich, ist die Spannungsenergie für den Komplex aus einem Tetravanadat (**50**) und zwei *trans*-Rezeptoren **17** mit 0.76 kcal/mol deutlich geringer als die Spannungsenergien, die für die anderen überbrückten Komplexe des *trans*-Isomers gefunden wurden. Der Abstand zwischen den beiden Cycleneinheiten scheint gerade die richtige Größe für die Komplexierung eines Tetravanadats (**50**) zu haben. Schon der Komplex aus einem *trans*-Rezeptor **17** mit Tetravanadat (**50**) hat eine geringere Spannungsenergie als die

Komplexe der kleineren Oligomere. Bei diesen überbrückten Divanadat- und Trivanadatkomplexen ist deutlich eine Verbiegung und Verdrillung der Azobenzoleinheiten zu erkennen, die durch Annäherung der Cycleneinheiten zustande kommt. Eine solche Verbiegung ist bei dem Rezeptor-Tetravanadat-Komplex mit einem Rezeptor **17** zu Tetravanadat (**50**) Verhältnis von 2:1 nicht mehr zu erkennen (s. Abb. 10.3). Hier sind die Azobenzoleinheiten planar. Die beiden Rezeptormoleküle **17** sind in diesem Komplex senkrecht zueinander angeordnet und umschließen das Tetravanadat (**50**) in diesem Komplex wie in einer tennisballartigen Kapsel.

Diese Rechnungen bestätigen das Ergebnis der Auswertung der ^{51}V -NMR Titrations, dass der *trans*-Rezeptors **17** einen 2:1-Komplex mit Tetravanadat (**50**) ausbildet. Außerdem gibt sie einen ersten Hinweis auf eine mögliche Struktur eines solchen Komplexes.

Tab. 10.1: Berechnete Energien der für die einzelnen Vanadatspezies bevorzugten Komplexe mit *trans*-**17** und *cis*-**17** vor und nach Entfernen von Zink und Vanadat, sowie die daraus berechneten Spannungsenergien.

| Komplex | HF-Energie [a. u.] | HF-Energie ohne Zn u. Vanadat [a.u.] | Spannungs- energie [kcal/mol] |
|---|-----------------------|--|-------------------------------------|
| <i>trans</i> - 17 •(HVO ₄ ²⁻) ₂ | -7764.75665 | -1717.08750 | 0.00 |
| <i>trans</i> - 17 •V ₂ O ₇ ⁴⁻ | -7688.47938 | -1717.07572 | 7.39 |
| <i>trans</i> - 17 •V ₃ O ₁₀ ⁵⁻ | -8857.66769 | -1717.07504 | 7.82 |
| <i>trans</i> - 17 •V ₄ O ₁₂ ⁴⁻ | -9951.74840 | -1717.08168 | 3.65 |
| <i>trans</i> - 17 ₂ •V ₄ O ₁₂ ⁴⁻ | -15225.93660 | -1717.08629 | 0.76 |
| <i>cis</i> - 17 •(HVO ₄ ²⁻) ₂ | -7764.76663 | -1717.06546 | 0.00 |
| <i>cis</i> - 17 •(HVO ₄ ²⁻) ₂ •(H ₂ O) ₃ | -7993.63782 | -1717.05382 | 7.31 |
| <i>cis</i> - 17 •HV ₂ O ₇ ³⁻ | -7688.93359 | -1717.05317 | 7.71 |
| <i>cis</i> - 17 •V ₃ O ₁₀ ⁵⁻ | -8857.64726 | -1717.05003 | 9.68 |
| <i>cis</i> - 17 •HV ₃ O ₁₀ ⁴⁻ | -8858.20949 | -1717.06146 | 2.51 |
| <i>cis</i> - 17 ₂ •V ₄ O ₁₂ ⁴⁻ | -15225.87567 | -1717.05324 | 7.67 |

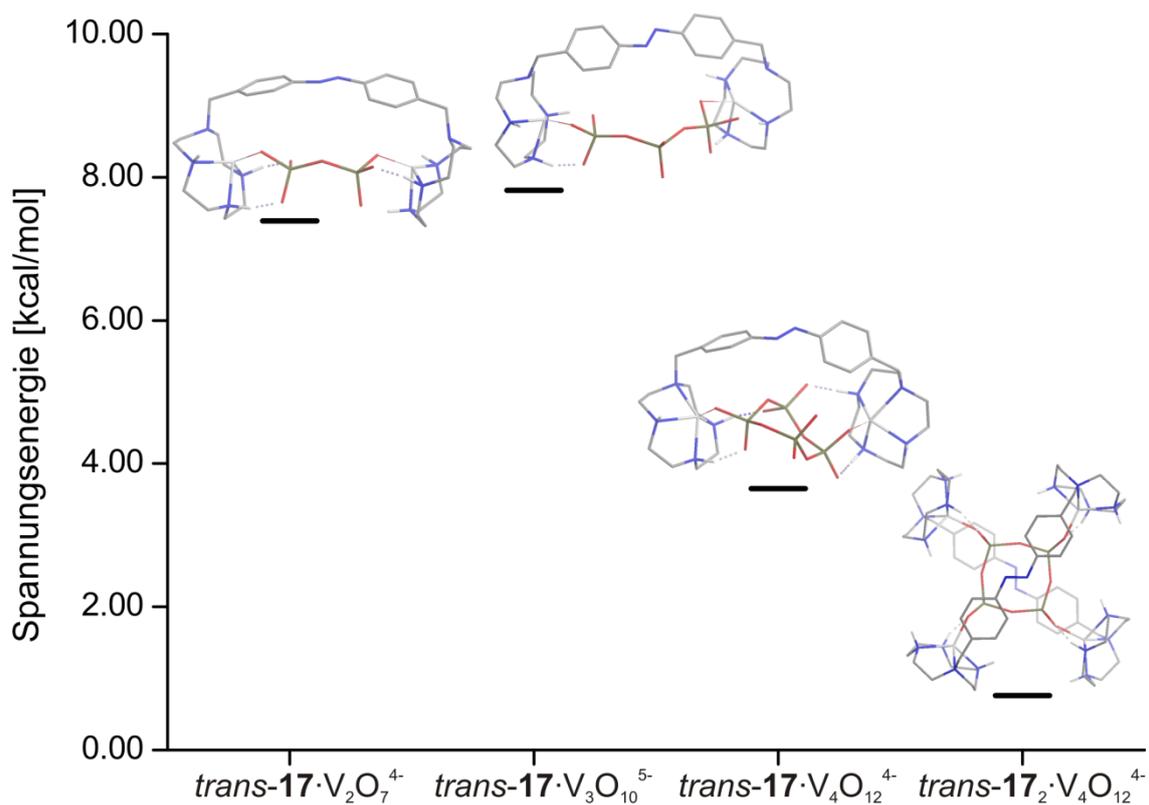


Abb. 10.2: Spannungsenergien der verschiedenen *trans*-Rezeptor-Vanadat-Komplexe.

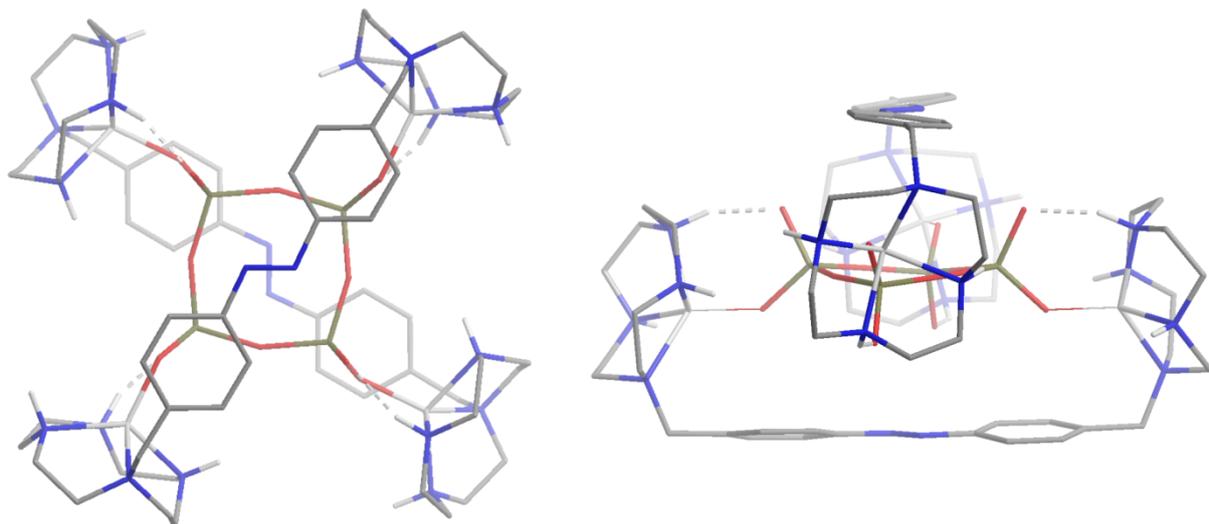


Abb. 10.3: Berechnete Struktur des Komplexes aus zwei Molekülen *trans*-Rezeptor 17 und Tetravanadat (50).

Für den *cis*-Rezeptor **17** wurden ebenfalls Rechnungen nach dem gleichen Prinzip wie für das *trans*-Isomer durchgeführt. Dabei wurde als spannungsfreie Referenz ein Komplex aus zwei einfach protonierten Monovanadaten (**15**), die unabhängig voneinander an den beiden Zink-Cycleneinheiten gebunden sind, modelliert (Abb. 10.1). Die berechnete Energie dieses spannungsfreien Komplexes wurde wieder mit den gefundenen Energien der überbrückten Komplexe verglichen und somit die Spannungsenergien berechnet. Die berechneten Energien der für die jeweilige Vanadatspezies günstigsten Struktur sind der Tab. 10.1 zu entnehmen sowie in Abb. 10.4 aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass die überbrückten Komplexe des *cis*-Rezeptors **17** unabhängig von dem gebundenen Vanadat alle eine Spannungsenergie besitzen, die mehr als 7 kcal/mol beträgt. Lediglich der Komplex mit einem protonierten linearen Trivanadat hat mit 2.51 kcal/mol eine geringere Spannungsenergie. Allerdings sollte ein solches protoniertes Trivanadat eher im Sauren existieren. Fraglich ist, ob sich überhaupt ein Trivanadat ausbildet, da es in wässriger Lösung ohne Rezeptorzugabe nicht existiert.^[75]

Eine eindeutige Präferenz des *cis*-Rezeptors **17** lässt sich aus den Rechnungen nicht erkennen. Möglicherweise kommt es bei dem *cis*-Isomer auch zu einer nicht verbrückten Komplexierung von Vanadaten, die unabhängig voneinander an den beiden Cycleneinheiten des Rezeptors **17** stattfindet. Die ⁵¹V-NMR Messungen mit *cis*-**17** deuteten jedoch darauf hin, dass das *cis*-Isomer unter den experimentellen Bedingungen wahrscheinlich keine Vanadatspezies komplexieren kann.

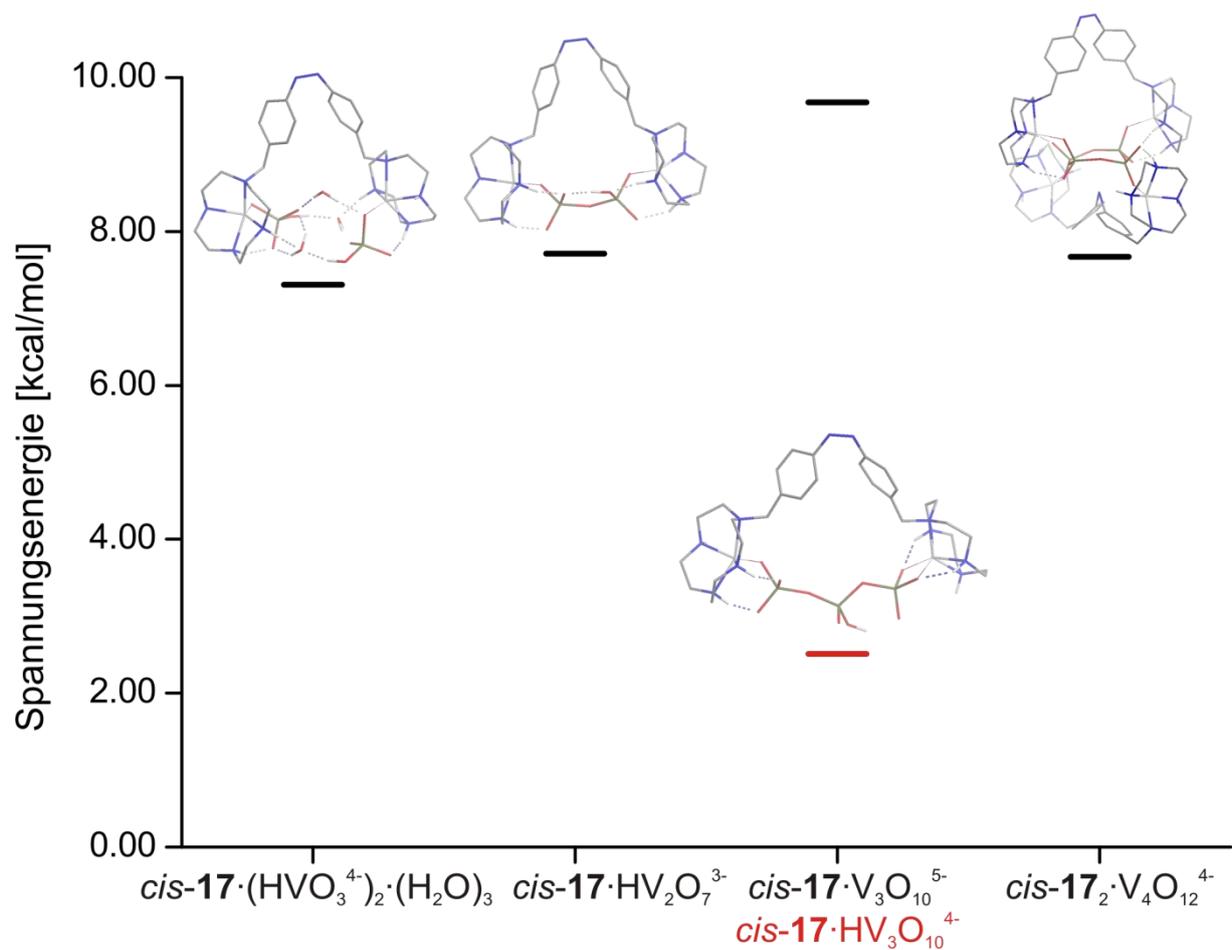


Abb. 10.4: Spannungsenergien der verschiedenen *cis*-Rezeptor-Vanadat-Komplexe.

11 Weitere Anwendungen für Moleküle auf der Basis von Cyclen (5)

Neben der Möglichkeit Oxoanionen zu binden findet Cyclen (5) vor allem in der Medizin Anwendung. Cyclen-basierte Gadoliniumkomplexe werden dort als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT) eingesetzt.^[128] Ein Beispiel hierfür ist das in Abb. 11.1 gezeigte Gadovist (59).^[129] In diesem Komplex 59 ist das Cyclen (5) mit drei Essigsäuregruppen sowie einem Triol substituiert, so dass zum einen die Koordinationssphäre des Gadoliniums abgesättigt und zum anderen der Komplex gut wasserlöslich ist.

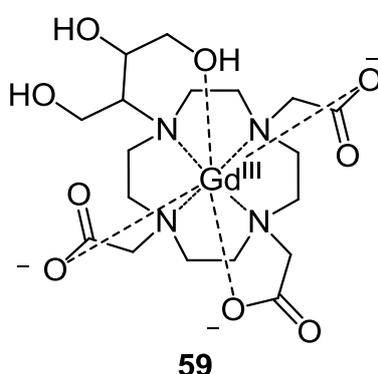


Abb. 11.1: Auf Cyclen (5) basierender Gadoliniumkomplex Gadovist (59).^[129]

Erste Versuche zur Synthese eines auf Cyclen (5) basierenden Gadoliniumkomplexes 60 sollten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. Dieser Gadoliniumkomplex sollte wie Gadovist (59) mit drei Säureresten versehen sein. Als vierter Substituent am Cyclenring sollte jedoch ein Azobenzolderivat dienen. Ein solcher Komplex 60 könnte als Testverbindung für ein photoschaltbares Kontrastmittel dienen.

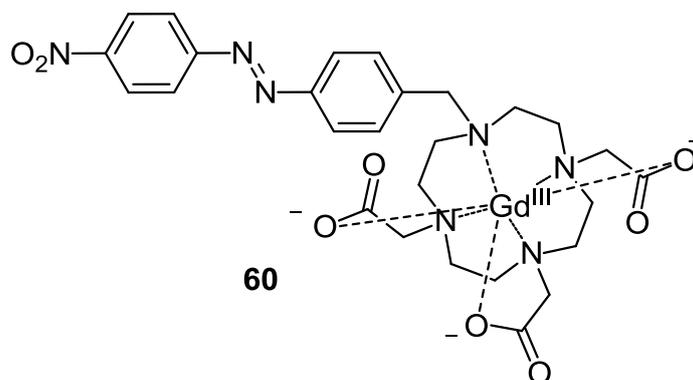


Abb. 11.2: Photoschaltbarer Gadoliniumkomplex 60.

Zur Synthese des Gadoliniumkomplexes **60** wurde zunächst die Azobenzoleinheit **64** synthetisiert, welche im Anschluß mit Cyclen (**5**) verknüpft werden sollte. Das unsymmetrisch substituierte Azobenzol **63** sollte durch Kupplung von einem Nitrosobenzolderivat mit einer Aminkomponente synthetisiert werden. Dazu wurde zunächst *p*-Toluidin (**21**) mit Kaliumperoxomonosulfat (Oxon) zu der entsprechenden Nitrosoverbindung **45** oxidiert.^[61] Diese wurde im Anschluß mit *p*-Nitroanilin (**61**) in Eisessig zu dem Azobenzol **63** gekuppelt. Zwar konnte **63** erhalten werden, jedoch nur in einer Ausbeute von 20 %. Ein großer Teil der Edukte konnte zurückgewonnen werden. Deshalb wurde die Reaktion mit vertauschter Nitroso- und Aminkomponente durchgeführt. Hierzu musste zunächst *p*-Nitroso-nitrobenzol (**62**) dargestellt werden. Dieses wurde analog zur Darstellung von *p*-Methyl-nitrosobenzol (**45**) aus dem Amin **61** durch Oxidation mit Oxon dargestellt.^[61] Dabei war die Ausbeute jedoch geringer als bei der Darstellung von **45**. Die anschließende Reaktion mit *p*-Toluidin (**22**) zu dem Azobenzolderivat **63** lieferte aber mit 58 % eine deutlich bessere Ausbeute als die Reaktion mit umgekehrten Nitroso- und Aminkomponenten. Das Azobenzol **63** wurde im Anschluß mit *N*-Bromsuccinimid radikalisch zu der Verbindung **64** bromiert.

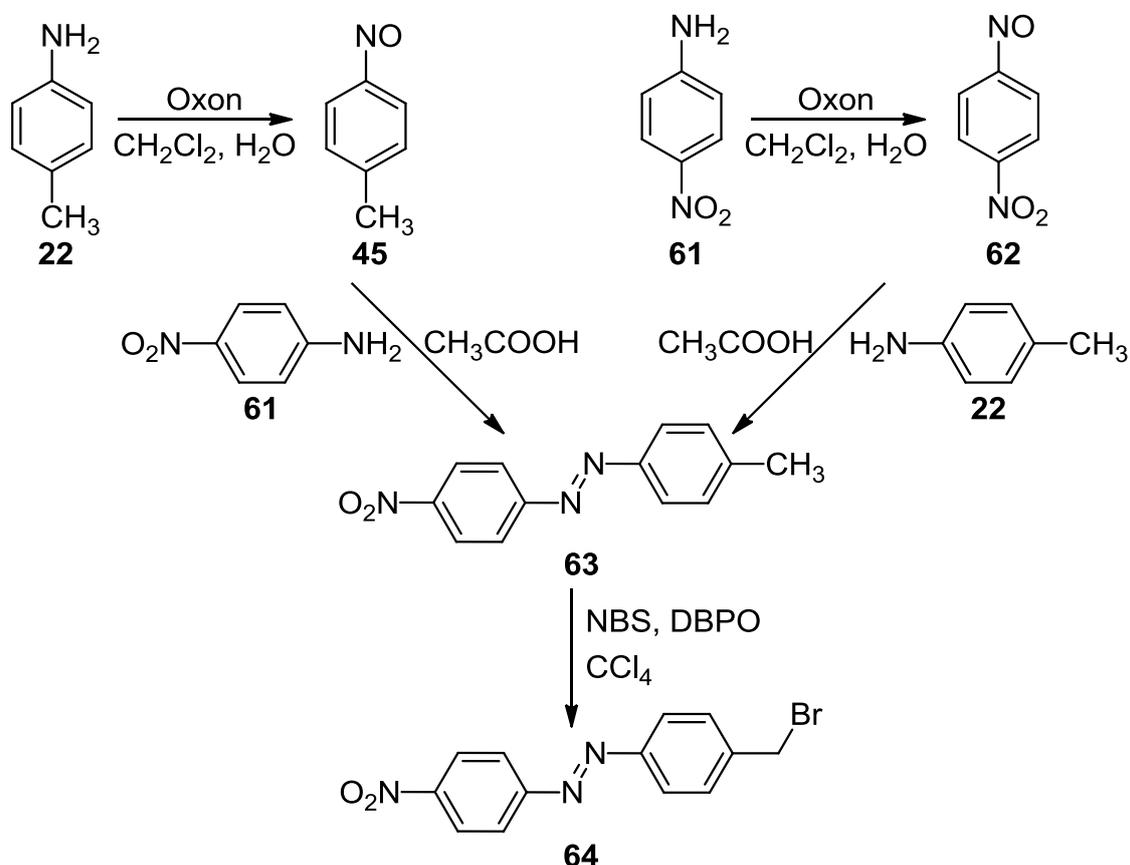


Abb. 11.3: Synthese des Azobenzols **64**.

Zur Verknüpfung der Azobenzoleinheit mit Cyclen (5) wurde wie bei den Synthesen der in Kap. 3 vorgestellten Rezeptoren zur Oxoanionenkomplexierung ein vierfacher Überschuss Cyclen (5) mit dem bromierten Azobenzol 64 in hoher Verdünnung umgesetzt.^[54] Der Überschuss des eingesetzten Cyclens (5) kann dabei durch Extraktion mit 1 N Natronlauge entfernt und zurückgewonnen werden. Anschließend wurde das entstandene Produkt 66 mit Di-*tert*-butyldicarbonat (30) geschützt, um so eine Reinigung mittels Säulenchromatographie möglich zu machen. Die Entschützung des Azobenzols 65 erfolgte mit Trifluoressigsäure, so dass das Produkt 66 erhalten wurde. Nach Sülzle *et al.*^[129] können die drei Essigsäurereste durch Reaktion mit dem Natriumsalz der Chloressigsäure in Wasser an die Cycleneinheit angebaut werden. Zwar konnte das gewünschte dreifach substituierte Produkt 67 im MALDI-MS Spektrum nachgewiesen werden, allerdings wurde auch das zweifache, einfache und nicht substituierte Produkt im MALDI Spektrum gefunden. Die Reaktionszeit wurde weiter erhöht und ein größerer Überschuss der Natrium-Chloressigsäure zugegeben. Trotzdem konnte keine vollständige Umsetzung nachgewiesen werden. Deshalb wurde versucht das Produkt 67 säulenchromatographisch zu reinigen. Auf Grund der hohen Polarität konnte das Produkt 67 auf diese Weise jedoch nicht isoliert werden, da es ebenso wie die Nebenprodukte nicht eluiert wurde. Sülzle *et al.*^[129] reinigten ein ähnliches Molekül mit Hilfe des Ionenaustauschers Amberlite IR 120. Die Reinigung des Produkts 67 mit diesem Ionenaustauscher blieb jedoch ebenfalls erfolglos. Es konnte keine Abtrennung von den Nebenprodukten erzielt werden.

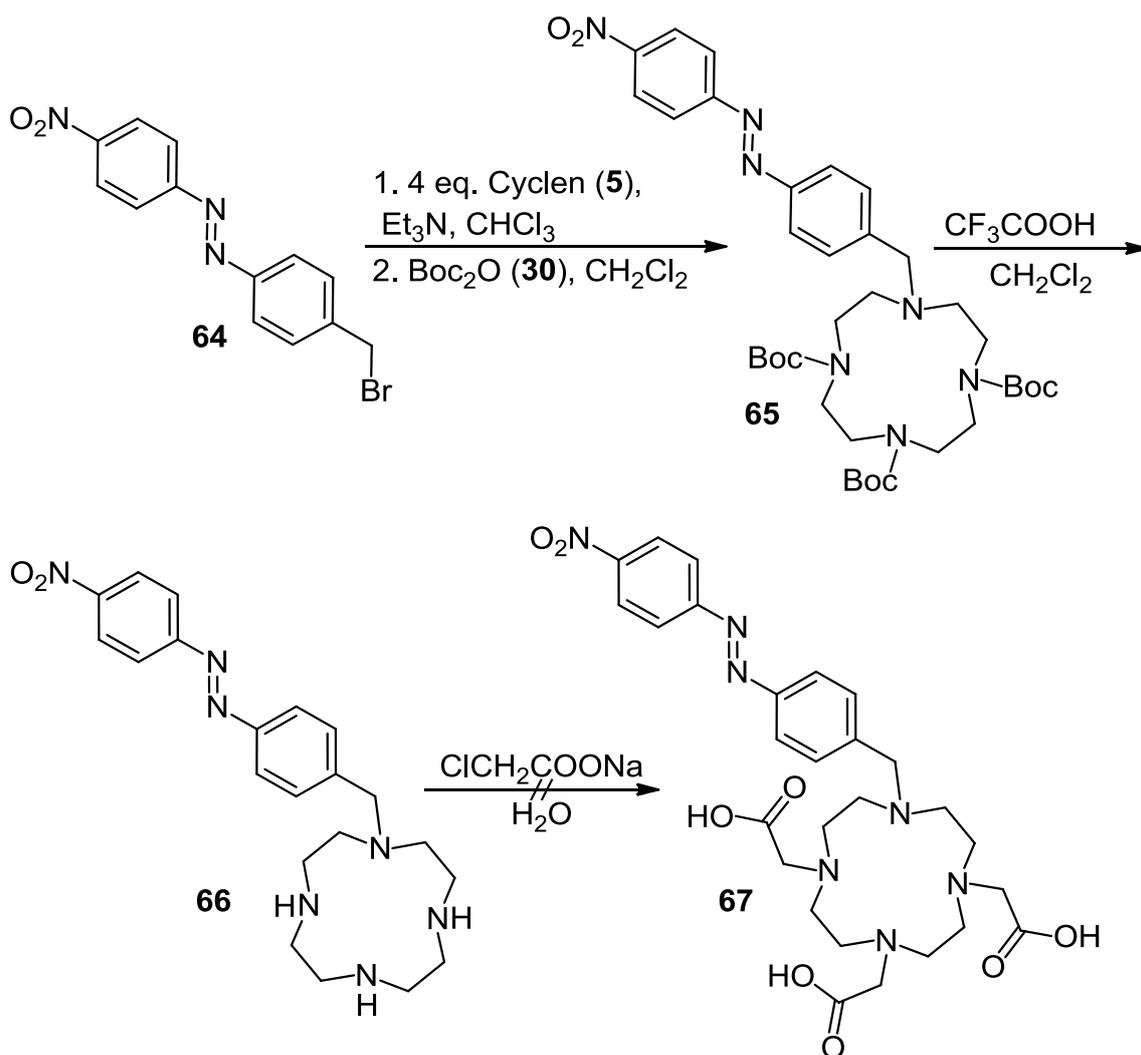


Abb. 11.4: Möglicher Syntheseweg zur Darstellung des Liganden **67**.

Eine andere Möglichkeit zur Synthese des Liganden **67** ist die Substitution der Cycleneinheit mit Bromessigsäure-*tert*-butylester (**68**).^[130] Vorteil hierbei wäre die auf Grund der Estergruppen möglicherweise leichte Reinigung des Produkts **69** mittels Säulenchromatographie. Anschließende Esterspaltung könnte die Trisäure **67** liefern, welche mit Gadoliniumoxid zu dem entsprechenden Gadoliniumkomplex **60** umgesetzt werden könnte.^[129] Allerdings konnte bei der Reaktion des Cyclenderivats **66** mit dem Ester keine Umsetzung festgestellt werden. Möglicherweise ist dies auf den stark elektronenziehenden Azobenzolsubstituenten am Cyclenring zurückzuführen, wodurch die weitere Substitution erschwert wird. Eventuell könnte die Synthese von **69** durch Wahl einer stärkeren Base oder eines anderen Lösungsmittels verbessert werden. Versuche hierzu wurden jedoch noch nicht durchgeführt.

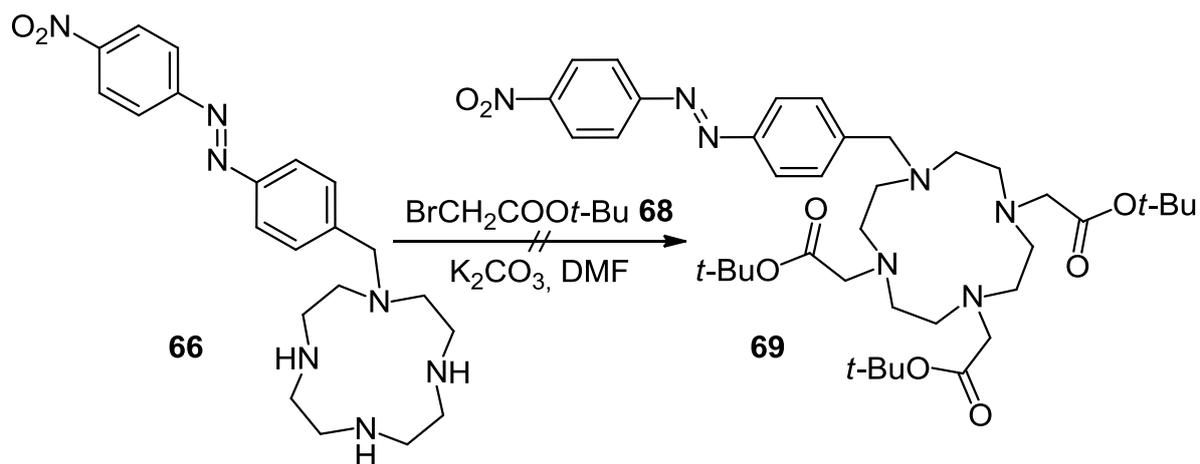


Abb. 11.5: Nukleophile Substitution zur Synthese von **69**.

Da die nachfolgende Substitution des bereits mit der Azobenzoleinheit verknüpften Cyclens **66** mit Säure- bzw. Estergruppen nicht erfolgreich war, wurde versucht das Cyclen (**5**) zunächst mit Bromessigsäure-*tert*-butylester (**68**) dreifach zu substituieren.^[131] Dazu wurde der Ester **68** stark verdünnt langsam zu einer ebenfalls verdünnten Cyclenlösung getropft, um dadurch eine vierfache Substitution des Cyclens (**5**) zu vermeiden. Das dreifach substituierte Produkt **70** konnte in 52 % Ausbeute dargestellt werden. Anschließend sollte eine Substitution des Azobenzols **64** durch dieses Cyclenderivat **70** erfolgen. Allerdings konnte weder bei der Reaktion in Chloroform mit Triethylamin als Base noch bei der Umsetzung in Acetonitril mit Natriumhydrogencarbonat^[132] das gewünschte Produkt **69** erhalten werden. Auch die Erhöhung der Reaktionszeit lieferte keinen Erfolg. Es konnten lediglich die Edukte zurückgewonnen werden. Auch bei dieser Reaktion kann möglicherweise durch die Wahl einer stärkeren Base noch eine Umsetzung realisiert werden. Die Verbindung **69** könnte dann nach Kikuchi *et al.*^[132] mit Trifluoressigsäure zur Säure **67** umgesetzt werden und im Anschluss mit Gadoliniumoxid die gewünschte Komplexverbindung **60** erhalten werden.

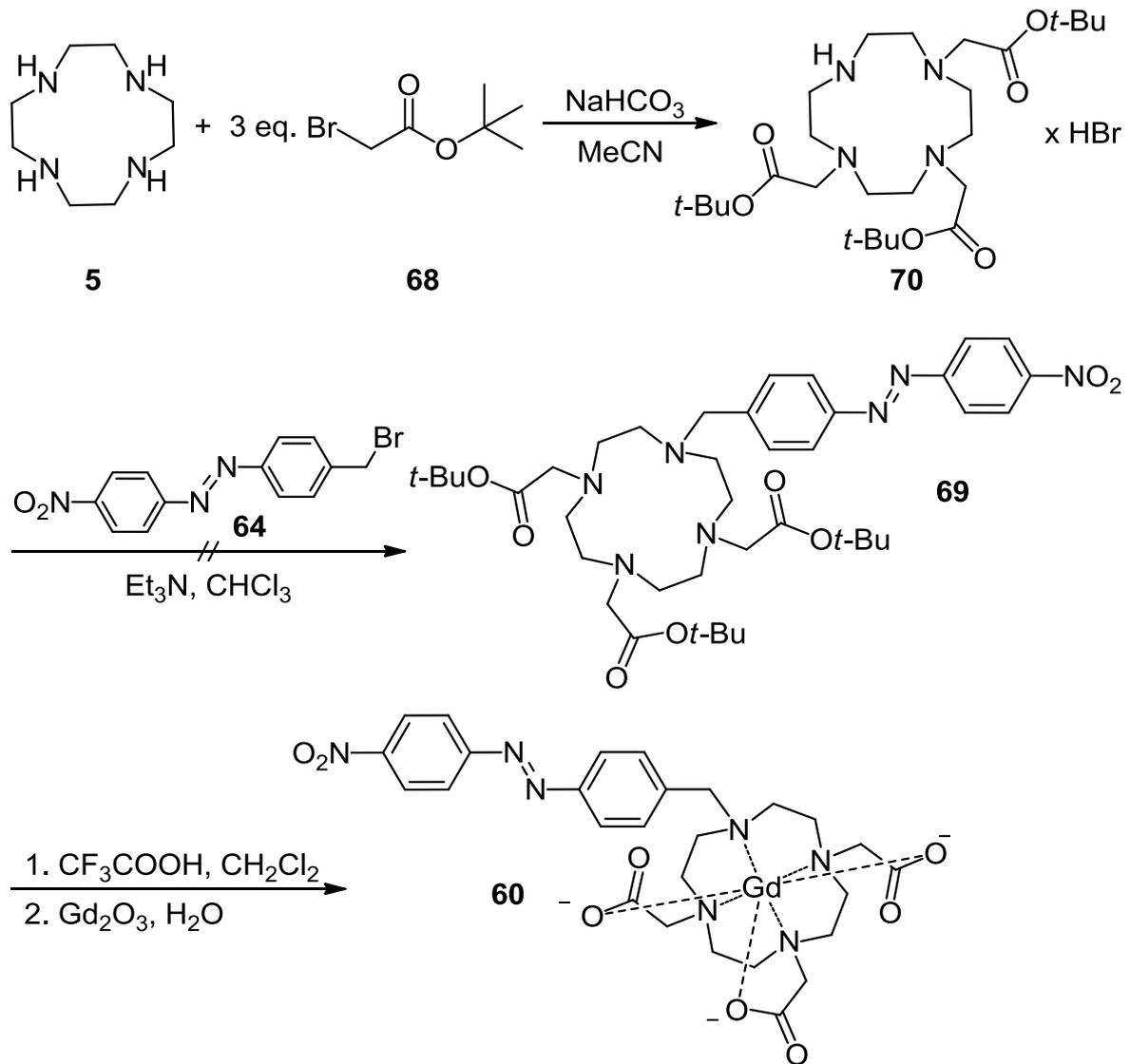


Abb. 11.6: Versuch zur Synthese des Gadoliniumkomplexes **60**.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine lichtgetriebene Kondensation von Oxoanionen mit Hilfe eines photoschaltbaren Rezeptors realisiert werden. Dieser Rezeptor soll zwei Bindungsstellen enthalten, die jeweils ein Monooxoanion binden können. Durch Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge und damit verbundener Isomerisierung des Rezeptors werden die anionenbindenden Kavitäten und damit auch die daran gebundenen Monomere in räumliche Nähe gebracht, wodurch diese zu einem Dimer kondensieren können. Belichtung mit einer zweiten Wellenlänge führt zur Rückisomerisierung des Rezeptors und Freisetzung des gebildeten Dimers, so dass der Rezeptor erneut zur Bindung von Monomeren fähig ist (s. Abb. 12.1).

Als Oxoanionensystem können neben den Phosphaten vor allem die Vanadate verwendet werden. Der Vorteil des Vanadatsystems besteht zum einen darin, dass im Gegensatz zu den Phosphaten bereits bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen den Monomeren **15** und den höher kondensierten Vanadaten besteht. Die Kondensation von Phosphaten hingegen benötigt Temperaturen von über 200 °C.^[21] Des Weiteren ist der Nachweis der einzelnen Spezies leicht mit Hilfe der ^{51}V -NMR Spektroskopie möglich, da der ^{51}V -Kern auf Grund seiner hohen relativen Häufigkeit und der hohen Empfindlichkeit ein idealer Kern für die NMR Spektroskopie ist.^[24]

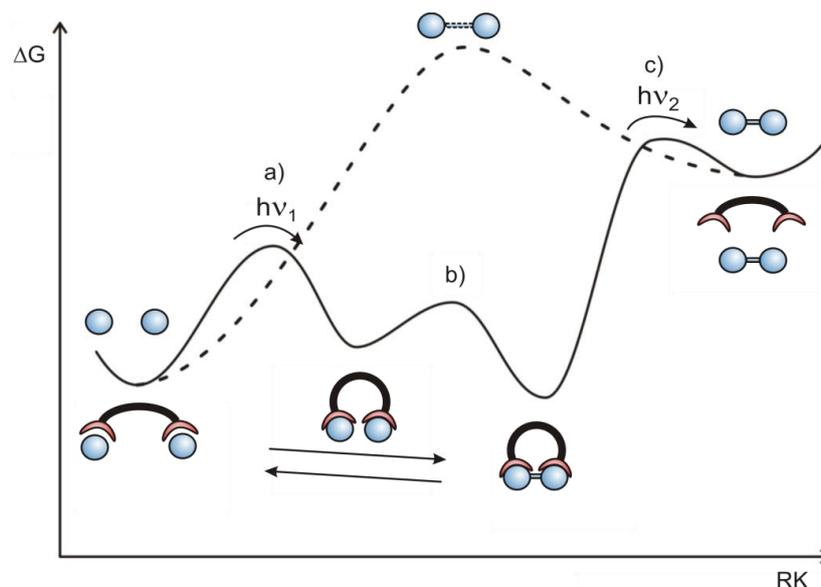


Abb. 12.1: Vereinfachtes Energieschema für die Kondensation von Oxoanionen mit Hilfe eines photoschaltbaren Rezeptors. Die gestrichelte Linie gibt den Energieverlauf ohne Rezeptor an.

Als Rezeptor für die photoschaltbare Kondensation wurde der zweikernige Komplex **17** synthetisiert (s. Abb. 12.2). Dieser basiert auf einer Azobenzoleinheit, an die benzylich zwei Zink-Cyclen-Kavitäten gebunden sind. Die Synthese des Rezeptors wurde im Arbeitskreis bereits von Buchheim-Stehn^[47] etabliert. Allerdings brachte der von ihm beschriebene Syntheseweg nur geringe Gesamtausbeuten von 6 %. Deshalb wurde der Syntheseweg modifiziert, wodurch die Gesamtausbeute auf 53 % erhöht werden konnte.

Als Referenzrezeptoren wurden zusätzlich Komplexe mit nur einer Zink-Cyclen-Einheit synthetisiert. Mit Hilfe dieser einkernigen Komplexe sollte überprüft werden, ob die Bindung von Oxoanionen an die beiden Zink-Cyclen-Einheiten des photoschaltbaren Rezeptors **17** unabhängig voneinander ist oder ob ein chelatisierender Effekt auftritt. Ein solcher Referenzrezeptor sollte möglichst übereinstimmende chemische Eigenschaften wie der photoschaltbare Rezeptor **17** besitzen. Eines der Amine im Cyclenring muss deshalb über eine Methylengruppe an einen Benzolring oder ein Azobenzolderivat gebunden sein. Als Referenzen wurden daher die beiden Rezeptoren **21** und **39** synthetisiert. Das Zink-Benzylcyclen (**21**) konnte in einer vierstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 74 % dargestellt werden. Die Synthese des Rezeptors **39** gestaltete sich schwieriger. Die Darstellung konnte jedoch in einer 6-stufigen Synthese realisiert werden. Allerdings war hier die Gesamtausbeute sehr gering.

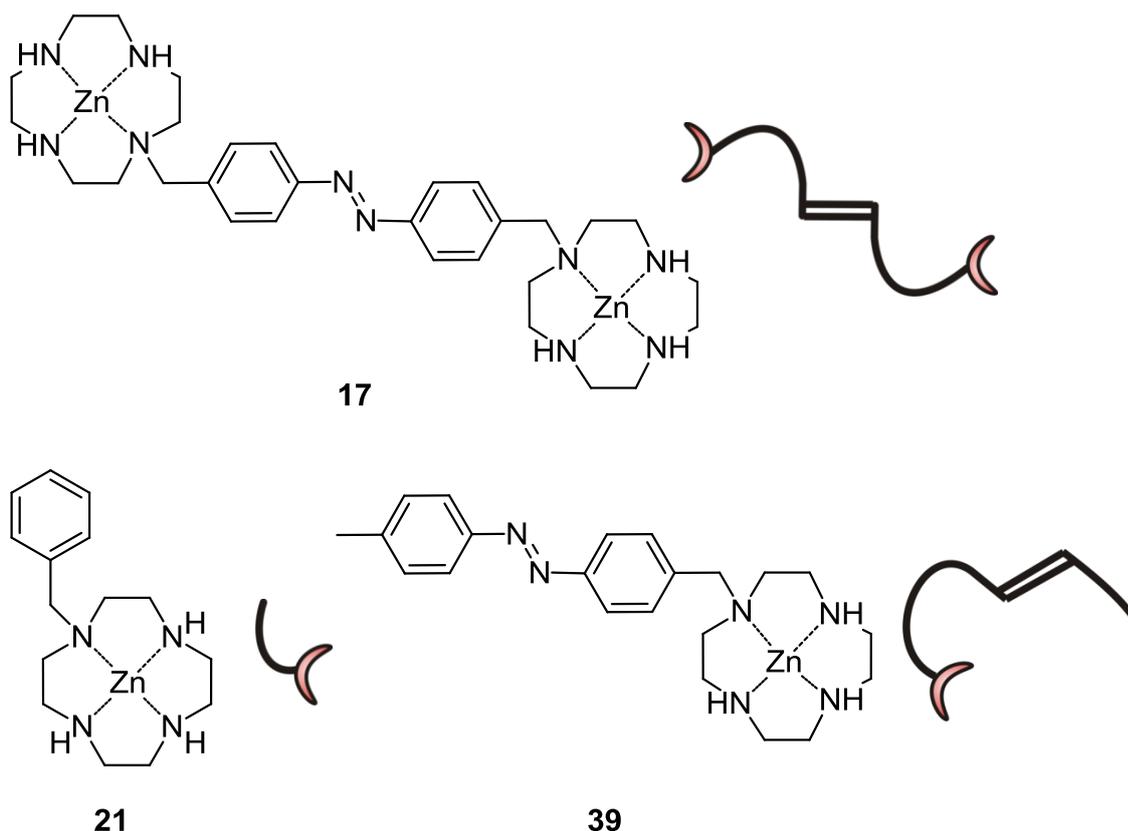


Abb. 12.2: Für die Kondensation von Oxoanionen synthetisierter photoschaltbarer Rezeptor **17** sowie als Referenzen verwendete Rezeptoren **21** und **39**.

Der für die photoschaltbare Kondensation von Oxoanionen synthetisierte Rezeptor **17** wurde zunächst mit Hilfe der ^{51}V -NMR Spektroskopie bezüglich seines Bindungsverhaltens von Vanadaten untersucht. Dazu wurden Titrations mit dem *trans*-Isomer von **17** bei den pH-Werten 7.5, 8.5, 9.5, 10.5 durchgeführt. Exemplarisch ist in Abb. 12.3 die Titration bei einem pH-Wert von 9.5 zu sehen. Deutlich ist darin die schnelle Abnahme des Monovanadatsignals durch Zugabe des Rezeptors **17** zu erkennen. In der reinen Vanadatlösung vor Zugabe von **17** ist das Monovanadat (**15**) neben geringen Mengen von Divanadat (**13**) noch die Hauptspezies. Durch Zugabe von *trans*-**17** entsteht zunächst ein Signal im Bereich des freien Tetravanadats (**50**). Bei hohen Äquivalenten an zugegebenem Rezeptor **17** (ab 1.1 eq.) entsteht ein zweites Signal, welches im Bereich des freien Divanadats (**13**) liegt. Der *trans*-Rezeptor **17** ist also in der Lage sowohl einen Komplex mit Tetravanadat (**50**) als auch mit Divanadat (**13**) auszubilden. Dabei bildet sich bei einem Überschuss an Vanadium in der Lösung der Tetravanadatkomplex als stabilste Spezies aus. Erst bei größeren Mengen an zugegebenem Rezeptor **17** wird

die Bildung eines Divanadatkomplexes favorisiert, da dadurch mehr Vanadat für die Komplexierung an den Rezeptor **17** zur Verfügung steht.

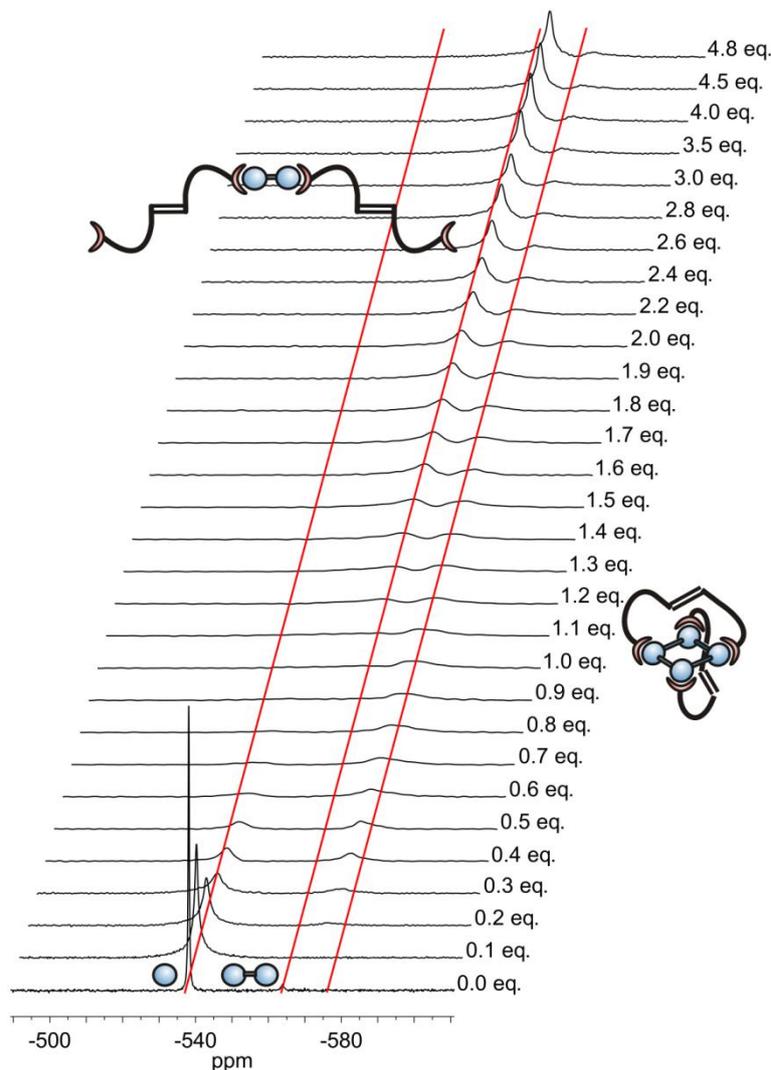


Abb. 12.3: ^{51}V -NMR Titration des *trans*-Rezeptors **17** zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 9.5 ($[\mathbf{17}] = 0.00$ bis 7.20 mM (0.0 bis 4.8 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

Die Ausbildung dieser beiden Komplexe mit dem *trans*-Isomer von **17** wurde durch Berechnungen der Komplexzusammensetzung aus den ^{51}V -NMR Spektren der Titrations bestätigt. Diese Berechnungen wurden von Hanno Sell^[82] durchgeführt. Er konnte nicht nur die Existenz der beiden Komplexe mit Di- (**13**) bzw. Tetravanadat (**50**) bestätigen, sondern auch deren Komplexstöchiometrien ermitteln. So bildet *trans*-**17** mit dem Tetravanadat (**50**) einen Komplex mit einer Rezeptor **17**

zu Tetravanadat (**50**) Stöchiometrie von 2:1 aus. Auch die Komplexe mit Divanadat (**13**) besitzen eine Rezeptor **17** zu Divanadat (**13**) Stöchiometrie von 2:1. Dabei kann sowohl das unprotonierte als auch das einfach protonierte Dimer **13** gebunden werden. Für den Divanadatkomplex konnte eine kumulative Assoziationskonstante von $10^{14.7} \text{ M}^{-2}$ bestimmt werden. Eine genaue Bestimmung der Assoziationskonstante konnte für den Tetravanadatkomplex nicht vorgenommen werden, da das Signal mit dem Signal einer in sehr geringen Mengen vorkommenden Spezies (weniger als 10 % des Gesamtvanadiums sind in dieser Spezies gebunden) überlagerte. Die Abb. 12.4 zeigt die Anteile der während der Titration von *trans*-**17** vorliegenden Spezies an der Gesamtvanadiumkonzentration. Der Anteil des freien Monovanadats (**15**) nimmt im Verlauf der Titration sehr schnell ab. Zwischen 0.4 und 1.4 Äquivalenten zugegebenem Rezeptor **17** ist der Hauptteil des Vanadiums in dem Tetravanadatkomplex gebunden, während nach 1.4 Äquivalenten der Divanadatkomplex überwiegt.

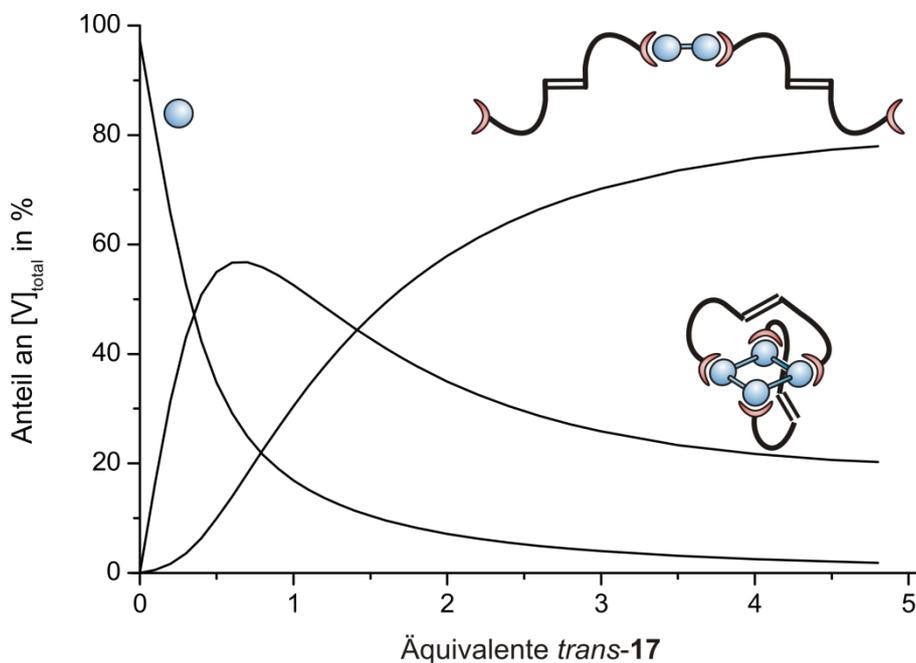


Abb. 12.4: Anteile der während der Titration von *trans*-**17** zu einer 1.50 mM Vanadatlösung vorliegenden Spezies an der Gesamtvanadiumkonzentration ($[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.50 \text{ mM}$, $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$, $I = 150 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$).

Um das Komplexierungsverhalten des *cis*-Isomers von **17** zu untersuchen wären Titrations mit dem reinen *cis*-**17** vorteilhaft. Belichtungsexperimente mit dem Rezeptor **17** zeigten jedoch, dass das photostationäre Gleichgewicht bei einem maximalen Anteil von 70 % *cis*-**17** lag. Eine Isolierung des reinen *cis*-Isomers gestaltet sich als äußerst schwierig und konnte trotz zahlreicher Versuche nicht realisiert werden. Deshalb wurde eine Titration eines Isomerengemisches des Rezeptors **17** bei einem pH-Wert von 9.5 durchgeführt. Dabei war das Monovanadatsignal ungefähr doppelt so lang während der Titration zu erkennen als bei der Titration des reinen *trans*-Isomers. Bedingt durch den Anteil von ca. 40 % *trans*-**17** in der Lösung entstanden auch in dieser Titration die beiden Komplexe mit Tetravanadat (**50**) und Divanadat (**13**). Diese Komplexe entstehen jedoch erst nach ungefähr doppelt so hoher Zugabe des Rezeptors **17**, was darauf hindeutet, dass das *cis*-Isomer diese Vanadatspezies nicht bindet. Erste Berechnungen von Hanno Sell^[82] deuten darauf hin, dass auch das Monovanadat (**15**) nicht von dem *cis*-Rezeptor **17** gebunden wird. Demnach ist das *cis*-Isomer nicht in der Lage eine der Vanadatspezies zu binden. Weitere Hinweise darauf liefern die ¹H-NMR Spektren. In ihnen ist eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung der aromatischen Signale des *trans*-Isomers zu erkennen, was auf eine Koordination hindeutet. Die aromatischen Signale des *cis*-Rezeptors **17** bleiben jedoch deutlich als Dubletts zu erkennen und werden im Vergleich zum freien *cis*-Isomer nicht verschoben.

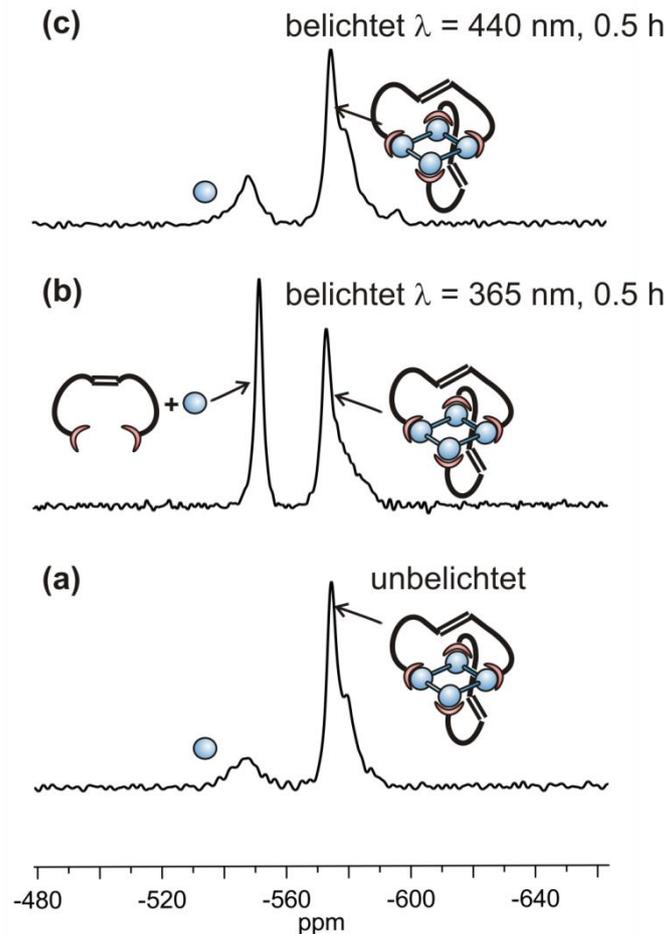


Abb. 12.5: ^{51}V -NMR Spektren eines Belichtungsexperiments mit 0.900 mM Rezeptor **17** und einer Gesamtvanadiumkonzentration $[\text{V}]_{\text{tot}} = 1.50 \text{ mM}$ ($[\text{CHES}] = 5.00 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 2.50 \text{ mM}$, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298 \text{ K}$). (a) vor Belichtung: *cis*-**17**: 100 % (b) nach Belichtung $\lambda = 365 \text{ nm}$, 0.5 h: *cis*-**17**: 70 % (c) nach Belichtung $\lambda = 440 \text{ nm}$, 0.5 h: *cis*-**17**: 9 %.

Neben der Titration des Isomerengemisches von **17** wurden zahlreiche Belichtungsexperimente von einzelnen Titrationspunkten durchgeführt. Die Abb. 12.5 zeigt eines dieser Experimente. Während bei Vorliegen einer reinen Lösung des *trans*-Isomers **17** erwartungsgemäß das Tetravanadatsignal das Hauptsignal im Spektrum ist und nur wenig ungebundenes Monovanadat (**15**) vorliegt, ist nach Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm das Monovanadatsignal stark angewachsen. Hier liegen ca. 70 % des Rezeptors **17** als *cis*-Isomer vor. Der Anteil des Vanadiums, das als Monovanadat (**15**) vorliegt beträgt 39 %, während 61 % der Vanadiumatome als Tetravanadat (**50**) gebunden sind. Nach Rückisomerisierung liegen nur noch 23 % der Vanadiumatome als Monovanadat (**15**) vor. 77 % der Vanadiumatome sind jetzt im Tetravanadat (**50**) gebunden. Auf Grund der Tatsache,

dass nach Rückisomerisierung noch ca. 9 % des *cis*-Isomers vorliegen, kann der Ausgangszustand des Systems nicht ganz zurückerhalten werden.

Die ^{51}V -NMR Spektren der Schaltexperimente belegen eindrucksvoll, dass mit Hilfe des photoschaltbaren Rezeptors **17** die Aggregation des Vanadats reversibel nach dem in Abb. 12.6 gezeigten Schema geschaltet werden kann. Allerdings zeigt sich, dass die ursprüngliche Arbeitshypothese nicht bestätigt wurde. Danach sollte das *trans*-Isomer des Rezeptors **17** eine Komplexierung der Monomere **15** bevorzugen, welche durch Isomerisierung zu *cis*-**17** in räumliche Nähe gebracht werden und dadurch eine Kondensation zum Divanadat (**13**) stattfinden kann. Tatsächlich begünstigt bereits das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer die Bildung der höheren Oligomere des Vanadats.

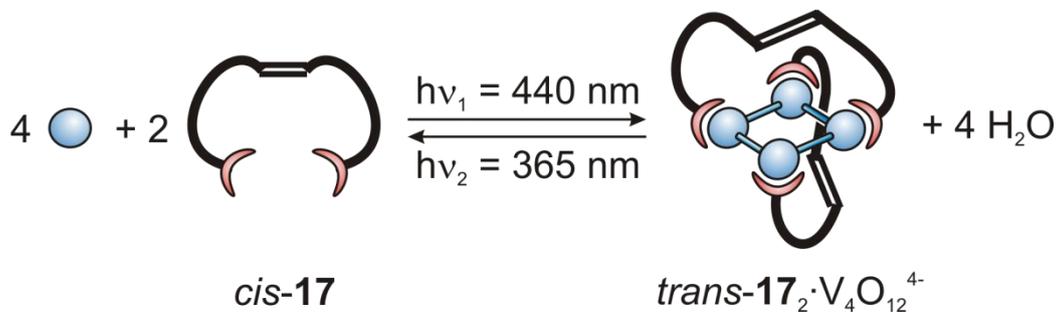


Abb. 12.6: Schema der photoschaltbaren Aggregation von Vanadat mit Hilfe des photoschaltbaren Rezeptors **17**.

Neben den ^{51}V -NMR Titrationsen wurden auch ^{31}P -NMR Titrationsen mit dem *trans*-Rezeptor **17** durchgeführt. Dazu wurden jeweils Messungen bei pH 9.5 mit den folgenden Phosphaten durchgeführt: Mono- (**7**), Di- (**8**), Triphosphat (**18**) sowie die cyclischen Trimeta- (**19**) und Tetrametaphosphat (**20**). Dabei musste jedoch auf Grund der geringeren Empfindlichkeit des ^{31}P -Kerns die Konzentration der jeweiligen Phosphatspezies im Vergleich zu den ^{51}V -NMR Experimenten deutlich erhöht werden. Dadurch wurde eine quantitative Auswertung der ^{31}P -NMR Spektren unmöglich, so dass nur eine qualitative Begutachtung erfolgen konnte. Eindeutige Aussagen zum Bindungsverhalten des Rezeptors **17** ließen sich damit nicht machen. Weitere Untersuchungen des photoschaltbaren Rezeptors **17** bezüglich seines Bindungsverhaltens wurden mit Hilfe der Isothermen Titrationskalorimetrie (ITC) unternommen. Mit Hilfe der ITC lassen sich die Assoziationskonstanten sowie die

Bindungsenthalpie der Komplexbildungsreaktion bestimmen. Allerdings konnte weder für die Komplexbildung des Rezeptors **17** mit Mono- (**7**), noch mit Di- (**8**) oder Tetrametaphosphat (**20**) eine Bestimmung durch die ITC erfolgen.

Auch die Untersuchungen der Komplexe mittels ESI-Massenspektrometrie blieben erfolglos. Es konnten nur Peaks des reinen Rezeptors **17** und des Rezeptors **17** mit koordinierten Wasser bzw. Hydroxidionen zugeordnet werden. Selbst bei einer Zuordnung von Vanadat- bzw. Phosphatkomplexen zu den Peaks im ESI-Spektrum wäre jedoch fraglich, ob diese auch tatsächlich in Lösung vorliegen, da die Komplexbildung stark von der Konzentration und dem pH-Wert abhängig ist. Diese können sich jedoch im Laufe des ESI-Prozesses verändern.

Für den photoschaltbaren Rezeptor **17** wurden die Halbwertszeiten des *cis*-Isomers in Abhängigkeit von dem pH-Wert der Lösung sowie in Abhängigkeit von der Anwesenheit von Vanadat bestimmt. Die Halbwertszeiten nehmen dabei mit steigendem pH-Wert der Lösung ab. So beträgt die Halbwertszeit des *cis*-Isomers 30.4 Tage bei pH 7.5, während sie bei pH 10.5 auf 23.9 Tage bestimmt wurde. In Anwesenheit von einem Äquivalent Natriumvanadat (5.00 mM) wurde eine Halbwertszeit von 19.0 Tagen bei einem pH-Wert von 9.5 bestimmt. Ohne Vanadatzugabe beträgt hier die Halbwertszeit 25.6 Tage. Die Rückisomerisierung des *cis*-Isomers wird demnach durch Vanadat beschleunigt, was auf eine Stabilisierung des *trans*-Isomers durch Komplexbildung hindeutet.

Im Laufe dieser Arbeit wurden zahlreiche Versuche zur Kristallisation der Vanadat- bzw. Phosphatkomplexe unternommen, um durch eine Röntgenstruktur einen weiteren unabhängigen Beweis vor allem für das Vorliegen des Tetravanadatkomplexes zu erhalten. Allerdings konnten keine Kristalle mit Vanadaten erhalten werden. Auch eine Kristallstruktur eines Tetrametaphosphatkomplexes konnte nicht erhalten werden. Zwar kristallisierte der Rezeptor **17** in Gegenwart des Tetrametaphosphates (**20**) aus, die gewonnenen Kristalle waren jedoch viel zu klein und empfindlich um vermessen zu werden. Auch die Vermessung der Kristalle, welche aus einer Lösung des Rezeptors **17** mit Diphosphat (**8**) erhalten wurden, erwies sich als äußerst schwierig. Sie waren ebenfalls äußerst klein und empfindlich, so dass keine komplette Auflösung der Struktur durchgeführt werden konnte. Allerdings konnte berechnet werden, dass die Phosphateinheiten des Divanadats (**8**) jeweils von zwei Rezeptoren **17** mit einer ihrer Zink-Cycleneinheiten gebunden werden. Die Rezeptoren **17**, die an die gleiche Phosphateinheit

koordinieren, ordnen sich dabei mit ihren Azobenzoleinheiten parallel zueinander an. Die zwei Rezeptoren **17** an der zweiten Phosphateinheit des Diphosphats (**8**) sind zu den beiden anderen um 90° verdrillt. Mit ihrer zweiten Zink-Cycleneinheit koordinieren die Rezeptoren **17** an ein weiteres Diphosphat (**8**), so dass ein kettenförmiges Koordinationspolymer mit jeweils um 90° verdrillten Rezeptorpaaren entsteht (s. Abb. 12.7). Große Teile der Kristallstruktur konnten auf Grund zu geringer Elektronendichte nicht ausreichend aufgeklärt werden. Hier befinden sich wahrscheinlich die Nitratgegenionen des Rezeptors **17** sowie eine hohe Menge an Wassermolekülen. Die im Kristall vorliegende Komplexstöchiometrie von 2:1 (**17:8**) bestätigt die bei den ^{51}V -NMR Titrations für den Divanadatkomplex gefundene Stöchiometrie in Lösung.

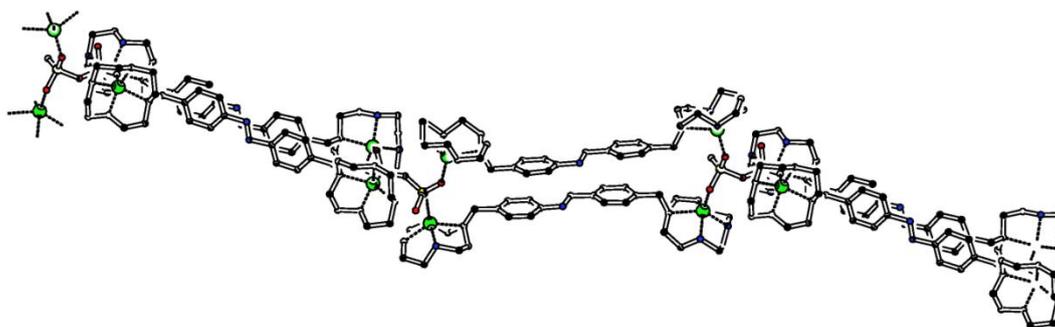


Abb. 12.7: Aus der Kristallstruktur erhaltenes Bindungsmuster des Rezeptors **17** mit Diphosphat (**8**).

Um eine Röntgenstruktur als Beweis für die Struktur des Tetravanadat- bzw. Tetraphosphat-Komplexes mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** zu erhalten, müssen weitere Versuche zur Kristallisation unternommen werden. Möglicherweise wäre dazu eine Kristallisation mit Gegenionen, welche die tennisballartige Umhüllung des Tetravanadats (**50**) durch den Rezeptor **17** weiter unterstützen, Erfolg bringend. So zeigten erste Rechnungen, dass ein Lactat als Gegenion in der Lage ist zwei im Komplex nebeneinander liegende Zink-Cycleneinheiten durch Wasserstoffbrückenbindungen von den Sauerstoffen der Carboxylatgruppe zu den Aminprotonen der Cyclene zu verbrücken. Die Hydroxogruppe des Lactats kann außerdem eine Wasserstoffbrücke zu einem Sauerstoff des Tetravanadats (**50**) ausbilden und so

den Komplex weiter stabilisieren. Eine schematische Zeichnung ist in Abb. 12.8 abgebildet. Kristallisationsversuche mit dem Lactat als Gegenion stehen zurzeit noch aus. Möglicherweise liegt jedoch auch eine andere Struktur mit der Stöchiometrie 2:1 (**21:50**) vor. Denkbar wäre zum Beispiel eine Ausbildung eines Koordinationspolymers, in dem ein Tetravanadat (**50**) von 4 Rezeptoren **17** jeweils über nur eine Zink-Cyclen-Einheit (**4**) koordiniert wird. Über die zweite Zink-Cyclen-Einheit (**4**) könnte dann ein weiteres Tetravanadat (**50**) koordiniert werden, so dass sich insgesamt ebenfalls eine 2:1 Stöchiometrie ergibt.

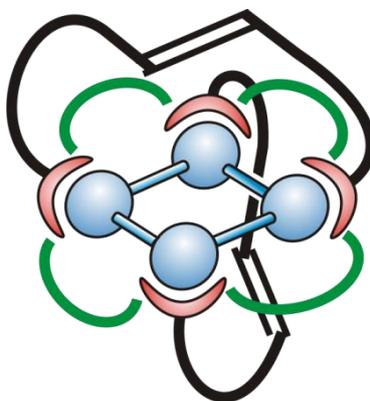


Abb. 12.8: Schematische Zeichnung für die Ausbildung eines Tetravanadatkomplexes mit dem Rezeptor **17** und Lactat (grün) als Gegenion zur Stabilisierung des Komplexes.

Die Berechnung von Spannungsenergien (marij-PBE/SVP – Turbomole)^[126,127] von überbrückten Vanadat-Rezeptor-Komplexen erfolgte von Felix Köhler.^[125] Dabei wurden sowohl Komplexe mit dem *trans*- als auch mit dem *cis*-Isomer mit den unterschiedlichen Vanadaten modelliert und auf ihre Spannungsenergien untersucht. Für das *trans*-Isomer des Rezeptors **17** zeigte sich, dass der Tetravanadatkomplex mit zwei Rezeptoren **17** eine deutlich geringere Spannungsenergie aufwies als alle anderen berechneten, verbrückten Komplexe. Die Azobenzoleinheiten des Rezeptors **17** sind daher beim Tetravanadatkomplex weitaus weniger verdrillt. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass sich ein Tetravanadatkomplex mit der bereits durch die Auswertung der ⁵¹V-NMR Titrations gefundenen Komplexstöchiometrie von 2:1 (**17:50**) ausbildet. Die berechnete Struktur des Tetravanadatkomplexes, in dem die beiden Rezeptormoleküle das Tetravanadat (**50**) wie in einem Tennisball einhüllen, ist in Abb. 12.9 zu sehen.

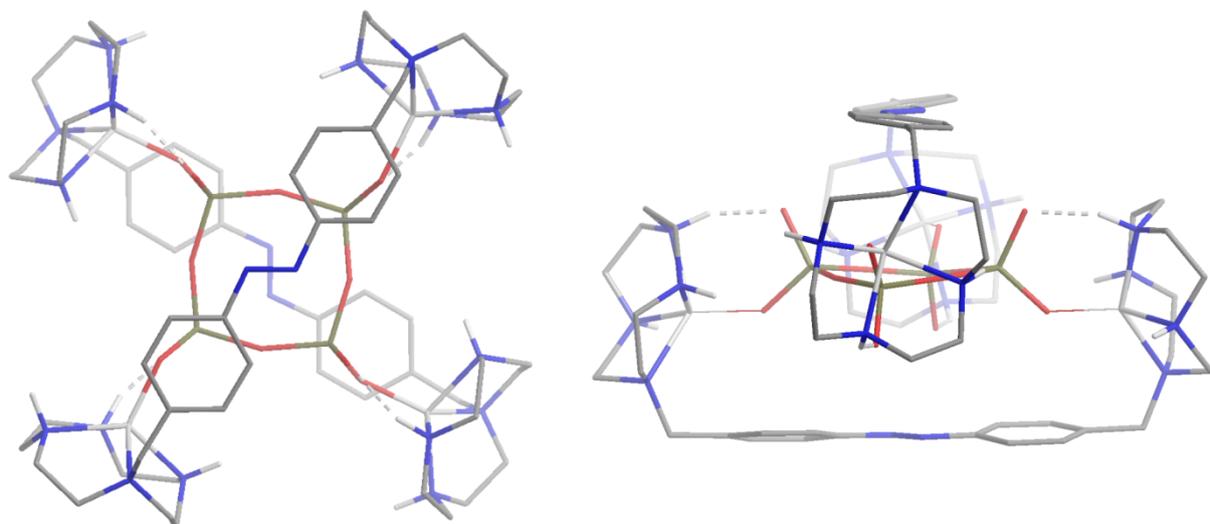


Abb. 12.9: Berechnete Struktur des Tetravanadatkomplexes mit zwei Rezeptoren **17**, die das Tetravanadat (**50**) tennisballartig einhüllen.

Auch mit dem Referenzrezeptor Zink-Benzylcyclen (**21**) wurden zunächst ^{51}V -NMR Titrations bei den pH-Werten 7.5, 8.5, 9.5 und 10.5 durchgeführt. Das Spektrum der Titration bei pH 9.5 ist in Abb. 12.10 abgebildet. Dabei zeigte sich, dass das Zink-Benzylcyclen (**21**) sowohl einen Komplex mit Monovanadat (**15**) als auch mit Divanadat (**13**) ausbilden kann. Die quantitative Analyse der Titrations, welche von Hanno Sell^[82] durchgeführt wurde, lieferte drei unterschiedliche Komplexe, die zu verschiedenen Anteilen während der Titration vorliegen (s. Abb. 12.11). Mit dem Monovanadat (**15**) bildet Zink-Benzylcyclen (**21**) einen Komplex der Stöchiometrie 1:1 (**21:15**) aus. Der Anteil dieses Komplexes an der Gesamtvanadiumkonzentration steigt im Verlauf der Titration stetig an, während der Anteil des freien Monovanadats (**15**) abnimmt. Zink-Benzylcyclen (**21**) bildet außerdem Komplexe mit dem Divanadat (**8**). Dabei ist sowohl die Ausbildung einer 1:1 als auch einer 2:1 (**21:8**) Stöchiometrie möglich. Die Assoziationskonstante für das protonierte Monovanadat (**15**) mit **21** liegt bei ca. $10^{3.8} \text{ M}^{-1}$. Die Assoziationskonstante für das unprotonierte Divanadat (**13**) $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ist mit $10^{6.2} \text{ M}^{-1}$ deutlich höher. Für die Bindung eines zweiten Zink-Benzylcyclens (**21**) an ein bereits an ein Molekül **21** komplexiertes Divanadat (**13**) wurde eine Assoziationskonstante von $10^{3.5} \text{ M}^{-1}$ berechnet. Das Divanadat (**13**) wird also durch die Bindung an den Rezeptor **21** deutlich stabilisiert. Ein ähnlicher Titrationsverlauf wie bei der Titration des Zink-Benzylcyclens (**21**) wurde auch bei der ^{51}V -NMR Titration des zweiten Referenzrezeptors **39** beobachtet.

Es ist deshalb davon auszugehen, dass dieser ein ähnliches Komplexierungsverhalten wie Zink-Benzylcyclen (**21**) aufweist.

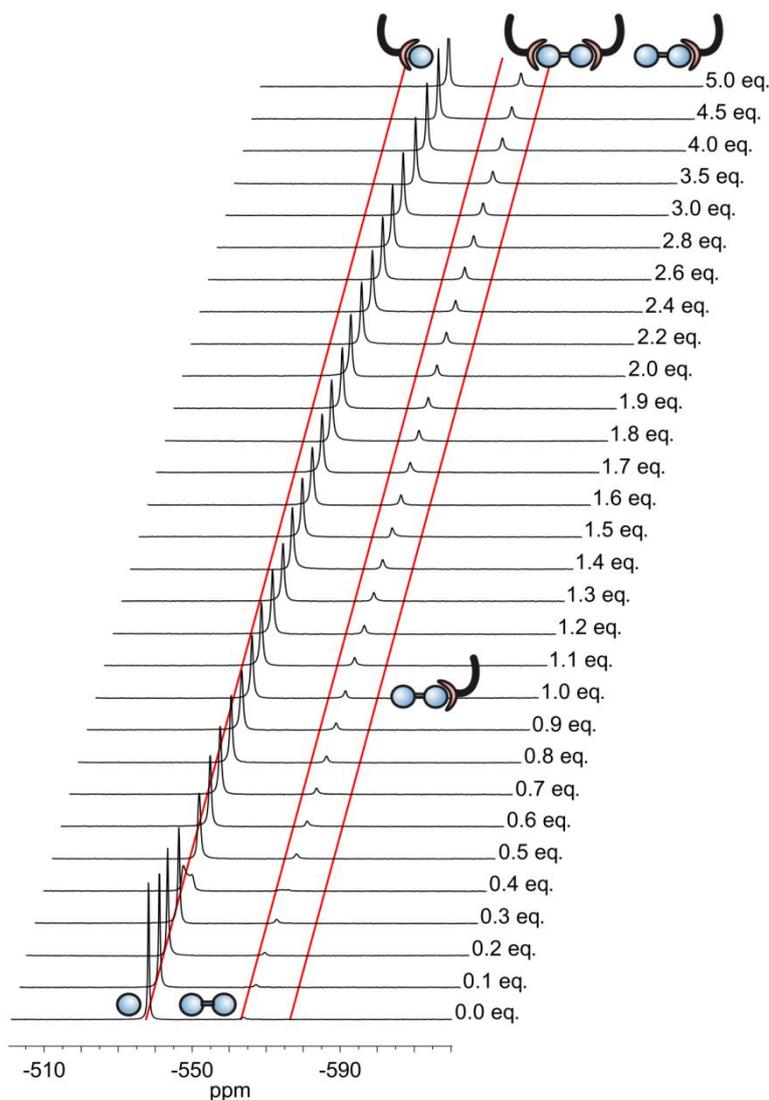


Abb. 12.10: ^{51}V -NMR Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer Vanadatlösung mit einer Gesamtvanadiumkonzentration von 1.50 mM bei pH 9.5 ($[\mathbf{21}] = 0.00$ bis 7.50 mM (0.0 bis 5.0 eq.), $[\text{CHES}] = 100$ mM, $[\text{NaOH}] = 50.0$ mM, $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, $T = 298$ K). Die roten Striche geben die Signallagen der freien Vanadate an.

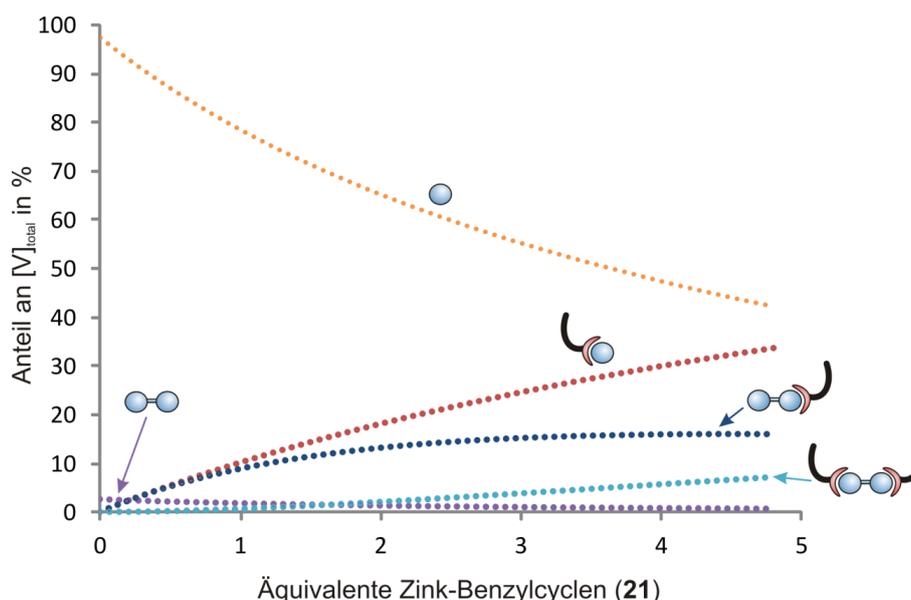


Abb. 12.11: Anteile der während der Titration von Zink-Benzylcyclen (**21**) zu einer 1.50 mM Vanadatlösung vorliegenden Vanadatspezies an der Gesamtvanadiumkonzentration ($[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.50 \text{ mM}$, $[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$, $I = 150 \text{ mM}$, $T = 298 \text{ K}$).

Auch mit Zink-Benzylcyclen (**21**) wurden ^{31}P -NMR Titrationen mit Mono- (**7**), Di- (**8**), Tri- (**18**), Trimeta- (**19**) und Tetrametaphosphat (**20**) durchgeführt. Wie bei den Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** konnte bei diesen Titrationen ebenfalls keine qualitative Auswertung zur Bestimmung der Komplexstöchiometrien und Assoziationskonstanten durchgeführt werden.

Des Weiteren wurden ESI-Massenspektren in Anwesenheit von Vanadat, Monophosphat (**7**) und Diphosphat (**8**) aufgenommen. Lediglich bei der Vermessung der Probe mit Zink-Benzylcyclen (**21**) und Monophosphat (**7**) konnte ein Signal bei einem m/z -Wert von 747 zugeordnet werden. Das Isotopenmuster spricht hier für das Vorhandensein von zwei Molekülen **21** und einer Gesamtladung von +1. Der Masse nach zu urteilen könnte es sich deshalb um einen Komplex aus zwei Molekülen Zink-Benzylcyclen (**21**) mit einem Monophosphat (**8**) handeln.

Die Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels Isothermer Titrationkalorimetrie (ITC) blieb wie für den photoschaltbaren Rezeptor **17** auch für das Zink-Benzylcyclen (**21**) erfolglos.

Mit Hilfe der zweidimensionalen ^{51}V -EXSY-NMR Spektroskopie wurde in Zusammenarbeit mit Hanno Sell^[82] die Kinetik der Austauschreaktionen zwischen Mono- (**15**) und Divanadat (**13**) in Abhängigkeit von der Zink-Benzylcyclen-konzentration bestimmt. Die Abb. 12.12 zeigt exemplarisch eines der

aufgenommenen ^{51}V -EXSY-NMR Spektren. Für die Ratenkonstante der Kondensation von Monovanadat (**15**) zu Divanadat (**13**) bei einem pH-Wert von 7.5 wurde eine Verringerung von 73 s^{-1} ohne zugegebenen Rezeptor **21** auf 68 s^{-1} nach Zugabe von 2.0 Äquivalenten Zink-Benzylcyclen (**21**) gefunden. Für die Hydrolyse des Divanadats (**13**) ergibt sich bei gleichem pH eine Abnahme von 206 s^{-1} auf 89 s^{-1} nach Zugabe von 2.0 Äquivalenten Rezeptor **21**. Auch bei dem pH-Wert von 8.5 verringert sich die Ratenkonstante der Kondensation von 23 s^{-1} auf 14 s^{-1} nach Zugabe von Zink-Benzylcyclen (**21**) (2.0 Äquivalente). Für die Ratenkonstante der Hydrolyse des Divanadats (**13**) ergibt sich eine Abnahme von 164 s^{-1} auf 70 s^{-1} (2.0 eq. **21**). Diese Ergebnisse bestätigen damit die Stabilisierung des Divanadats (**13**) durch Zink-Benzylcyclen (**21**).

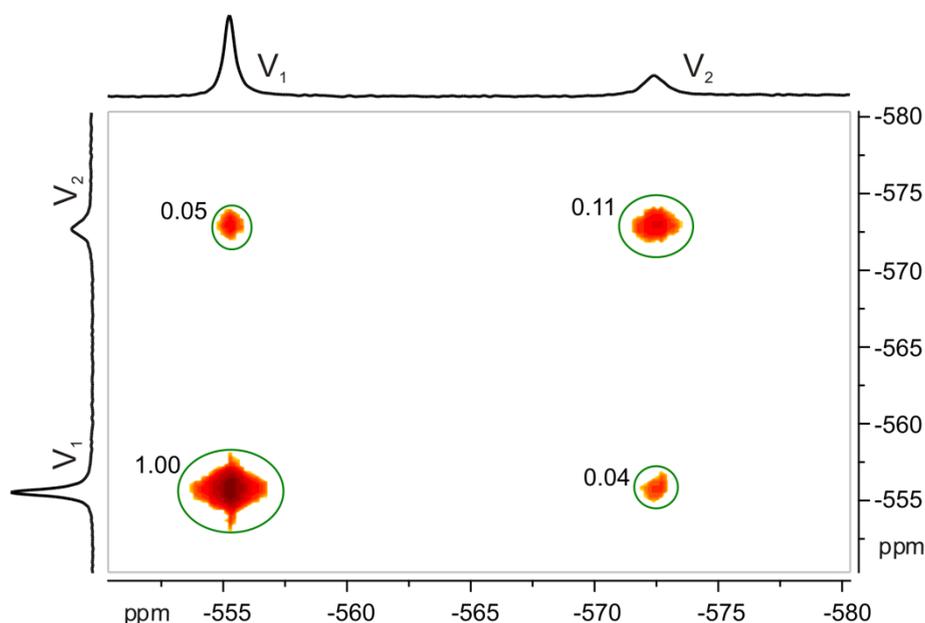


Abb. 12.12: ^{51}V -EXSY-NMR Spektrum einer Lösung mit 1.50 mM Natriumvanadat, 3.00 mM Zink-Benzylcyclen (**21**) und 100 mM EPPS ($t_m = 1\text{ ms}$).

Das Fernziel für eine lichtgetriebene Kondensation von Oxoanionen ist die Anreicherung der Oligomere nach Freisetzung aus dem Rezeptor zur Speicherung von chemischer Energie. Allerdings hydrolysiert im Falle des verwendeten Vanadats das durch Koordination an den Rezeptor **37** gebildete Tetravanadat (**50**) sofort nach Freisetzung wieder zum Monovanadat (**15**). Daher muss ein Weg gefunden werden, dass gebildete Tetravanadat (**50**) nach Freisetzung zu stabilisieren.

Experimenteller Teil

13 Hinweise zum experimentellen Teil

13.1 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

| Substanz | Hersteller |
|---|-------------------|
| Benzylchlorid, 99 % | Fluka |
| Bromessigsäure- <i>tert</i> -butylester, 98 % | Acros |
| <i>N</i> -Bromsuccinimid | Merck |
| CAPS, 99 % | Acros |
| CHES, 99 % | Acros |
| Cyclen | Schering |
| Dibenzoylperoxid | ABCR |
| Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat, 98 % | Fluka |
| EDTA, 99 % | Merck |
| Eisessig | Laborbestand |
| EPPS, 99 % | Acros |
| Eriochromschwarz-T | Laborbestand |
| HEPES, 99.5 % | Acros |
| Kaliumcarbonat, reinst | AppliChem |
| Kaliumhydroxid | Laborbestand |
| Kaliumperoxomonosulfat | ABCR |
| Kupfer(I)chlorid, 97 % | Aldrich |
| Magnesiumsulfat | Laborbestand |
| Natriumchloracetat, 98 % | ABCR |
| Natriumchlorid | Laborbestand |
| Natriumdiphosphat-decahydrat | Merck |
| Natriumhydroxid | Laborbestand |
| Natriumhydroxidlösung 1 N | Aldrich |
| Natriummonophosphat · 12 H ₂ O, 98 % | Aldrich |
| Natriumorthovanadat, 99 % | Acros |
| Natriumtrimetaphosphat | Alfa Aesar |
| Natriumtriphosphat, 98 % | Aldrich |

| | |
|---------------------------------------|--------------------|
| 4-Nitroanilin, ≥ 98 % | Acros |
| 4-Nitrobenzylbromid | Laborbestand |
| Natrium-1-Octansulfonat, 98 % | Fischer Scientific |
| Phosphorpentoxid | Aldrich |
| <i>p</i> -Toluidin, 99 % | Acros |
| Trifluoressigsäure, 99 % | Fluka |
| Salpetersäure, konz. | Laborbestand |
| Salzsäure, 32 % | Laborbestand |
| Triethylamin, 99.5 % | Acros |
| Zinkcyclohexanbutyrat-dihydrat | Alfa Aesar |
| Zinknitrat | Aldrich |
| Zinkperchlorat-hexahydrat | Alfa Aesar |
| Zink- <i>p</i> -toluolsulfonat-hydrat | Aldrich |

13.2 Verwendete Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, mit Ausnahme der deuterierten und der im besonderen Reinheitsgrad erworbenen, destillativ bei vermindertem Druck gereinigt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden durch Destillation unter Stickstoffatmosphäre über den angegebenen Trockenmitteln erhalten.

| Lösungsmittel | Hersteller |
|---|-------------------|
| Aceton | Laborbestand |
| Acetonitril, Trockenmittel: Calciumhydrid | VWR |
| Chloroform, Trockenmittel: Calciumhydrid | Laborbestand |
| Cyclohexan | Laborbestand |
| Deuteriochloroform | Deutero |
| Deuteriumoxid | Deutero |
| Dichlormethan | Laborbestand |
| Diethylether | Laborbestand |
| Dimethylsulfoxid- d_6 | Deutero |
| Ethanol | Laborbestand |
| Essigsäureethylester | Laborbestand |
| Methanol | Laborbestand |

| | |
|-----------------------|--------------|
| <i>n</i> -Hexan | Laborbestand |
| Pyridin, ≥ 99 % | Grüsing |
| Tetrachlorkohlenstoff | Laborbestand |
| Toluol | Laborbestand |

13.3 Chromatographieadsorbentien

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.040 - 0.063 mm der Firma Merck verwendet. Die verwendeten Laufmittel sind jeweils angegeben. Zur Dünnschichtchromatographie wurden die DC-Folien POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel benutzt. Die Detektion erfolgte mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge 254 nm.

13.4 Verwendete Geräte zur Analytik

13.4.1 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point B-540 der Firma Büchi bestimmt und ohne Korrektur übernommen.

13.4.2 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Spectrum 100 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Das Gerät war mit einer Attenuated Total Reflection (ATR) Einheit der Firma Lot-Oriel ausgestattet.

13.4.3 Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren standen vier Spektrometer der Firma Bruker mit verschiedenen Magnetfeldstärken zur Verfügung:

| | | |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Bruker AV 200 | ¹ H-NMR: 200.1 MHz | ¹³ C-NMR: 50.3 MHz |
| Bruker ARX 300 | ¹ H-NMR: 300.1 MHz | ¹³ C-NMR: 75.5 MHz |

| | | |
|----------------|------------------------------|---------------------------------|
| Bruker DRX 500 | $^1\text{H-NMR}$: 500.1 MHz | $^{13}\text{C-NMR}$: 125.8 MHz |
| Bruker AV 600 | $^1\text{H-NMR}$: 600.1 MHz | $^{13}\text{C-NMR}$: 150.3 MHz |

Das verwendete Lösungsmittel und der interne Standard sind bei den jeweiligen Messergebnissen angegeben. Die Resonanzfrequenzen werden in parts per million (ppm) in Bezug auf die Referenz angegeben. Die Größe der Kopplungskonstanten nJ (n = Anzahl der Bindungen, über die die Kopplung stattfindet) werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Abkürzungen s, d, t und q beziehen sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf die Signalform Singulett, Dublett, Triplett und Quartett. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren beziehen sie sich auf den Bindungstyp des C-Atoms (quartäres, tertiäres, sekundäres und primäres C-Atom). In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden nicht aufgelöste Feinstrukturen mit dem Symbol m (Multipllett) bezeichnet, breite Signale werden mit br. vor der Feinstrukturbezeichnung gekennzeichnet.

Die $^{51}\text{V-NMR}$ Spektren wurden mit dem Bruker DRX 500 Spektrometer bei einer ^{51}V -Resonanzfrequenz von 157 MHz gemessen. Als externer Standard wurde Vanadiumoxydtrichlorid verwendet.

Alle $^{31}\text{P-NMR}$ Spektren wurden ebenfalls mit dem Bruker DRX 500 Spektrometer gemessen. Die ^{31}P -Resonanzfrequenz beträgt 202 MHz. Als externer Standard wurde hier 85 % Phosphorsäure verwendet.

13.4.4 Massenspektrometrie

Die EI- und CI-Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer MAT 8230 bzw. MAT 8200 der Firma Finnigan gemessen. Die ESI-Massenspektren wurden mit der Mariner Spectrometry Workstation der Firma Applied Biosystems aufgenommen. ESI Experimente in Zusammenarbeit mit Dr. Rösner erfolgten an dem Gerät LCQ MS Finnigan MAT. Die Bedienung erfolgte mit der Software XcaliburTM version 1.3 und die anschließende Auswertung der Spektren mit dem Programm Chemograph Plus.

13.4.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme von UV/Vis-Spektren erfolgte an dem Gerät Lambda 14 der Firma Perkin Elmer. Es wurden Quarzküvetten mit einer Dicke von 10 mm verwendet.

13.4.6 ITC Messungen

Die ITC Messungen wurden an dem Gerät VP-ITC der Firma Micro Cal durchgeführt und mit der mitgelieferten Origin Software ausgewertet.

13.4.7 Elementaranalysen

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden quantitativ mit dem Gerät CHNS-O-Elementaranalysator EA 3000 Series der Firma Euro Vector am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel bestimmt.

13.4.8 Leuchtdioden für Belichtungsexperimente

Zur Belichtung der Proben mit der Wellenlänge 365 nm wurden LEDs der Firma Nichia, Typ NC40133E, verwendet. Belichtung mit der Wellenlänge 440 nm erfolgte mit einer LED der Firma Reutner, Typ VL-444-EMITTER.

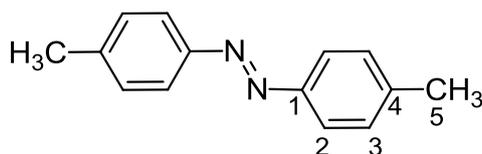
13.4.9 pH-Wert Messungen

Zur Messung des pH-Wertes im NMR-Rohr wurde die Glaselektrode Spintrode der Firma Hamilton verwendet. Die Elektrode wurde in Kombination mit dem Messgerät pH/ION 340 i der Firma WTW eingesetzt. Zur Kalibrierung wurden Pufferstandardlösungen der Firma Hamilton mit den pH-Werten 7.00 und 12.0 verwendet.

14 Synthesen

14.1 Synthese von 4,4'-Dimethylazobenzol (**23**)^[48]

6.93 g (70.0 mmol) Kupfer(I)chlorid wurden in 60 mL Pyridin gelöst und 15 Min bei Raumtemperatur gerührt. Die filtrierte Lösung wurde zu 10.0 g (93.3 mmol) *p*-Toluidin (**22**), gelöst in 130 mL Pyridin, gegeben. Es wurde über Nacht Pressluft durch die Lösung geblasen. Der Rückstand wurde in 120 mL 1 N Salzsäure und 100 mL Dichlormethan aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde fünfmal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der entstandene braun-orange Feststoff wurde über Kieselgel (Dichlormethan) filtriert. Es entstand ein oranger Feststoff.



Ausb.: 9.13 g (93 %)

Lit.:^[48] 32 %

Smp.: 144.5 °C

Lit.:^[48] 144–145 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.81 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, 2-*H*), 7.30 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, 3-*H*), 2.43 (s, 6 H, 5-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 150.8 (s, C-1), 141.2 (s, C-4), 129.7 (d, C-3), 122.7 (d, C-2), 21.5 (q, C-5) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 210.1 (100) [M]⁺, 119.1 (44) [C₇H₇N₂]⁺.

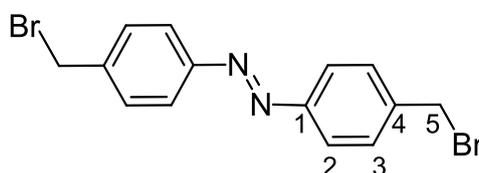
MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 211.1 (100) [M+H]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3023 (m, C-H Valenz arom.), 2921 (m, C-H Valenz aliph.), 1598 (m, C=C Valenz), 823 (s, C-H Deformation arom., 1,4-Disubstitution).

UV (CH₂Cl₂) λ_{max} (lg ε) = 442 (2.89), 337 (4.39) nm.

14.2 Synthese von 4,4'-Bis(brommethyl)azobenzol (24)^[49]

10.0 g (47.6 mmol) 4,4'-Dimethylazobenzol (**23**), 18.6 g (105 mmol) *N*-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze DBPO wurden in 600 mL abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde nach 1 h eine weitere Spatelspitze DBPO zugegeben. Anschließend wurde das Solvens i. Vak. entfernt und der orange Rückstand für 1 h in 200 mL dest. Wasser unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde filtriert, mit heißem Wasser (60 °C) gewaschen und getrocknet. Dann wurde der Feststoff in 300 mL Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Man erhielt einen orangenen Feststoff.



Ausb.: 12.5 g (72 %)

Lit.:^[49] 54 %

Smp.: 220 °C

Lit.:^[49] 217–218 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.83 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, 2-*H*), 7.54 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, 3-*H*), 4.56 (s, 4 H, 5-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.3 (s, C-1), 140.8 (s, C-4), 129.9 (d, C-3), 123.4 (d, C-2), 32.6 (t, C-5) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 365.9 (33), 367.8 (65), 369.8 (32) [M]⁺, 287.0 (88), 289.0 (85) [M-Br]⁺, 208.1 (100) [M-2Br]⁺, 197.0 (25), 198.9 (22) [C₇H₆BrN₂]⁺, 168.9 (55), 171.0 (53) [C₇H₆Br]⁺, 104.0 (19) [C₇H₆N]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 367.0 (43), 369.0 (100), 371.0 (43) [M+H]⁺, 287.1 (56), 289.1 (90) [M-Br]⁺, 209.2 (79) [M-2Br+H]⁺.

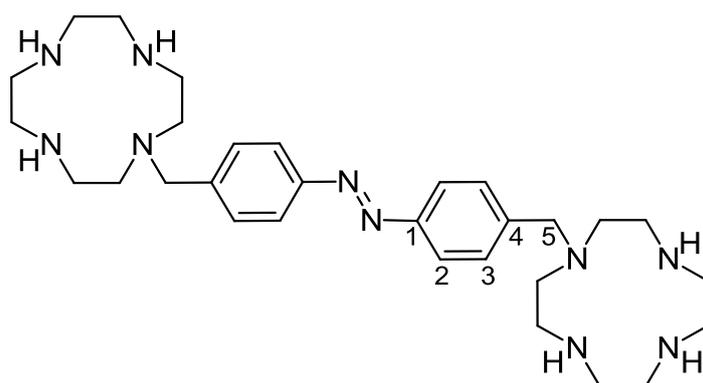
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1599, 1500 (w, C=C Valenz arom.), 1417 (m, C-H Deformation), 845 (m, C-H Deformation arom., 1,4-Disubstitution), 604 (s, C-Br Valenz).

UV (CH₂Cl₂) λ_{\max} (lg ϵ) = 450 (2.91), 335 (4.45) nm.

14.3 Synthese von Bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen (**34**)^[54]

1.00 g (2.72 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)azobenzol (**24**) und 3.75 g (21.7 mmol) Cyclen (**5**) wurden in 240 mL abs. Chloroform gelöst und unter N₂-Atm. mit 0.91 mL (6.53 mmol) Triethylamin versetzt. Es wurde für 30 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 300 mL Chloroform zugegeben und dreimal mit jeweils 250 mL 1 N NaOH und zweimal mit jeweils 250 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Es entstand ein orangener Feststoff.

Zur Rückgewinnung des überschüssigen Cyclens (**5**) wurde die wässrige Phase i. Vak. eingengt und viermal mit jeweils 70 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.



Ausb.: 1.51 g (97 %, Rohprodukt)

Smp.: 185 °C

Lit.:^[47] 186 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.85 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, 2-*H*), 7.45 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, 3-*H*), 7.20 (d, ³J = 8.3 Hz, 0.4 H, 2-*H_{cis}*), 6.83 (d, ³J = 8.3 Hz, 0.4 H, 3-*H_{cis}*), 3.69 (s, 4 H, 5-*H*), 3.57 (s, 0.4 H, 5-*H_{cis}*), 2.9–2.5 (br m, 42 H, C-*H₂* (*trans* + *cis*), N-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.0 (s, C-1), 142.2 (s, C-4), 129.6 (d, C-3), 129.1 (d, C-3_{*cis*}), 122.9 (d, C-2), 120.8 (d, C-2_{*cis*}), 59.1 (t, C-5), 58.8 (t, C-5_{*cis*}), 51.5, 47.3, 46.4, 45.3 (q, C-*H₂*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 550.2 (26) $[M]^+$, 465.2 (7) $[C_{26}H_{41}N_8]^+$, 380.2 (76) $[C_{22}H_{32}N_6]^+$, 293.1 (7) $[C_{18}H_{21}N_4]^+$, 209.0 (87) $[C_{14}H_{13}N_2]^+$, 106.0 (100) $[C_7H_7N]^+$.

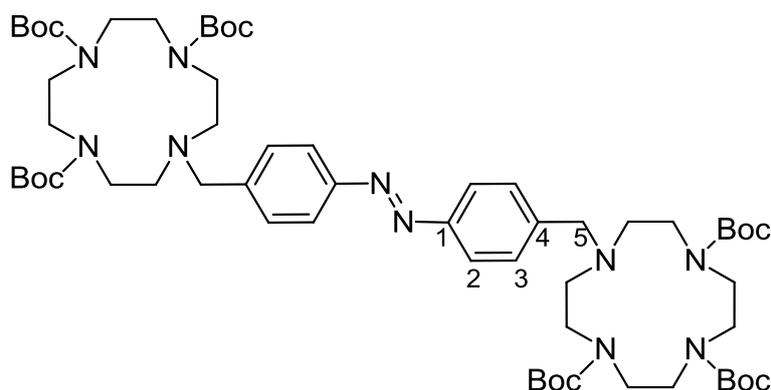
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 551.5 (1) $[M+H]^+$, 381.2 (2) $[C_{22}H_{33}N_6]^+$, 278.2 (6) $[C_{18}H_{20}N_3]^+$, 173.2 (100) $[C_{11}H_{13}N_2]^+$, 108.1 (42) $[C_7H_9N]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3289 (w, N-H Valenz), 3029 (w, C-H Valenz arom.), 2821 (m, C-H Valenz aliph.), 1601 (w, C=C Valenz arom.), 1450 (s, C-H Deformation), 789 (s, C-H Deformation arom., 1,4-Disubstitution).

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 440 (3.20), 333 (4.55) nm.

14.4 Synthese von Bis-[4-(4,7,10-tris-(tert-butyloxycarbonyl)-(1,4,7,10-tetraazacyclododec-1-ylmethyl))-phenyl]diazen (35)^[47]

Es wurden 1.50 g (2.72 mmol) Bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen **34** in 250 mL Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit 3.56 g (16.3 mmol) Di-*tert*-butyloxycarbonyl (**30**), gelöst in 150 mL Dichlormethan, zugegeben. Es wurde für 10 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Solvens i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Ethylacetat: Cyclohexan = 2:1, R_f = 0.76).



Ausb.: 2.68 g (86%)

Smp.: 210 °C

Lit.:^[47] 203.5 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.85 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, 2-H), 7.42 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, 3-H), 7.14 (d, ³J = 8.2 Hz, 0.2 H, 2-H_{cis}), 6.77 (d, ³J = 8.2 Hz, 0.2 H, 3-H_{cis}), 3.80 (s, 4 H, 5-H), 3.61 (br s, 8 H, C-H₂), 3.5–3.1 (m, 16 H, C-H₂, N-H), 2.70 (br s, 8 H, C-H₂, N-H), 1.48, 1.43 (2 s, 54 H, C-H₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 156.2, 155.8, 155.4 (s, C=O), 151.9 (s, C-1), 140.5 (s, C-4), 130.9 (d, C-3), 122.7 (d, C-2), 79.7, 79.6, 79.4 (s, C-(CH₃)), 57.2 (t, C-5), 56.0, 50.0, 49–47 (t, CH₂), 28.7, 28.5 (q, CH₃) ppm.

MS (ESI): m/z (%) = 1173.7 (29), 1174.7 (24), 1175.7 (9) [M+Na]⁺, 447.2 (65) [C₄₅H₇₀N₁₀O₆]²⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2979 (w, C-H Valenz aliph.), 1674 (s, C=O Valenz, Urethan), 1455 (s, C-H Def.).

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 444 (2.92), 333 (4.50) nm.

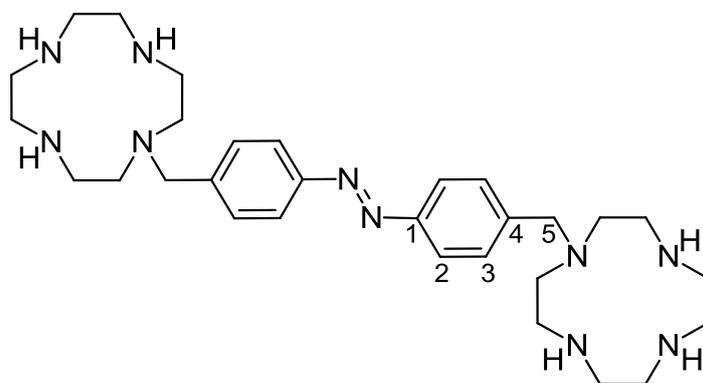
Elementaranalyse: C₆₀H₉₈N₁₀O₁₂ (1150.74), ber. C 62.58, H 8.58, N 12.16, gef. C 62.79, H 8.66, N 12.16 %.

14.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Boc-geschützten Aminen^[47]

Unter N₂-Atm. wurde das zu entschützenden Amin in 30 mL abs. Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit 5.00 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 3.00 g Natriumhydroxidplättchen zugegeben und unter Eiskühlung 20 mL dest. Wasser langsam zugetropft. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase fünf Mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.

14.6 Synthese von Bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen (34) durch Entschützen von 35^[47]

4.80 g (4.17 mmol) **35** wurden unter N₂-Atm. in 30 mL Dichlormethan gelöst und mit 5.00 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3.00 g Natriumhydroxidplättchen zugegeben. Unter Eiskühlung wurden 20 mL dest. Wasser langsam zugetropft. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase fünf Mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.



Ausb.: 2.17 g (95 %)

Lit.:^[47] 100 %

Smp.: 185 °C

Lit.:^[47] 186 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.85 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, 2-*H*), 7.45 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, 3-*H*), 7.20 (d, ³J = 8.3 Hz, 0.4 H, 2-*H_{cis}*), 6.83 (d, ³J = 8.3 Hz, 0.4 H, 3-*H_{cis}*), 3.69 (s, 4 H, 5-*H*), 3.57 (s, 0.4 H, 5-*H_{cis}*), 2.9–2.5 (br m, 42 H, C-*H*₂ (*trans* + *cis*), N-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 152.0 (s, C-1), 142.2 (s, C-4), 129.6 (d, C-3), 129.1 (d, C-3_{*cis*}), 122.9 (d, C-2), 120.8 (d, C-2_{*cis*}), 59.1 (t, C-5), 58.8 (t, C-5_{*cis*}), 51.5, 47.3, 46.4, 45.3 (q, C-*H*₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 550.2 (26) [M]⁺, 465.2 (7) [C₂₆H₄₁N₈]⁺, 380.2 (76) [C₂₂H₃₂N₆]⁺, 293.1 (7) [C₁₈H₂₁N₄]⁺, 209.0 (87) [C₁₄H₁₃N₂]⁺, 106.0 (100) [C₇H₇N]⁺.

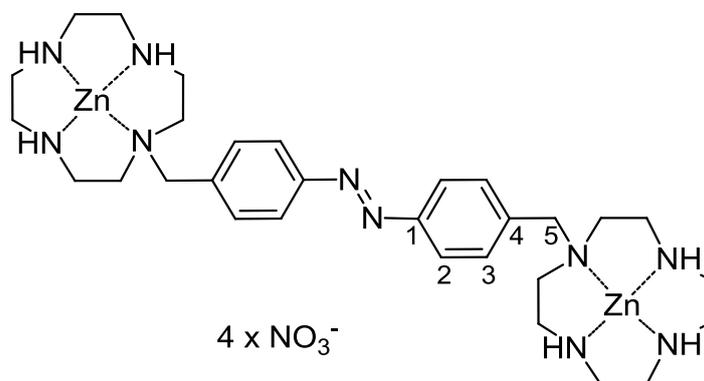
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 551.5 (1) $[M+H]^+$, 381.2 (2) $[C_{22}H_{33}N_6]^+$, 278.2 (6) $[C_{18}H_{20}N_3]^+$, 173.2 (100) $[C_{11}H_{13}N_2]^+$, 108.1 (42) $[C_7H_9N]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3289 (w, N-H Valenz), 3029 (w, C-H Valenz arom.), 2821 (m, C-H Valenz aliph.), 1601 (w, C=C Valenz arom.), 1450 (s, C-H Deformation), 789 (s, C-H Deformation arom., 1,4-Disubstitution).

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 440 (3.20), 333 (4.55) nm.

14.7 Synthese von Zink-bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen tetranitrat (17)

447 mg (0.811 mmol) **34** wurden in 10 mL Methanol gelöst und unter Rühren mit 31.2 mL einer 52.0 mM wässrigen Zinknitratlösung versetzt. Es wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen orangenen Feststoff.



Ausb.: 753 mg (100 %)

Smp.: 370 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 300 K): δ = 7.84 (d, 3J = 8.6 Hz, 4 H, 2-*H*), 7.53 (d, 3J = 8.6 Hz, 4 H, 3-*H*), 7.20 (d, 3J = 8.6 Hz, 0.4 H, 2-*H*_{cis}), 6.92 (d, 3J = 8.6 Hz, 0.4 H, 3-*H*_{cis}), 4.04 (s, 4 H, 5-*H*), 3.86 (s, 0.4 H, 5-*H*_{cis}), 3.3–3.1 (m, 4 H, C-*H*₂), 3.1–3.0 (m, 0.4 H, C-*H*₂ (*cis*)), 3.0–2.5 (m, 37 H, C-*H*₂ (*trans* & *cis*), N-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = 152.0$ (s, C-1), 135.3 (s, C-4), 132.4 (d, C-3_{trans}), 131.7 (d, C-3_{cis}), 122.6 (d, C-2_{trans}), 120.9 (d, C-2_{cis}), 55.4 (t, C-5), 49.2, 44.5, 43.6, 42.1 (t, C-H₂) ppm.

MS (ESI): m/z (%) = 535.18 (23), 536.18 (28), 537.18 (30) [$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{Zn}_2 + 4\cdot\text{NO}_3 + 3\cdot\text{CH}_3\text{OH} + 2\cdot\text{Na}$] $^{2+}$, 380.26 (80), 381.26 (97), 382.26 (100) [$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{Zn}_2 + 2\cdot\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$] $^{2+}$, 171.16 (25) [$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{Zn}_2$] $^{4+}$.

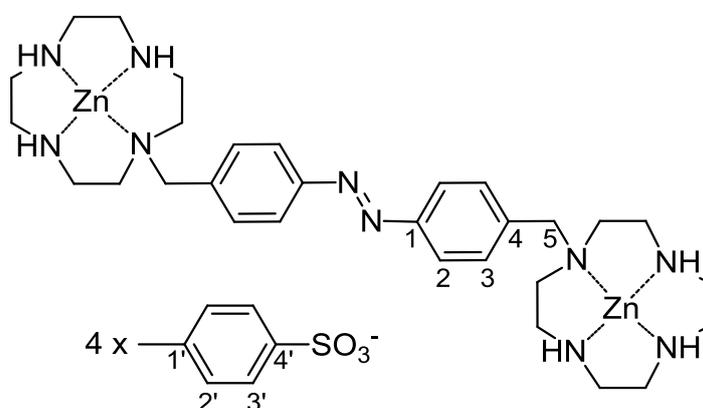
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3243 (m, N-H Valenz), 2932 (m, C-H Valenz aliph.), 1581 (w, C=C Valenz), 1481 (m, C-H Deformation), 1291 (s, NO_3^-).

UV (H_2O) λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 430 (3.04), 328 (4.37) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{14}\text{O}_{12}\text{Zn}$ (929.59), ber. C 38.76, H 5.42, N 21.10, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{14}\text{O}_{12}\text{Zn} + 5 \text{H}_2\text{O}$ (1019.67), ber. C 35.34, H 5.44, N 19.23, gef. C 35.18, H 5.32, N 19.09 %.

14.8 Synthese von Zink-bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen tetratoluolsulfonat (**57**)

152 mg (276 μmol) Bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen (**34**) wurden in 10 mL Methanol gelöst und mit 10.8 mL einer 51.2 mM wässrigen Zink-toluolsulfonat-Lösung versetzt. Es wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und das Solvens i. Vak. entfernt.



Ausb.: 377 mg (100 %)

Smp.: 262.1 °C

¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 300 K): δ = 7.77 (d, ³J = 8.6 Hz, 4 H, 2-*H*), 7.56 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, 2'-*H*), 7.41 (d, ³J = 8.6 Hz, 4 H, 3-*H*), 7.20 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, 3'-*H*), 7.17 (d, ³J = 8.7 Hz, 0.15 H, 2-*H_{cis}*), 6.89 (d, ³J = 8.7 Hz, 0.15 H, 3-*H_{cis}*), 4.0–3.9 (s, 2 H, N-*H*), 3.94 (s, 4 H, 5-*H*), 3.82 (s, 0.14 H, 5-*H_{cis}*), 3.2–3.0 (m, 4 H, C-*H₂*), 3.0–2.5 (m, 32 H, C-*H₂*, N-*H*), 2.23 (s, 12 H, 5'-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, D₂O, 300 K): δ = 152.1 (q, C-1), 142.4 (q, C-4'), 139.5 (q, C-1'), 135.1 (q, C-4), 132.3 (t, C-3), 129.4 (t, C-3'), 125.4 (t, C-2'), 120.8 (t, C-2), 55.3 (d, C-5), 49.1, 44.4, 43.6, 42.1 (d, CH₂), 20.5 (s, C-5') ppm.

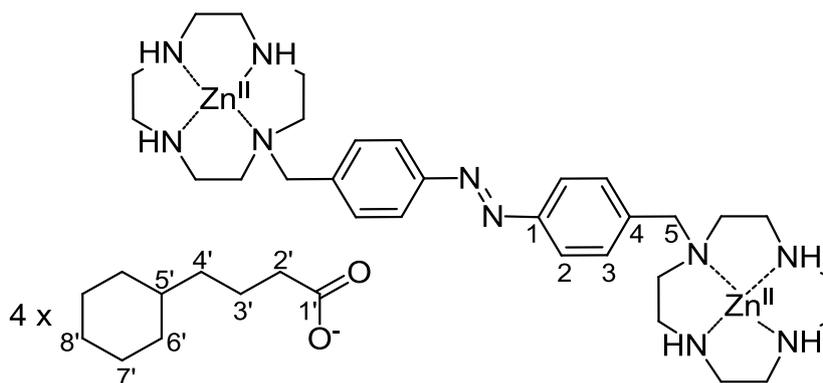
MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 599.0 (43) [C₃₀H₅₀N₁₀Zn₂ + 2(C₇H₇SO₃) + H]²⁺, 411.02 (100) [C₃₀H₅₀N₁₀Zn₂ + 3(C₇H₇SO₃) + CH₃OH + 2H]³⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3171 (m, N-H Valenz), 2934 (m, C-H Valenz aliph.), 1600 (w, C=C Valenz arom.), 1455 (m, C-H Deformation), 1159 (s, SO₂).

UV (H₂O) λ_{max} (lg ε) = 428 (3.07), 328 (4.40), 223 (4.69) nm.

14.9 Synthese von Zink-bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazin tetracyclohexanbutyrat (58)

250 mg (454 μmol) Bis-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododecan-1-ylmethyl)-phenyl]-diazin (**34**) wurden in 15 mL Methanol gelöst. 399 mg (908 μmol) Zink-cyclohexanbutyrat-dihydrat wurden in einer Mischung aus 10 mL Acetonitril und 5 mL Methanol gelöst und zur Lösung von **34** zugegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Solvens i. Vak. entfernt.



Ausb.: 616 mg (100%)

Smp.: 204–210 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.87 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H, 2-*H*), 7.42 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H, 3-*H*), 7.14 (d, ³J = 8.0 Hz, 0.1 H, 2-*H_{cis}*), 6.76 (d, ³J = 8.0 Hz, 0.1 H, 3-*H_{cis}*), 5.01 (br s, 2 H, N-*H*), 4.13 (s, 4 H, 5-*H*), 3.4–2.9 (m, 24 H, C-*H₂*, N-*H*), 2.8–2.5 (m, 14 H, CH₂, N-*H*), 2.24 (t, ³J = 7.6 Hz, 8 H, 2'-*H*), 1.7–1.6 (m, 28 H, 3'-*H*, 6'-*H_{äq}*, 7'-*H_{äq}*, 8'-*H_{äq}*), 1.2–1.0 (m, 24 H, 4'-*H*, 5'-*H*, 7'-*H_{ax}*, 8'-*H_{ax}*) 0.83 (br q, ³J = 9.8 Hz, 8 H, 6'-*H_{ax}*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 181.2 (q, C-1') 152.4 (q, C-1), 135.4 (q, C-4), 131.8 (t, C-3), 123.0 (t, C-2), 56.4 (d, C-5), 49.8, 45.6, 45.1, 43.4 (d, C-*H₂*), 37.6 (t, C-5'), 37.5 (d, C-4'), 33.4 (d, C-2', C-6'), 26.7 (d, C-8'), 26.4 (d, C-7'), 23.4 (d, C-3') ppm.

MS (ESI, MeOH): *m/z* (%) = 562.5 (20 %) [C₃₀H₅₀N₁₀Zn₂ + 2(C₁₀H₁₇O₂) + 2(CH₃OH) + 2(H₂O)]²⁺, 437.2 (58) [C₃₀H₅₀N₁₀Zn₂ + C₁₀H₁₇O₂ + OH]²⁺, 427.3 (63) [C₃₀H₄₉N₁₀Zn₂ + C₁₀H₁₇O₂]²⁺, 360.4 (100) [C₃₀H₅₀N₁₀Zn₂ + 2(C₁₀H₁₇O₂) + CH₃OH + Na]³⁺, 313.1 (42) [C₃₀H₅₀N₁₀Zn₂ + C₁₀H₁₇O₂ + 2(CH₃OH) + H₂O]³⁺.

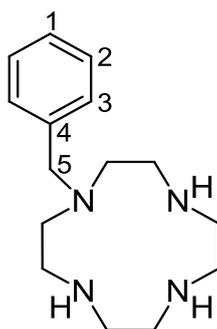
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 (br w, N-H Valenz), 3160 (br w, O-H Valenz), 2919, 2849 (s, C-H Valenz aliph.), 1573 (s, COO⁻ antisym. Valenz), 1446 (m, C-H Deformation), 1391 (s, COO⁻ sym. Valenz).

UV (H₂O) λ_{max} (lg ε) = 426 (3.11), 328 (4.38), 232 (4.07) nm.

14.10 Synthese von 1-Benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (Benzylcyclen) (33)^[54]

Unter N₂-Atm. wurden 6.00 g (34.8 mmol) Cyclen (**5**) in 250 mL abs. Chloroform gelöst und mit 1.00 mL (8.69 mmol) Benzylchlorid (**32**) und 1.45 mL (10.4 mmol) Triethylamin versetzt. Es wurde für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 200 mL Chloroform wurde drei Mal mit jeweils 200 mL 1 N Natronlauge und anschließend drei Mal mit jeweils 200 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Es entstand ein farbloses Öl, welches zur Aufreinigung mit Di-*tert*-butyldicarbonat (**30**) umgesetzt wurde.

Zur Rückgewinnung des überschüssigen Cyclens (**5**) wurde die wässrige Phase i. Vak. eingengt und viermal mit jeweils 70 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.



Ausb.: 2.00 g (100 %, Rohprodukt)

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 7.3–7.2 (m, 5 H, 1-*H*, 2-*H*, 3-*H*), 3.64 (s, 2 H, 5-*H*), 2.8–2.4 (m, 16 H, C-*H*₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 139.9 (s, C-4), 129.5, 128.6, 127.4 (d, C-1, C-2, C-3), 60.1 (t, C-5), 51.8, 48.1, 46.6, 46.1 (t, C-*H*₂) ppm.

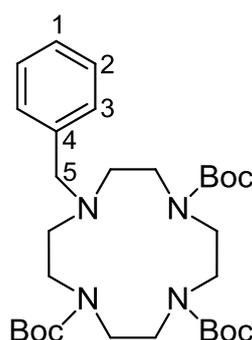
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 262.1 (2) [M]⁺, 206.1 (13) [C₁₂H₂₀N₃]⁺, 175.1 (43) [C₁₁H₁₅N₂]⁺, 134.1 (100) [C₉H₁₂N]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 263.2 (100) [M+H]⁺, 177.1 (25) [C₁₁H₁₇N₂]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3406 (w, N-H Valenz), 3025 (w, C-H Valenz arom.), 2979, 2809 (m, C-H Valenz aliph.), 1451 (s, C-H Def.), 729, 711 (s, C-H Deformation arom., Einfachsubstitution).

14.11 Synthese von 1,4,7-Tert-butyloxycarbonyl-10-benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**38**)^[47]

Es wurden 2.28 g (8.69 mmol) Benzylcyclen (**33**) in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit 5.70 g (26.1 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat (**30**), gelöst in 50 mL Dichlormethan, versetzt. Es wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Solvens i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan: Essigester = 1:1, $R_f = 0.58$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 4.24 g (87 %)

Smp.: 78 °C

¹H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 7.3\text{--}7.2$ (m, 5 H, 1-H, 2-H, 3-H), 3.65 (s, 2 H, 5-H), 3.52 (br s, 4 H, C-H₂), 3.4–3.1 (m, 8 H, C-H₂), 2.60 (br s, 4 H, C-H₂), 1.41, 1.36 (2 s, 27 H, C-H₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 155.7$ (s, C=O), 137.5 (s, C-4), 128.5, 127.6, 123.6 (d, C-1, C-2, C-3), 80.0, 79.5, 79.4 (s, C-(CH₃)₃), 57.5 (t, C-5), 50.7, 50.1, 48.2 (t, C-H₂), 28.8, 28.6 (q, C-H₃) ppm.

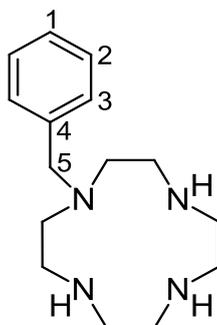
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 562.9 (11) $[\text{M}]^+$, 471.8 (22) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 406.6 (100) $[\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_4]^+$, 371.6 (16) $[\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_4]^+$, 289.4 (25) $[\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2]^+$, 233.3 (44) $[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 563.9 (100) $[M+H]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2975, 2932 (m, C-H Valenz aliph.), 1682 (s, C=O Valenz, Urethan) 1457 (m, C-H Def.), 770, 729 (m, C-H Deformation arom., Einfachsubstitution).

14.12 Synthese von 1-Benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (Benzylcyclen) (33) durch Entschützen von 38^[47]

Unter N_2 -Atm. wurden 3.76 g (6.69 mmol) 1,4,7-*Tert*-butyloxycarbonyl-10-benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**38**) in 30 mL Dichlormethan gelöst und mit 5.00 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 3.00 g Natriumhydroxidplättchen zugegeben und unter Eiskühlung 20 mL dest. Wasser langsam zugetropft. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase fünf Mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.



Ausb.: 1.52 g (86 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 7.3–7.2 (m, 5 H, 1-*H*, 2-*H*, 3-*H*), 3.64 (s, 2 H, 5-*H*), 2.8–2.4 (m, 16 H, C-*H*₂) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 139.9 (s, C-4), 129.5, 128.6, 127.4 (d, C-1, C-2, C-3), 60.1 (t, C-5), 51.8, 48.1, 46.6, 46.1 (t, C-*H*₂) ppm.

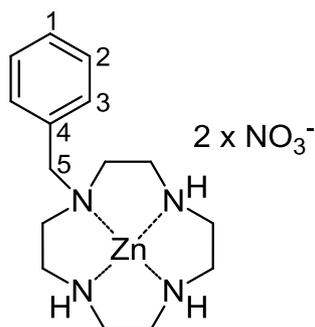
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 262.1 (2) $[M]^+$, 206.1 (13) $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_3]^+$, 175.1 (43) $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$, 134.1 (100) $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 263.2 (100) $[M+H]^+$, 177.1 (25) $[C_{11}H_{17}N_2]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3406 (w, N-H Valenz), 3025 (w, C-H Valenz arom.), 2979, 2809 (m, C-H Valenz aliph.), 1451 (s, C-H Def.), 729, 711 (s, C-H Deformation arom., 1,4-Disubstitution).

14.13 Synthese von Zink-1-benzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan tetranitrat (Zink-Benzylcyclen tetranitrat) (21)

1.00 g (3.81 mmol) Benzylcyclen **33** wurden in 20 mL Methanol gelöst und unter Rühren mit 76.6 mL einer 49.7 mM wässrigen Zinknitratlösung versetzt. Es wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen weißen Feststoff.



Ausb.: 1.72 g (100 %)

Smp.: Zersetzung ab 187 °C

1H -NMR (500 MHz, H_2O , 300 K): δ = 7.4–7.3 (m, 5 H, 1-H, 2-H, 3-H), 3.94 (s, 2 H, 5-H), 3.2–3.0 (m, 4 H, C-H₂), 2.9–2.5 (m, 12 H, C-H₂) ppm.

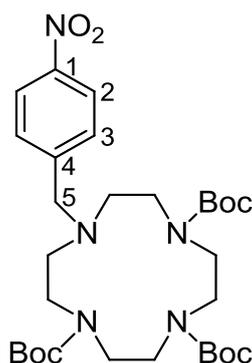
^{13}C -NMR (125 MHz, H_2O , 300 K, TMS): δ = 138.5 (s, C-4), 131.3, 129.1, 128.7 (d, C-1, C-2, C-3), 56.7 (t, C-5), 49.1, 44.5, 43.6, 42.2 (t, C-H₂) ppm.

MS (ESI): m/z (%) = 363.1 (100), 364.1, 365.1, 366.1 $[C_{15}H_{26}N_4Zn(OH)(H_2O)]^+$, 326.1 (78), 327.1, 328.1, 329.1 $[C_{15}H_{25}N_4Zn]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3401 (w, N-H Valenz), 3024 (w, C-H Valenz arom.), 2932, 2884 (m, C-H Valenz aliph.), 1478 (s, C-H Def.), 1289 (s, NO_3^-).

14.14 Synthese von 1,4,7-Tris-*tert*-butyloxycarbonyl-10-(4-nitrobenzyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (47 b)^[54,47]

1.00 g (4.65 mmol) Nitrobenzylbromid (**40**) und 3.21 g (18.6 mmol) Cyclen (**5**) wurden unter N₂-Atm. in 300 mL Chloroform gelöst und mit 770 μ L (5.56 mmol) Triethylamin versetzt. Es wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die org. Phase drei Mal mit jeweils 200 mL 1 N Natronlauge und drei Mal mit jeweils 200 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der entstandene Feststoff (1.39 g) wurde in 50 mL Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit 3.03 g (13.9 mmol) Di-*tert*-butyloxycarbonyl (**30**), gelöst in 50 mL Dichlormethan, versetzt. Es wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Solvens i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan: Methanol = 25:1, R_f = 0.49). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.



Ausb.: 1.85 g (66 %)

Smp.: 95.0 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.14 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, 2-*H*), 7.46 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, 3-*H*), 3.81 (s, 2 H, 5-*H*), 3.6–3.2 (m, 12 H, C-*H*₂), 2.7–2.5 (br s, 4 H, C-*H*₂), 1.48, 1.46 (s, C-*H*₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K.): δ = 156.2 (s, C=O), 147.1 (s, C-1), 137.8 (s, C-4), 129.9 (d, C-3), 123.4 (d, C-2), 79.7 (s, C-(CH₃)₃), 57.4 (t, C-5), 50.1, 49.9, 47.7 (t, C-*H*₂), 28.6, 28.4 (q, C-*H*₃) ppm.

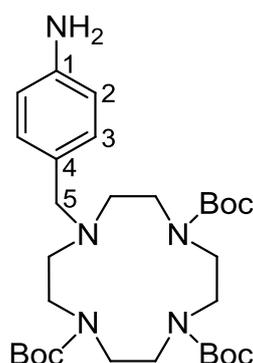
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 607.3 (84) $[M]^+$, 550.3 (21) $[M-C_4H_9]^+$, 451.2 (100) $[C_{21}H_{33}N_5O_6]^+$, 378.1 (46) $[C_{19}H_{30}N_4O_4]^+$, 321.2 (55) $[C_{16}H_{23}N_3O_4]^+$, 278.1 (69) $[C_{14}H_{22}N_4O_2]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 608.3 (100) $[M+H]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2975 (m, C-H Valenz aliph.), 1682 (s, C=O Valenz, Urethan), 1520 (s, NO_2 asym. Valenz), 1455 (s, C-H Def.).

14.15 Synthese von 1-(4-Aminobenzyl)-4,7,10-tris(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**48**)^[60]

3.47 g (5.71 mmol) 1,4,7-*Tert*-butyloxycarbonyl-10-(4-nitrobenzyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**47 b**) wurden in 100 mL Methanol gelöst und mit 200 mg Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) versetzt. Es wurde für 24 h unter H_2 -Atm. gerührt. Die Suspension wurde über Celite filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit. Man erhielt einen hellgelben Feststoff, der säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt wurde (Dichlormethan: Ethylacetat = 1:1).



Ausb.: 2.53 g (76 %)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K, TMS): δ = 6.98 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, 3-*H*), 6.59 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, 2-*H*), 3.58 (s, 2 H, 5-*H*), 3.4–3.1 (m, 12 H, C-*H*₂), 2.7–2.5 (br s, 4 H, C-*H*₂), 1.44, 1.42 (s, C-*H*₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 145.6$ (s, C-1), 138.2 (s, C-4), 114.9 (d, C-2), 100.0 (d, C-3), 79.9, 79.5, 79.3 (s, C-(CH_3)₃), 60.7 (t, C-5), 56.6, 50.3, 44.5 (t, C-H₂), 28.5 (q, C-H₃) ppm.

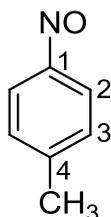
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 577.1 (6) $[\text{M}]^+$, 106 (100) $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 578.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3358 (w, N-H Valenz), 2974 (m, C-H Valenz aliph.), 1675 (s, C=O Valenz, Urethan), 1457 (s, C-H Def.).

14.16 Synthese von 4-Methyl-Nitrosobenzol (**45**)^[61]

3.00 g (28.0 mmol) *p*-Toluidin (**22**) wurden in 100 mL Dichlormethan gelöst und mit 34.4 g (56.0 mmol) Kaliumperoxomonosulfat, gelöst in 400 mL Wasser, versetzt. Es wurde für 45 Min bei Raumtemperatur gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit jeweils 100 mL 1 N Salzsäure und jeweils einmal mit 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Es entstand ein grüner Feststoff.



Ausb.: 1.44 g (43 %)

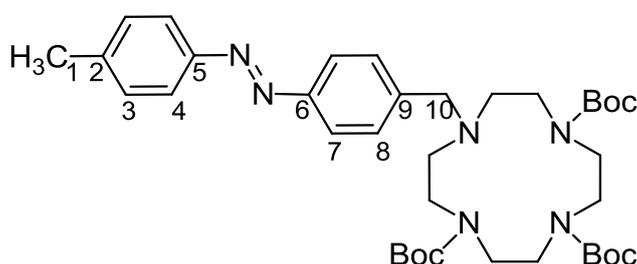
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 7.81$ (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, 2-*H*), 7.39 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, 3-*H*), 2.45 (s, 3 H, 5-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 151.9 (100) $[\text{M}]^+$, 121.9 (30) $[\text{M}-\text{NO}]^+$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 153.0 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

14.17 Synthese von [4-(1,4,7-tris-(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododec-10-ylmethyl)-phenyl]-(4-methyl)-diazen (49)^[57]

98.1 mg (810 μmol) 4-Methyl-nitrosobenzol (**45**) und 470 mg (810 μmol) 1-(4-Aminobenzyl)-4,7,10-*tert*-butyloxycarbonyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**48**) wurden in 5.00 mL Eisessig gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulen-chromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan: Ethylacetat = 5:1, R_f = 0.61) gereinigt.



Ausb.: 431 mg (78 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 7.84 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, 7-*H*), 7.82 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, 4-*H*), 7.42 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, 8-*H*), 7.31 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, 3-*H*), 3.80 (s, 2 H, 10-*H*), 3.6–3.1 (m, 12 H, C-*H*₂), 2.8–2.5 (br s, 4 H, C-*H*₂), 2.44 (s, 3 H, 1-*H*), 1.44, 1.42 (s, C-*H*₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 156.4 (s, C=O), 151.8 (s, C-6), 150.9 (s, C-5), 142.3 (s, C-9), 141.4 (s, C-2), 131.0 (d, C-8), 129.4 (d, C-3), 124.7 (d, C-7), 122.9 (d, C-4), 79.8 (s, C-(CH_3)₃), 56.9 (t, C-10), 55.1, 49.8, 47.8, 47.6 (t, C-*H*₂), 28.7, 28.5 (q, C-*H*₃), 21.8 (q, C-1) ppm.

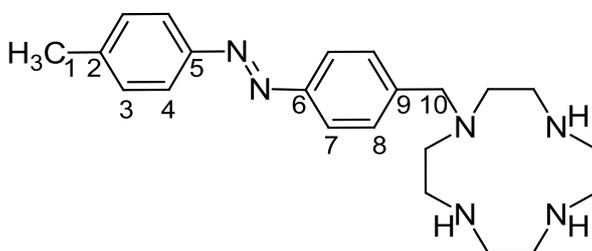
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 680.2 (3) [M]⁺, 209.1 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2$]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 681.2 (12) [$\text{M}+\text{H}$]⁺, 209.1 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2$]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2926 (m, CH Valenz aliph.) 1695 (s, C=O Valenz, Urethan), 1605 (m, C=C Valenz arom.), 1477 (s, C-H Def.).

14.18 Synthese von [4-(1,4,7,10-tetraazacyclo-dodec-10-ylmethyl)-phenyl]-(4-phenyl)-diazen (71)^[47]

400 mg (588 μmol) **49** wurden unter N_2 -Atm. in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit 1.00 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 3.00 g Natriumhydroxidplättchen zugegeben und unter Eiskühlung 20 mL dest. Wasser langsam zugetropft. Die org. Phase wurde abgetrennt und die w. Phase fünf Mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.



Ausb.: 186 mg (83 %)

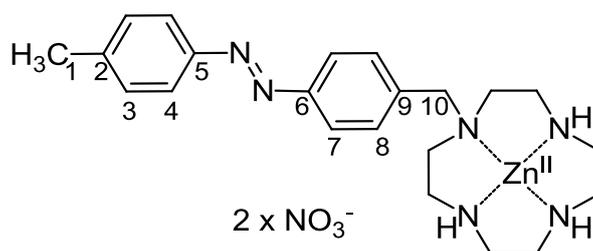
¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.84 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, 7-*H*), 7.82 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, 4-*H*), 7.42 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, 8-*H*), 7.31 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, 3-*H*), 3.80 (s, 2 H, 10-*H*), 3.6–3.1 (m, 12 H, C-*H*₂), 2.8–2.5 (br s, 4 H, C-*H*₂), 2.44 (s, 3 H, 1-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 151.6 (s, C-6), 151.1 (s, C-5), 142.4 (s, C-9), 141.4 (s, C-2), 131.2 (d, C-8), 129.5 (d, C-3), 124.7 (d, C-7), 122.9 (d, C-4), 56.9 (t, C-10), 50.6, 49.7, 47.8, 47.5 (t, C-*H*₂), 22.0 (q, C-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3439 (w, N-H Valenz), 3025 (w, C-H Valenz arom.), 2925, 2884 (m, C-H Valenz aliph.), 1517 (s, C-H Deformation), 725, 714 (s, C-H Deformation arom., 1,4-Disubstitution).

14.19 Synthese von Zink-10-(4-(*p*-tolyl diazenyl)benzyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan dinitrat (39)

447 mg (811 μmol) **71** wurden in 10 mL Methanol gelöst und unter Rühren mit 31.2 mL einer 52.0 mM wässrigen Zinknitratlösung versetzt. Es wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt einen orangenen Feststoff.



Ausb.: 460 mg (100 %)

Smp.: 296 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 300 K): δ = 7.80 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, 7-*H*), 7.73 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, 4-*H*), 7.51 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, 8-*H*), 7.39 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, 3-*H*), 4.03 (s, 2 H, 10-*H*), 3.3–3.0 (m, 12 H, C-*H*₂), 2.9–2.6 (br s, 4 H, C-*H*₂), 2.37 (s, 3 H, 1-*H*) ppm.

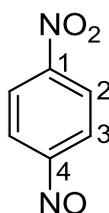
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O , 300 K): δ = 152.1 (s, C-6), 151.4 (s, C-5), 142.4 (s, C-9), 141.5 (s, C-2), 132.3 (d, C-8), 129.6 (d, C-3), 122.6 (d, C-7), 122.4 (d, C-4), 55.3 (t, C-10), 49.2, 49.0, 44.5, 43.6 (t, C-*H*₂), 22.1 (q, C-1) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3235 (w, N-H Valenz), 2926 (w, C-H Valenz aliph.), 1477 (s, C-H Def.), 1291 (s, NO_3^-).

UV (H_2O) λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 423 (2.83), 328 (4.16) nm.

14.20 Synthese von 4-Nitroso-nitrobenzol (62)^[61]

Es wurden 5.00 g (36.2 mmol) 4-Nitroanilin in 100 mL Dichlormethan gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung aus 44.5 g (72.4 mmol) Oxon in 400 mL Wasser zugegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 100 mL 1N Salzsäure und dann mit 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.



Ausb.: 5.09 g (92 %)

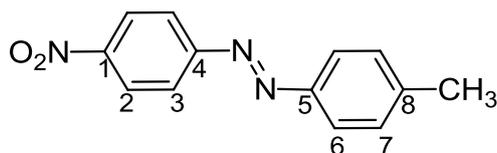
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 8.51 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, 3-*H*), 8.05 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, 2-*H*) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 151.9 (100) [M]⁺, 121.9 (30) [C₆H₄NO₂]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 153.0 (100) [M+H]⁺.

14.21 Synthese von (4-Nitrophenyl)-(4-methylphenyl)diazen (63)^[57]

5.00 g (32.9 mmol) 4-Nitroso-nitrobenzol (**62**) und 3.52 g (32.9 mmol) *p*-Toluidin (**22**) wurden in 100 mL Eisessig gelöst und für 12 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 1N Natronlauge neutralisiert und 50 mL dest. Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 200 mL Dichlormethan extrahiert und anschließend weitere drei Mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zwei Mal mit je 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonat gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan: Dichlormethan = 2:1, R_f = 0.37) gereinigt.



Ausb.: 4.60 g (58 %)

Smp.: 179.8 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.37 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, 2-*H*), 8.00 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, 3-*H*), 7.88 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, 6-*H*), 7.35 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, 7-*H*), 2.46 (s, 3 H, 9-*H*) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 155.9 (s, C-4), 150.6 (s, C-5), 148.5 (s, C-1), 143.4 (s, C-8), 130.0 (d, C-7), 124.7 (d, C-2), 123.5 (d, C-3), 123.3 (d, C-6), 21.6 (q, C-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 241.1 (100) [M]⁺, 211.1 (3) [M-NO]⁺, 165.1 (4) [M-NO₂]⁺, 150.0 (2) [C₁₂H₈N₂]⁺, 122.0 (24) [C₆H₄NO₂]⁺, 119.1 (59) [C₇H₇N₂]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 242 (100) [M+H]⁺, 212.1 (4) [M+H-NO]⁺.

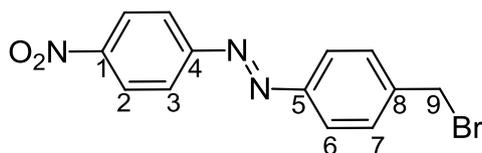
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3043 (w, C-H Valenz arom.), 2927, 2852 (w, C-H Valenz aliph.), 1588 (m, C=C Valenz), 1520 (m, NO₂ asym. Valenz), 1337 (s, NO₂ sym. Valenz), 825 (s, C-H Deformation arom., 1,4-Disubstitution).

UV (CH₂Cl₂) λ_{max} (lg ε) = 456 (2.96), 348 (4.44) nm.

Elementaranalyse: C₁₃H₁₁N₃O (241.09), ber. C 64.72, H 4.60, N 7.42, gef. C 64.33, H 4.57, N 17.36 %.

14.22 Synthese von (4-(Brommethyl)phenyl)-(4-nitrophenyl)diazen (64)^[50]

4.50 g (18.7 mmol) (4-Nitrophenyl)-(4-methylphenyl)diazen (**63**) und 3.65 g (20.5 mmol) NBS wurden in 80 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer Spatelspitze DBPO versetzt. Es wurde für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Das Succinimid wurde durch Filtration entfernt und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Chloroform:*n*-Hexan = 3:1, R_f = 0.61) gereinigt.



Ausb.: 4.80 g (81%)

Smp.: 165.2 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 8.39 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, 2-*H*), 8.04 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H, 3-*H*), 7.95 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, 6-*H*), 7.58 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, 7-*H*), 4.56 (s, 2 H, 9-*H*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 155.8 (s, C-4), 150.5 (s, C-5), 148.9 (s, C-1), 141.9 (s, C-8), 130.0 (d, C-7), 124.9 (d, C-2), 123.5 (d, C-3), 123.5 (d, C-6), 32.9 (t, C-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 321.1 (40), 319.1 (40) [M]⁺, 275.1(1), 273.1 (1) [M-NO₂]⁺, 240.1 (100) [M-Br]⁺, 199.0 (20), 197.0 (23) [C₇H₆N₂Br]⁺, 171.0 (49), 169.0 (47) [C₇H₆Br]⁺, 122.0 (29) [C₆H₄NO₂]⁺.

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 322.1 (26), 320.0 (26) [M+H]⁺, 242.1 (100) [M+H-Br]⁺.

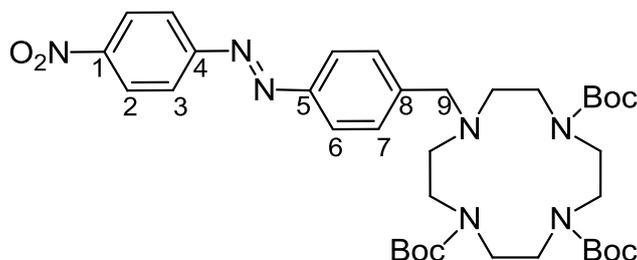
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (w, C-H Valenz arom.), 2930, 2857 (w, C-H Valenz aliph.), 1609 (m, C=C Valenz), 1524 (m, NO₂ asym. Valenz), 1341 (s, NO₂ sym. Valenz), 860 (s, C-H Deformation arom., 1,4-Disubstitution).

UV (CH₂Cl₂) λ_{max} (lg ε) = 454 (3.02), 346 (4.48) nm.

14.23 Synthese von (4-Nitrophenyl)-[4-(1,4,7-tris-(*tert*-butyloxycarbonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododec-10-ylmethyl)-phenyl]-diazene (**65**)^[54,47]

1.22 g (3.82 mmol) 4-(Brommethyl)phenyl-(4-nitrophenyl)diazene **64** und 1.95 g (15.3 mmol) Cyclen (**4**) wurden unter N₂-Atm. in 250 mL Chloroform gelöst und mit 635 µL (4.58 mmol) Triethylamin versetzt. Es wurde für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurde jeweils drei Mal mit jeweils 100 mL 1 N Natronlauge und anschließend drei Mal mit jeweils 100 mL dest. Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt (1.55 g)

wurde in 100 mL Dichlormethan gelöst und 2.57 g (11.8 mmol) Di-*tert*-butyloxycarbonyl (**30**), gelöst in 50 mL Dichlormethan, unter Rühren zugegeben. Es wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und das Solvens i. Vak entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan: Essigester = 2:1, $R_f = 0.32$). Man erhielt einen orangenen Feststoff.



Ausb.: 1.42 g (51 %)

Smp.: 97–98 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 8.38 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, 2-*H*), 8.04 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 2 H, 3-*H*), 7.91 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, 6-*H*), 7.46 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, 7-*H*), 3.82 (s, 2 H, 9-*H*), 3.71–3.19 (m, 12 H, C-*H*₂), 2.70 (br s, 4 H, C-*H*₂), 1.48, 1.43 (s, 27 H, C-*H*₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 156.3 (s, C=O), 155.8 (s, C-4), 151.6 (s, C-5), 148.7 (s, C-1), 142.4 (s, C-8), 131.0 (d, C-7), 124.7 (d, C-2), 123.4 (d, C-3, C-6), 79.6 (s, C-(CH₃)₃), 57.3 (t, C-9), 55.0, 50.0, 47.8, 47.6 (t, C-*H*₂), 28.7, 28.5 (q, C-*H*₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 711.4 (27) [M]⁺, 654.4 (9) [M-C₄H₉]⁺, 555.3 (38) [C₂₇H₃₇N₇O₆]⁺, 338.2 (57) [C₁₇H₁₈N₆O₂]⁺, 240.1 (100) [C₁₃H₁₀N₃O₂]⁺, 210.1 (58) [C₁₂H₈N₃O]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 712.4 (100) [M+H]⁺, 612.3 (32) [M-C₅H₇O₂]⁺.

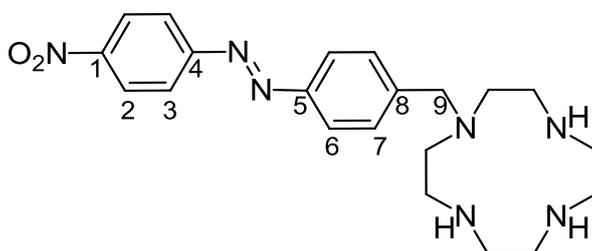
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2975, 2931 (w, C-H Valenz aliph.), 1683 (s, C=O Valenz, Urethan), 1525 (m, NO₂ asym. Valenz).

UV (CH₂Cl₂) λ_{\max} (lg ϵ) = 345 (4.43) nm.

Elementaranalyse: C₃₆H₅₃N₇O₈ (711.40), ber. C 60.74, H 7.50, N 13.77, gef. C 61.40, H 7.72, N 13.29 %.

14.24 Synthese von (4-Nitrophenyl)-[4-(1,4,7,10-tetraazacyclododec-1-ylmethyl)-phenyl]-diazen (66)^[47]

1.29 g (1.8 mmol) **65** wurden unter N₂-Atm. in 50.0 mL Dichlormethan gelöst und mit 5.00 mL Trifluoressigsäure versetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 3.00 g Natriumhydroxid zugegeben und langsam unter Eiskühlung 10 mL dest. Wasser zugetropft. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase vier Mal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und das Solvens i. Vak. entfernt. Man erhielt einen orangenen Feststoff.



Ausb.: 708 mg (95 %)

Smp.: 165 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): 8.36 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, 2-H), 7.99 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, 3-H), 7.92 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, 6-H), 7.50 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, 7-H), 3.70 (s, 2 H, 9-H), 2.89–2.75 (m, 4 H, C-H₂), 2.70–2.45 (m, 12 H, C-H₂), 1.48, 1.43 (s, 27 H, C-H₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 155.8 (s, C-4), 151.7 (s, C-5), 148.6 (s, C-1), 144.2 (s, C-8), 129.8 (d, C-7), 124.7 (d, C-2), 123.6 (d, C-3, C-6), 59.4 (t, C-9), 51.7, 47.5, 46.3, 45.5 (t, C-H₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 411.2 (27) [M]⁺, 355.2 (13) [C₁₈H₂₃N₆O₂]⁺, 296.1 (19) [C₁₆H₁₆N₄O₂]⁺, 283.1 (18) [C₁₅H₁₅N₄O₂]⁺, 240.1 (100) [C₁₃H₁₀N₃O₂]⁺, 210.2 (29) [C₁₂H₈N₃O]⁺, 128.1 (52) [C₈H₂₁N₄]⁺.

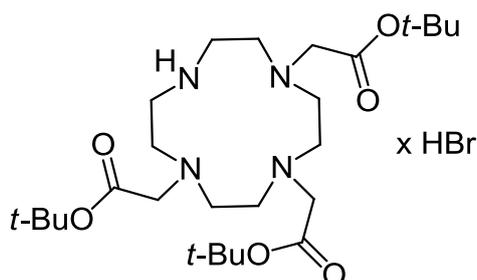
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 412.2 (100) [M+H]⁺, 173.3 (41) [C₁₁H₁₃N₂]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3341 (w, N-H Valenz) 2926, 2885 (w, C-H Valenz aliph.), 1516 (m, NO₂ asym. Valenz), 1339 (s, NO₂ sym. Valenz).

UV (CH₂Cl₂) λ_{\max} (lg ϵ) = 449 (2.91), 347 (4.30) nm.

14.25 Synthese von 1,4,7-Tris(*tert*-butyloxycarbonylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan hydrobromid (70)^[131]

1.00 g (5.79 mmol) Cyclen (**5**) und 1.61 g (19.1 mmol) Natriumhydrogencarbonat wurden unter N₂-Atm. in 50.0 mL Acetonitril gelöst. Unter Eiskühlung wurden 2.78 mL (19.1 mmol) Bromessigsäure-*tert*-butylester (**68**) tropfenweise innerhalb von 1 h zugegeben. Anschließend wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde filtriert und mit 50 mL Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der weiße Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert.



Ausb.: 1.80 g (52 %)

Lit.:^[131] 42 %

Smp.: 183.1 °C

Lit.:^[131] 178–180 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.97 (br s, 2 H, N-H), 3.36 (s, 4 H, N_{1,7}-C-H₂-COO), 3.28 (s, 2 H, N₄-CH₂-COO), 3.09 (s, 4 H, C-H₂), 3.00–2.80 (m, 12 H, C-H₂), 1.45, 1.44 (2 s, 27 H, C-H₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 170.7, 169.8 (s, C=O), 81.8 (s, O-C-(CH₃)₃), 58.3 (t, N-CH₂-COO), 51.5, 49.4, 47.6 (t, C-H₂), 28.3 (q, C-H₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 514.3 (4) [C₂₆H₅₀N₄O₆]⁺, 413.2 (100) [M-C₅H₉O₂]⁺, 344.2 (28) [C₁₄H₂₄N₄O₆]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 515.3 (100) $[M+H]^+$, 459.2 (5) $[M-C_4H_7]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2977, 2852 (w, C-H Valenz aliph.), 2734 (m, N-H Valenz NH_2^+), 1716 (s, C=O Valenz Ester), 1147 (s, C-O Valenz asym.).

14.26 Synthese von Natriumtetrametaphosphat-decahydrat (20)^[96]

Unter Eiskühlung wurden portionsweise 50.0 g (352 mmol) Phosphorpentoxid so zu 300 mL dest. Wasser gegeben, dass die Temperatur 15 °C nicht überschritt. Anschließend wurden 100 g einer 30 % Natriumhydroxidlösung unter Wasserkühlung langsam zugetropft, so dass der pH-Wert bei 7 lag. Dann wurden 30.0 g (513 mmol) Natriumchlorid zugegeben und die Lösung für eine Woche bei 45 °C Badtemperatur gehalten. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der filtriert wurde und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Anschließend wurde mit einem Teil des Feststoffes eine ges. wässrige Lösung hergestellt. Dies wurde im Exsikkator über Natriumhydroxid bis zur Hälfte eingengt, wobei weiße Kristalle ausfielen. Diese wurden filtriert und mit wenig Wasser gewaschen.

³¹P-NMR (500 MHz, D₂O, 300 K): $\delta = -23.67$ ppm.

14.27 Herstellung und quantitative Analyse einer Zinknitrat-Stammlösung^[133]

7.51 g (25.2 mmol) Zinknitrat-hexahydrat wurden in 500 mL dest. Wasser gelöst. Zur quantitativen Bestimmung des Zinkgehalts wurden 5 mL der Lösung mit dest. Wasser auf 100 mL verdünnt und mit 5 mL des Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffers versetzt. Als Indikator wurde eine Spatelspitze Eriochromschwarz T-Kochsalz-Verreibung zugegeben und mit 0.1 M EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von lila nach blau titriert. Aus dem Verbrauch der EDTA-Lösung (gemittelt 2.60 mL) ergab sich eine Konzentration von 52.0 mmol/L.

Herstellung der Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösung:

5.40 g Ammoniumchlorid wurden in 20 mL dest. Wasser gelöst, 35 mL konz. Ammoniak hinzugefügt und mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Herstellung der Eriochromschwarz T-Kochsalz-Verreibung:

Eriochromschwarz T wurde mit Natriumchlorid im Verhältnis 1:100 im Mörser zu einem feinen Pulver verrieben.

14.28 Herstellung und quantitative Analyse einer Zinktoluolsulfonat-Stamm- lösung^[133]

4.17 g (10.2 mmol) Zinktoluolsulfonat wurden in 200 mL dest. Wasser gelöst. Zur quantitativen Bestimmung des Zinkgehalts wurden 5 mL der Lösung mit dest. Wasser auf 100 mL verdünnt und mit 5 mL des Ammoniumchlorid-Ammoniak-Puffers (Herstellung s. Abschnitt 14.27) versetzt. Dann wurde als Indikator eine Spatelspitze Eriochromschwarz T-Kochsalz-Verreibung (Herstellung s. Abschnitt 14.27) zugegeben und mit 0.1 M EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von lila nach blau titriert. Es ergab sich eine Konzentration von 51.2 mmol/L; ermittelt aus dem gemittelten Verbrauch von 2.56 mL EDTA-Lösung.

15 ⁵¹V-NMR Messungen

15.1 ⁵¹V-NMR-Messungen mit dem *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors 17

Für alle Messungen wurden zunächst Stammlösungen des jeweiligen Puffers, des photoschaltbaren Rezeptors **17** und des Natriumorthovanadats hergestellt. Als Lösungsmittel für die Messungen wurde eine Mischung aus dest. Wasser und Deuteriumoxid im Verhältnis 9:1 verwendet.

Für die Pufferstammlösung wurden die adäquaten Mengen Puffer und Natriumhydroxid mit 5.00 mL Deuteriumoxid versetzt und mit dest. Wasser auf 50.0 mL aufgefüllt, so dass die Lösung die folgenden Konzentrationen hatte:

$$[\text{Puffer}] = 400 \text{ mM}$$

$$[\text{NaOH}] = 200 \text{ mM}$$

Als Puffer wurden verwendet: HEPES **53**, pH 7.5; EPPS **54**, pH 8.5; CHES **55**, pH 9.5; CAPS **56**, pH 10.5.

Für die Rezeptorstammlösung wurden 93.0 mg Rezeptor **17** mit 1.00 mL Deuteriumoxid versetzt und mit dest. Wasser auf ca. 9 mL aufgefüllt. Im Anschluss wurde die Lösung für 12 h bei 70 °C gelagert, um ein Vorliegen des *cis*-Rezeptors **17** in der Lösung zu verhindern. Die Lösung wurde unter Lichtausschluss auf Raumtemperatur abgekühlt und mit dest. Wasser auf 10.0 mL aufgefüllt. Damit ergab sich eine Konzentration von 10.0 mM.

Zur Herstellung der Vanadatstammlösung wurden 498 mg Natriumorthovanadat in 5.00 mL Deuteriumoxid gelöst und mit dest. Wasser auf 50.0 mL aufgefüllt. Die Gesamtvanadiumkonzentration betrug somit 54.2 mM.

Für jeden Titrationspunkt wurden jeweils in einem NMR-Rohr die in Tab. 15.1 angegebenen Mengen der einzelnen Stammlösungen gemischt und mit einer Mischung aus dest. Wasser und Deuteriumoxid (9:1) auf 600 µL aufgefüllt. Dabei wurden die Proben unter Lichtausschluss befüllt und gelagert. Direkt im Anschluss wurden ⁵¹V-NMR sowie ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Die pH-Werte wurden nach den NMR Messungen bestimmt. Diese pH-Werte sowie die gemessenen ⁵¹V-NMR Verschiebungen sind in Tab. 15.2 bis Tab. 15.7 angegeben.

Tab. 15.1: Konzentrationen und eingesetzte Volumina für die ^{51}V -NMR Titrationsen.

| Exp. Nr. | $[\text{V}]_{\text{tot}}$ in mM | $\mu\text{L V-}$ Stammlsg. | eq. 17 | mM 17 | $\mu\text{L 17}$ | $\mu\text{L CHES-}$ Stammlsg. | $\mu\text{L H}_2\text{O:}$ $\text{D}_2\text{O} = 9:1$ |
|----------|---------------------------------|----------------------------|--------|-------|------------------|-------------------------------|---|
| 1 | 1.5 | 16.6 | 0.0 | 0.00 | 0.00 | 150 | 433.4 |
| 2 | 1.5 | 16.6 | 0.1 | 0.15 | 9.00 | 150 | 424.4 |
| 3 | 1.5 | 16.6 | 0.2 | 0.30 | 18.0 | 150 | 415.4 |
| 4 | 1.5 | 16.6 | 0.3 | 0.45 | 27.0 | 150 | 406.4 |
| 5 | 1.5 | 16.6 | 0.4 | 0.60 | 36.0 | 150 | 397.4 |
| 6 | 1.5 | 16.6 | 0.5 | 0.75 | 45.0 | 150 | 388.4 |
| 7 | 1.5 | 16.6 | 0.6 | 0.90 | 54.0 | 150 | 379.4 |
| 8 | 1.5 | 16.6 | 0.7 | 1.05 | 63.0 | 150 | 370.4 |
| 9 | 1.5 | 16.6 | 0.8 | 1.20 | 72.0 | 150 | 361.4 |
| 10 | 1.5 | 16.6 | 0.9 | 1.35 | 81.0 | 150 | 352.4 |
| 11 | 1.5 | 16.6 | 1.0 | 1.50 | 90.0 | 150 | 343.4 |
| 12 | 1.5 | 16.6 | 1.1 | 1.65 | 99.0 | 150 | 334.4 |
| 13 | 1.5 | 16.6 | 1.2 | 1.80 | 108 | 150 | 325.4 |
| 14 | 1.5 | 16.6 | 1.3 | 1.95 | 117 | 150 | 316.4 |
| 15 | 1.5 | 16.6 | 1.4 | 2.10 | 126 | 150 | 307.4 |
| 16 | 1.5 | 16.6 | 1.5 | 2.25 | 135 | 150 | 298.4 |
| 17 | 1.5 | 16.6 | 1.6 | 2.40 | 144 | 150 | 289.4 |
| 18 | 1.5 | 16.6 | 1.7 | 2.55 | 153 | 150 | 280.4 |
| 19 | 1.5 | 16.6 | 1.8 | 2.70 | 162 | 150 | 271.4 |
| 20 | 1.5 | 16.6 | 1.9 | 2.85 | 171 | 150 | 262.4 |
| 21 | 1.5 | 16.6 | 2.0 | 3.00 | 180 | 150 | 253.4 |
| 22 | 1.5 | 16.6 | 2.2 | 3.30 | 198 | 150 | 235.4 |
| 23 | 1.5 | 16.6 | 2.4 | 3.60 | 216 | 150 | 217.4 |
| 24 | 1.5 | 16.6 | 2.6 | 3.90 | 234 | 150 | 199.4 |
| 25 | 1.5 | 16.6 | 2.8 | 4.20 | 252 | 150 | 181.4 |
| 26 | 1.5 | 16.6 | 3.0 | 4.50 | 270 | 150 | 163.4 |
| 27 | 1.5 | 16.6 | 3.5 | 5.25 | 315 | 150 | 118.4 |
| 28 | 1.5 | 16.6 | 4.0 | 6.00 | 360 | 150 | 73.4 |
| 29 | 1.5 | 16.6 | 4.5 | 6.75 | 405 | 150 | 23.4 |
| 30 | 1.5 | 16.6 | 5.0 | 7.20 | 432 | 150 | 1.4 |

15.1.1 Messungen bei pH 7.5

Tab. 15.2: Gemessene pH-Werte und ^{51}V -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{51}V -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 7.722 | -556.82, -571.43, -576.45 |
| 2 | 7.690 | -556.74, -572.25, -576.65 |
| 3 | 7.703 | -556.83, -568 - -596 |
| 4 | 7.684 | -556.95, -579.91 |
| 5 | 7.677 | -557.05, -580.05 |
| 6 | 7.671 | -557.68, -580.74 |
| 7 | 7.663 | -581.18 |
| 8 | 7.671 | -580.94 |
| 9 | 7.656 | -580.45 |
| 10 | 7.651 | -580.17 |
| 11 | 7.648 | -580.22 |
| 12 | 7.638 | -580.56 |
| 13 | 7.639 | -579.78 |
| 14 | 7.620 | -580.12 |
| 15 | 7.622 | -580.50 |
| 16 | 7.616 | -577.01, -580.31 |
| 17 | 7.618 | -578.16 |
| 18 | 7.619 | -577.73 |
| 19 | 7.620 | -577.77 |
| 20 | 7.616 | -578.15 |
| 21 | 7.622 | -578.29 |
| 22 | 7.596 | -578.00 |
| 23 | 7.593 | -578.35 |
| 24 | 7.585 | -578.53 |
| 25 | 7.571 | -578.59 |
| 26 | 7.566 | -578.71 |
| 27 | 7.544 | -578.83 |
| 28 | 7.553 | -578.61 |
| 29 | 7.508 | -579.47 |
| 30 | 7.500 | -579.50 |

15.1.2 Messungen bei pH 8.5

Tab. 15.3: Gemessene pH-Werte und ⁵¹V-NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ⁵¹ V-NMR δ [ppm] |
|----------|---------|------------------------------------|
| 1 | 8.677 | -545.17, -568.04, -576.27 |
| 2 | 8.679 | -546.23, -569 - -584 |
| 3 | 8.661 | -546.59, -570 - -586 |
| 4 | 8.600 | -547.35, -575.54, -579.89 |
| 5 | 8.554 | -547.82, -575.98, -579.71 |
| 6 | 8.544 | -548.32, -576.58 |
| 7 | 8.524 | -550.67, -578.29 |
| 8 | 8.490 | ~ -550, -577.73 |
| 9 | 8.460 | -579.44 |
| 10 | 8.435 | -567.74, -579.90 |
| 11 | 8.415 | -566 - -572, -579.63 |
| 12 | 8.404 | -568.87, -579.72 |
| 13 | 8.354 | -570.45, -579.69 |
| 14 | 8.204 | -570.48, -579.71 |
| 15 | 8.258 | -570.53, -579.73 |
| 16 | 8.296 | -571.59, -579.63 |
| 17 | 8.274 | -572.37, -580.12 |
| 18 | 8.249 | -572.83, -580.31 |
| 19 | 8.247 | -572.51, -579.81 |
| 20 | 8.238 | -573.11, -580.04 |
| 21 | 8.177 | -573.01, -579.93 |
| 22 | 8.152 | -573.89, -580.20 |
| 23 | 8.108 | -573.95, -580.10 |
| 24 | 8.049 | -574.65, -580.56 |
| 25 | 8.003 | -575.00, -580.52 |
| 26 | 7.986 | -575.30, -580.42 |
| 27 | 7.938 | -576.10, -581.04 |
| 28 | 7.784 | -576.59, -580.77 |
| 29 | 7.723 | -577.16, -580.23 |
| 30 | 7.812 | -577.31 |

15.1.3 Messungen bei pH 9.5

Tab. 15.4: Gemessene pH-Werte und ^{51}V -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{51}V -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.542 | -538.22, -563.93 |
| 2 | 9.541 | -538.57 |
| 3 | 9.539 | -538.98, -571.81 |
| 4 | 9.542 | -539.20, -573.05 |
| 5 | 9.540 | -539.91, -573.93 |
| 6 | 9.529 | -539.54, -572.84 |
| 7 | 9.529 | ~ -540, -574.05 |
| 8 | 9.526 | -541.84, -573.97 |
| 9 | 9.520 | ~ -545, ~ -575 |
| 10 | 9.509 | ~ -550, -574.94 |
| 11 | 9.485 | ~ -550, ~ -575 |
| 12 | 9.495 | ~ -550, ~ -575 |
| 13 | 9.485 | -564.28, -576.17 |
| 14 | 9.477 | -564.12, -576.17 |
| 15 | 9.471 | -563.79, -575.50 |
| 16 | 9.469 | ~ -565, -577.85 |
| 17 | 9.456 | -564.90, ~ -576 |
| 18 | 9.449 | -565.20, -577.20 |
| 19 | 9.442 | -566.17, -574.78 |
| 20 | 9.430 | -566.25, -576.80 |
| 21 | 9.427 | -565.88, ~ -577 |
| 22 | 9.406 | -567.06, ~ -577.4 |
| 23 | 9.394 | -566.86, ~ -577.5 |
| 24 | 9.382 | -567.07, ~ -577.5, ~ -578 |
| 25 | 9.354 | -567.56, ~ -578 |
| 26 | 9.337 | -567.63, ~ -578 |
| 27 | 9.302 | -567.96, ~ -578.4 |
| 28 | 9.274 | -568.50, ~ -578.9 |
| 29 | 9.211 | -568.62, -579.34 |
| 30 | 9.194 | -568.59, -579.03 |

15.1.4 Messungen bei pH 10.5

Tab. 15.5: Gemessene pH-Werte und ⁵¹V-NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ⁵¹ V-NMR δ [ppm] |
|----------|---------|------------------------------------|
| 1 | 10.590 | -535.58 |
| 2 | 10.582 | -535.74 |
| 3 | 10.579 | -535.92 |
| 4 | 10.571 | -536.05 |
| 5 | 10.569 | -536.23, ~ -568 |
| 6 | 10.562 | -536.35, ~ -569 |
| 7 | 10.553 | -536.79, ~ -569 |
| 8 | 10.545 | -536.95, -571.16 |
| 9 | 10.532 | -537.13, -571.17 |
| 10 | 10.530 | -537.46, -571.19, ~ -623 |
| 11 | 10.526 | -537.26, -571.62, ~ -623 |
| 12 | 10.519 | -538.19, -571.65, ~ -623 |
| 13 | 10.510 | -537.39, -571.60, ~ -623 |
| 14 | 10.501 | -539.88, -571.70, ~ -623 |
| 15 | 10.497 | -538.97, -571.82, ~ -623 |
| 16 | 10.486 | -539.50, -562 - -572, ~ -623 |
| 17 | 10.471 | -540.09, -557 - -572, ~ -623 |
| 18 | 10.463 | ~ -541, ~ -566, ~ -623 |
| 19 | 10.449 | ~ -541, ~ -567, ~ -623 |
| 20 | 10.444 | ~ -540, ~ -566, ~ -623 |
| 21 | 10.435 | ~ -541, ~ -567, ~ -623 |
| 22 | 10.422 | ~ -544, ~ -567, ~ -623 |
| 23 | 10.404 | ~ -547, -566.17, ~ -623 |
| 24 | 10.392 | -564.71, ~ -623 |
| 25 | 10.379 | -565.16, ~ -623 |
| 26 | 10.359 | -566.19, ~ -623 |
| 27 | 10.326 | -564.98, ~ -623 |
| 28 | 10.280 | -564.30, ~ -623 |
| 29 | 10.240 | -564.40, ~ -623 |
| 30 | 10.236 | -564.60, ~ -623 |

15.2 ^{51}V -NMR-Messungen mit einer Mischung aus *cis*- und *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors 17

Die Messung des Isomerengemisches des photoschaltbaren Rezeptors **17** wurde bei pH 9.5 mit dem Puffer CHES **55** durchgeführt.

Zunächst wurde eine Pufferstammlösung hergestellt, indem 1.04 g CHES **55** und 2.50 mL einer 1 N Natriumhydroxidlösung in 5.00 mL Deuteriumhydroxid gelöst wurden. Anschließend wurde mit dest. Wasser auf 50.0 mL aufgefüllt. Damit betragen die Konzentrationen:

$$[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}$$

$$[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$$

Für die Stammlösung des photoschaltbaren Rezeptors **17** wurden 92.9 mg in 10.0 mL der Pufferstammlösung gelöst. Die Konzentration des Rezeptors **17** betrug damit 10.0 mM. Zur Anreicherung des *cis*-Isomers wurde die Lösung für 0.5 h mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Im Anschluß wurde die Lösung unter Lichtausschluss gelagert.

Zur Herstellung der Vanadatstammlösung wurden 92.0 mg Natriumorthovanadat in 10.0 mL der jeweiligen Pufferstammlösung gelöst, so dass die Gesamtvanadiumkonzentration 50.0 mM betrug.

Für jeden Titrationspunkt wurde direkt nach Belichtung der Rezeptorstammlösung ein NMR-Röhrchen mit den in Tab. 15.6 angegebenen Mengen befüllt. Das Abfüllen sowie die Lagerung geschahen dabei unter Lichtausschluss. Direkt im Anschluss wurden ^{51}V -NMR sowie ^1H -NMR Spektren aufgenommen. Die pH-Werte wurden nach den NMR Messungen bestimmt. Diese pH-Werte sowie die gemessenen ^{51}V -NMR Verschiebungen sind in Tab. 15.7 angegeben.

Tab. 15.6: Konzentrationen und benutzte Mengen für die ^{51}V -NMR Titration.

| Exp. Nr. | $[\text{V}]_{\text{tot}}$ in mM | μL V- Stammlsg. | eq. 17 | mM 17 | μL 17 | μL CHES- Stammlsg. |
|----------|------------------------------------|-------------------------------|--------|-------|------------------|----------------------------------|
| 1 | 1.5 | 18.0 | 0.0 | 0.00 | 0.00 | 582 |
| 2 | 1.5 | 18.0 | 0.1 | 0.15 | 8.90 | 573 |
| 3 | 1.5 | 18.0 | 0.2 | 0.30 | 17.8 | 564 |
| 4 | 1.5 | 18.0 | 0.3 | 0.45 | 26.8 | 555 |
| 5 | 1.5 | 18.0 | 0.4 | 0.60 | 35.7 | 546 |
| 6 | 1.5 | 18.0 | 0.5 | 0.75 | 44.6 | 537 |
| 7 | 1.5 | 18.0 | 0.6 | 0.90 | 53.5 | 528 |
| 8 | 1.5 | 18.0 | 0.7 | 1.05 | 62.4 | 519 |
| 9 | 1.5 | 18.0 | 0.8 | 1.20 | 71.4 | 510 |
| 10 | 1.5 | 18.0 | 0.9 | 1.35 | 80.3 | 501 |
| 11 | 1.5 | 18.0 | 1.0 | 1.50 | 89.2 | 492 |
| 12 | 1.5 | 18.0 | 1.1 | 1.65 | 98.1 | 483 |
| 13 | 1.5 | 18.0 | 1.2 | 1.80 | 107.0 | 474 |
| 14 | 1.5 | 18.0 | 1.3 | 1.95 | 116.0 | 465 |
| 15 | 1.5 | 18.0 | 1.4 | 2.10 | 124.9 | 456 |
| 16 | 1.5 | 18.0 | 1.5 | 2.25 | 133.8 | 447 |
| 17 | 1.5 | 18.0 | 1.6 | 2.40 | 142.7 | 438 |
| 18 | 1.5 | 18.0 | 1.7 | 2.55 | 151.6 | 429 |
| 19 | 1.5 | 18.0 | 1.8 | 2.70 | 160.6 | 420 |
| 20 | 1.5 | 18.0 | 1.9 | 2.85 | 169.5 | 411 |
| 21 | 1.5 | 18.0 | 2.0 | 3.00 | 178.4 | 402 |
| 22 | 1.5 | 18.0 | 2.2 | 3.30 | 196.2 | 384 |
| 23 | 1.5 | 18.0 | 2.4 | 3.60 | 214.1 | 366 |
| 24 | 1.5 | 18.0 | 2.6 | 3.90 | 231.9 | 348 |
| 25 | 1.5 | 18.0 | 2.8 | 4.20 | 249.8 | 330 |
| 26 | 1.5 | 18.0 | 3.0 | 4.50 | 267.6 | 312 |
| 27 | 1.5 | 18.0 | 3.5 | 5.25 | 312.2 | 267 |
| 28 | 1.5 | 18.0 | 4.0 | 6.00 | 356.8 | 222 |
| 29 | 1.5 | 18.0 | 4.5 | 6.75 | 401.4 | 177 |
| 30 | 1.5 | 18.0 | 5.0 | 7.20 | 428.2 | 132 |

Tab. 15.7: Gemessene pH-Werte und ⁵¹V-NMR-Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ⁵¹ V-NMR δ [ppm] |
|----------|---------|------------------------------------|
| 1 | 9.413 | -537.30, -562.87 |
| 2 | 9.412 | -537.97, -564.28, -572.40 |
| 3 | 9.387 | -538.70, -570.75 |
| 4 | 9.396 | -539.39, -571.25 |
| 5 | 9.386 | -540.17, -571.52 |
| 6 | 9.378 | -541.06, -572.05 |
| 7 | 9.315 | -542.24, -572.68 |
| 8 | 9.377 | -543.35, -572.83 |
| 9 | 9.372 | -544.23, -573.12 |
| 10 | 9.357 | -545.12, -573.31 |
| 11 | 9.364 | -545.56, -573.51 |
| 12 | 9.358 | -547.76, -573.58 |
| 13 | 9.347 | -548.96, -573.83 |
| 14 | 9.339 | -549.84, -573.89 |
| 15 | 9.320 | -553.23, -574.05 |
| 16 | 9.326 | -554.15, -560.59, -574.43 |
| 17 | 9.304 | -561.58, -574.55 |
| 18 | 9.283 | -562.01, -574.53 |
| 19 | 9.304 | -561.88, -575.28 |
| 20 | 9.292 | -562.51, -575.00 |
| 21 | 9.275 | -562.87, -575.32 |
| 22 | 9.270 | -562.51, -575.60 |
| 23 | 9.241 | -563.62, -575.81 |
| 24 | 9.223 | -563.26, -575.95 |
| 25 | 9.207 | -563.72, -575.85 |
| 26 | 9.216 | -564.10, -576.42 |
| 27 | 9.169 | -564.71, -576.67 |
| 28 | 9.128 | -565.20, -577.07 |
| 29 | 9.097 | -565.72, -577.39 |
| 30 | 9.045 | -577.68, -568.14 |

15.3 ⁵¹V-NMR Messungen mit Zink-Benzylcyclen (21)

Für alle Messungen wurden zunächst Pufferstammlösungen hergestellt, indem die adäquate Menge an Puffer und Natriumhydroxid in 5.00 mL Deuteriumhydroxid gelöst wurden. Anschließend wurde mit dest. Wasser auf 50.0 mL aufgefüllt. Die Konzentrationen betragen:

$$[\text{Puffer}] = 100 \text{ mM}$$

$$[\text{NaOH}] = 50.0 \text{ mM}$$

Als Puffer wurden verwendet: HEPES **53**, pH 7.5; EPPS **54**, pH 8.5; CHES **55**, pH 9.5; CAPS **56**, pH 10.5.

Für die Stammlösung des Zink-Benzylcyclens (**21**) wurden 45.2 mg in 10.0 mL der jeweiligen Pufferstammlösung gelöst. Die Konzentration des Rezeptors **21** betrug damit 10.0 mM.

Zur Herstellung der Vanadatstammlösung wurden 92.0 mg Natriumorthovanadat in 10.0 mL der jeweiligen Pufferstammlösung gelöst, so dass die Gesamtvanadiumkonzentration 50.0 mM betrug.

Mit den Stammlösungen wurden im Anschluss für jeden Titrationspunkt NMR-Röhrchen mit den in Tab. 15.8 angegebenen Mengen befüllt. Direkt im Anschluss wurden ⁵¹V-NMR sowie ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Die pH-Werte wurden nach den NMR Messungen bestimmt. Diese pH-Werte sowie die gemessenen ⁵¹V-NMR Verschiebungen sind in Tab. 15.9 bis Tab. 15.12 angegeben.

Tab. 15.8: Konzentrationen und eingesetzte Volumina für die ^{51}V -NMR Titrationsen.

| Exp. Nr. | $[\text{V}]_{\text{tot}}$ in mM | $\mu\text{L V-}$ Stammlsg. | eq. 21 | mM 21 | $\mu\text{L 21}$ | $\mu\text{L Puffer-}$ Stammlsg. |
|----------|------------------------------------|-------------------------------|---------------|--------------|------------------|------------------------------------|
| 1 | 1.5 | 18.0 | 0.0 | 0.00 | 0.00 | 582 |
| 2 | 1.5 | 18.0 | 0.1 | 0.15 | 8.90 | 573 |
| 3 | 1.5 | 18.0 | 0.2 | 0.30 | 17.8 | 564 |
| 4 | 1.5 | 18.0 | 0.3 | 0.45 | 26.8 | 555 |
| 5 | 1.5 | 18.0 | 0.4 | 0.60 | 35.7 | 546 |
| 6 | 1.5 | 18.0 | 0.5 | 0.75 | 44.6 | 537 |
| 7 | 1.5 | 18.0 | 0.6 | 0.90 | 53.5 | 528 |
| 8 | 1.5 | 18.0 | 0.7 | 1.05 | 62.4 | 519 |
| 9 | 1.5 | 18.0 | 0.8 | 1.20 | 71.4 | 510 |
| 10 | 1.5 | 18.0 | 0.9 | 1.35 | 80.3 | 501 |
| 11 | 1.5 | 18.0 | 1.0 | 1.50 | 89.2 | 492 |
| 12 | 1.5 | 18.0 | 1.1 | 1.65 | 98.1 | 483 |
| 13 | 1.5 | 18.0 | 1.2 | 1.80 | 107.0 | 474 |
| 14 | 1.5 | 18.0 | 1.3 | 1.95 | 116.0 | 465 |
| 15 | 1.5 | 18.0 | 1.4 | 2.10 | 124.9 | 456 |
| 16 | 1.5 | 18.0 | 1.5 | 2.25 | 133.8 | 447 |
| 17 | 1.5 | 18.0 | 1.6 | 2.40 | 142.7 | 438 |
| 18 | 1.5 | 18.0 | 1.7 | 2.55 | 151.6 | 429 |
| 19 | 1.5 | 18.0 | 1.8 | 2.70 | 160.6 | 420 |
| 20 | 1.5 | 18.0 | 1.9 | 2.85 | 169.5 | 411 |
| 21 | 1.5 | 18.0 | 2.0 | 3.00 | 178.4 | 402 |
| 22 | 1.5 | 18.0 | 2.2 | 3.30 | 196.2 | 384 |
| 23 | 1.5 | 18.0 | 2.4 | 3.60 | 214.1 | 366 |
| 24 | 1.5 | 18.0 | 2.6 | 3.90 | 231.9 | 348 |
| 25 | 1.5 | 18.0 | 2.8 | 4.20 | 249.8 | 330 |
| 26 | 1.5 | 18.0 | 3.0 | 4.50 | 267.6 | 312 |
| 27 | 1.5 | 18.0 | 3.5 | 5.25 | 312.2 | 267 |
| 28 | 1.5 | 18.0 | 4.0 | 6.00 | 356.8 | 222 |
| 29 | 1.5 | 18.0 | 4.5 | 6.75 | 401.4 | 177 |
| 30 | 1.5 | 18.0 | 5.0 | 7.20 | 428.2 | 132 |

15.3.1 ⁵¹V-NMR Messungen bei pH 7.5Tab. 15.9: Gemessene pH-Werte und ⁵¹V-NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ⁵¹ V-NMR δ [ppm] |
|----------|---------|------------------------------------|
| 1 | 7.622 | -556.62, -571.49, -576.42 |
| 2 | 7.622 | -556.72, -571.36, -577.06 |
| 3 | 7.616 | -556.66, -571.23, -577.45 |
| 4 | 7.615 | -556.65, -571.25, -577.84 |
| 5 | 7.606 | -556.65, -571.35, -578.32 |
| 6 | 7.608 | -556.63, -571.51, -578.71 |
| 7 | 7.604 | -556.60, -571.62, -578.99 |
| 8 | 7.588 | -556.64, -571.95, -579.58 |
| 9 | 7.600 | -556.61, -572.02, -579.64 |
| 10 | 7.585 | -556.64, -571.90, -579.28 |
| 11 | 7.594 | -556.64, -572.46, -579.82 |
| 12 | 7.592 | -556.72, -573.11, -579.18 |
| 13 | 7.589 | -556.72, -572.94, -579.69 |
| 14 | 7.583 | -556.78, -573.33, -578 - -580 |
| 15 | 7.589 | -556.83, -573.47, -578 - -581 |
| 16 | 7.584 | -556.88, -573.77, -578 - -581 |
| 17 | 7.574 | -556.92, -573.89, -578 - -581 |
| 18 | 7.580 | -556.96, -574.05, -577 - -580 |
| 19 | 7.579 | -556.99, -574.25, -576 - -580 |
| 20 | 7.576 | -557.11, -574.54, -577 - -581 |
| 21 | 7.576 | -557.09, -574.64, -577 - -582 |
| 22 | 7.572 | -557.25, -574.99, -577 - -582 |
| 23 | 7.577 | -557.41, -575.42, -577 - -582 |
| 24 | 7.563 | -557.53, -575.61, -577 - -582 |
| 25 | 7.561 | -557.65, -575.91, -577 - -582 |
| 26 | 7.551 | -557.84, -576.19, -577 - -582 |
| 27 | 7.543 | -558.13, -576.63, -577 - -582 |
| 28 | 7.536 | -558.53, -577.22, -577 - -582 |
| 29 | 7.539 | -558.93, -577.64 |
| 30 | 7.530 | -559.24, -577.84 |

15.3.2 ^{51}V -NMR Messungen bei pH 8.5Tab. 15.10: Gemessene pH-Werte und ^{51}V -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{51}V -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 8.556 | -545.97, -567.64, -575.64 |
| 2 | 8.558 | -546.51, -567.96, -575.74 |
| 3 | 8.550 | -547.03, -568.23, -575.85 |
| 4 | 8.549 | -547.57, -568.47, -575.99 |
| 5 | 8.544 | -548.04, -568.68, -576.21 |
| 6 | 8.537 | -548.54, -568.87, -576.32 |
| 7 | 8.537 | -549.74, -569.20, -576.01 |
| 8 | 8.532 | -549.43, -569.20, -576.22 |
| 9 | 8.528 | -549.84, -569.37 |
| 10 | 8.528 | -550.04, -569.48 |
| 11 | 8.512 | -550.63, -569.76 |
| 12 | 8.501 | -550.84, -569.90 |
| 13 | 8.548 | -551.14, -569.98 |
| 14 | 8.501 | -551.40, -570.14 |
| 15 | 8.494 | -551.78, -570.39 |
| 16 | 8.474 | -551.89, -570.44 |
| 17 | 8.491 | -552.16, -570.63 |
| 18 | 8.489 | -552.22, -570.67 |
| 19 | 8.479 | -552.53, -570.87 |
| 20 | 8.472 | -552.76, -571.06 |
| 21 | 8.475 | -552.83, -571.11 |
| 22 | 8.487 | -553.15, -571.31 |
| 23 | 8.474 | -553.07, -571.37 |
| 24 | 8.475 | -553.19, -571.30 |
| 25 | 8.454 | -553.49, -571.73 |
| 26 | 8.452 | -553.69, -571.93 |
| 27 | 8.433 | -554.52, -572.63 |
| 28 | 8.422 | -554.86, -573.04 |
| 29 | 8.406 | -555.22, -573.46 |
| 30 | 8.400 | -555.61, -573.94 |

15.3.3 ^{51}V -NMR Messungen bei pH 9.5Tab. 15.11: Gemessene pH-Werte und ^{51}V -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{51}V -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.464 | -538.22, -563.87 |
| 2 | 9.462 | -538.79, -564.94 |
| 3 | 9.462 | -538.68, -564.92 |
| 4 | 9.458 | -539.39, -565.81 |
| 5 | 9.460 | -538.27, -565.04 |
| 6 | 9.459 | -540.20, -566.50 |
| 7 | 9.448 | -540.82, -567.01 |
| 8 | 9.452 | -541.18, -567.23 |
| 9 | 9.448 | -541.79, -567.54 |
| 10 | 9.444 | -542.31, -567.80 |
| 11 | 9.430 | -542.75, -568.03 |
| 12 | 9.435 | -542.95, -568.14 |
| 13 | 9.425 | -543.60, -568.42 |
| 14 | 9.429 | -544.10, -568.64 |
| 15 | 9.431 | -544.27, -568.69 |
| 16 | 9.429 | -544.64, -568.91 |
| 17 | 9.418 | -544.99, -568.93 |
| 18 | 9.410 | -545.28, -569.11 |
| 19 | 9.408 | -545.51, -569.11 |
| 20 | 9.408 | -546.04, -569.30 |
| 21 | 9.406 | -546.02, -569.31 |
| 22 | 9.394 | -546.59, -569.51 |
| 23 | 9.381 | -547.16, -569.65 |
| 24 | 9.387 | -547.62, -569.81 |
| 25 | 9.379 | -547.94, -569.86 |
| 26 | 9.371 | -548.46, -570.06 |
| 27 | 9.350 | -549.47, -570.34 |
| 28 | 9.335 | -550.22, -570.59 |
| 29 | 9.321 | -550.97, -570.79 |
| 30 | 9.310 | -551.36, -570.93 |

15.3.4 ^{51}V -NMR Messungen bei pH 10.5Tab. 15.12: Gemessene pH-Werte und ^{51}V -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{51}V -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 10.518 | -535.60 |
| 2 | 10.498 | -535.71 |
| 3 | 10.487 | -535.80 |
| 4 | 10.473 | -535.89 |
| 5 | 10.467 | -535.99 |
| 6 | 10.462 | -536.09 |
| 7 | 10.454 | -536.16 |
| 8 | 10.450 | -536.26 |
| 9 | 10.446 | -536.35 |
| 10 | 10.440 | -536.40 |
| 11 | 10.440 | -536.45 |
| 12 | 10.432 | -536.62 |
| 13 | 10.428 | -536.78, -563.56 |
| 14 | 10.445 | -536.81, -564.00 |
| 15 | 10.450 | -536.82, -564.83 |
| 16 | 10.443 | -537.07, -565.25 |
| 17 | 10.439 | -537.11, -565.35 |
| 18 | 10.438 | -537.27, -565.53 |
| 19 | 10.471 | -537.53, -565.58 |
| 20 | 10.463 | -537.36, -565.83 |
| 21 | 10.472 | -537.45, -565.86 |
| 22 | 10.449 | -537.88, -566.33 |
| 23 | 10.443 | -537.85, -566.22 |
| 24 | 10.432 | -538.18, -566.59 |
| 25 | 10.428 | -538.40, -566.75 |
| 26 | 10.424 | -538.50, -566.87 |
| 27 | 10.405 | -538.99, -567.31 |
| 28 | 10.393 | -539.52, -567.66 |
| 29 | 10.373 | -540.13, -567.95 |
| 30 | 10.378 | -540.55, -568.21 |

16 ³¹P-NMR Messungen

Alle ³¹P-NMR Messungen wurden bei einem pH-Wert von 9.5 durchgeführt. Dazu wurde CHES **55** als Puffer zugesetzt. Als Hintergrundelektrolyt wurde Natriumnitrat verwendet, so dass die Ionenstärke als konstant angenommen werden kann. Für alle Messungen wurde zunächst eine Puffer-Natriumnitrat-Stammlösung angesetzt.

Dazu wurden in einem 50 mL Messkolben 1.04 g CHES **55** und 637 mg Natriumnitrat unter N₂-Atm. mit 5.00 mL Deuteriumoxid und 2.50 mL einer 1 N Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Anschließend wurde mit dest. Wasser auf 50.0 mL aufgefüllt. Die Konzentrationen der Stammlösung betragen damit:

$$[\text{CHES}] = 100 \text{ mM}; [\text{NaNO}_3] = 150 \text{ mM}; [\text{NaOH}] = 50 \text{ mM}.$$

16.1 ³¹P-NMR Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17**

Für die Messungen mit dem photoschaltbaren Rezeptor **17** wurde eine Stammlösung des Rezeptors **17** angesetzt. Dazu wurden 297 mg **17** unter N₂-Atm. mit der Puffer-Natriumnitrat-Stammlösung auf 20.0 mL aufgefüllt, so dass die Konzentration 16.0 mM betrug. Die Lösung wurde für 12 h bei 70 °C gelagert und anschließend unter Lichtausschluss auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine Anreicherung des *cis*-Isomers zu vermeiden.

Außerdem wurden 50.0 mM Stammlösungen der jeweiligen Phosphatspezies hergestellt. Dazu wurden unter N₂-Atm. die folgenden Mengen der jeweiligen Phosphatspezies mit der Puffer-Natriumnitrat-Stammlösung auf 10.0 mL aufgefüllt:

Natriummonophosphat-dodecahydrat (**7**): 190 mg

Natriumdiphosphat-decahydrat (**8**): 223 mg

Natriumtriphosphat (**18**): 184 mg

Natriumtrimetaphosphat (**19**): 153 mg

Natriumtetrametaphosphat-decahydrat (**20**): 294 mg

Für jeden Titrationspunkt wurden jeweils in einem NMR-Rohr die in Tab. 16.1 angegebenen Mengen der einzelnen Stammlösungen gemischt. Dabei wurden die Proben unter Lichtausschluss befüllt und gelagert. Direkt im Anschluss wurden ⁵¹V-NMR sowie ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Die pH-Werte wurden nach den NMR Messungen bestimmt. Diese pH-Werte sowie die gemessenen ⁵¹V-NMR Verschiebungen sind in Tab. 16.2 bis Tab. 16.6 angegeben.

Tab. 16.1: Konzentrationen und eingesetzte Volumina für die ³¹P-NMR Titrationsen.

| Exp. Nr. | mM 7, 8, 18, 19 bzw. 20 | μL 7, 8, 18, 19 bzw. 20 | eq. 17 | mM 17 | μL 17 | μL CHES- NaNO ₃ - Stammlsg. |
|----------|--|--|---------------|--------------|--------------|--|
| 1 | 3.0 | 36 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 564.0 |
| 2 | 3.0 | 36 | 0.2 | 0.6 | 22.5 | 541.5 |
| 3 | 3.0 | 36 | 0.4 | 1.2 | 45.0 | 519.0 |
| 4 | 3.0 | 36 | 0.6 | 1.8 | 67.5 | 496.5 |
| 5 | 3.0 | 36 | 0.8 | 2.4 | 90.0 | 474.0 |
| 6 | 3.0 | 36 | 1.0 | 3.0 | 112.5 | 451.5 |
| 7 | 3.0 | 36 | 1.2 | 3.6 | 135.0 | 429.0 |
| 8 | 3.0 | 36 | 1.4 | 4.2 | 157.5 | 406.5 |
| 9 | 3.0 | 36 | 1.6 | 4.8 | 180.0 | 384.0 |
| 10 | 3.0 | 36 | 1.8 | 5.4 | 202.5 | 361.5 |
| 11 | 3.0 | 36 | 2.0 | 6.0 | 225.0 | 339.0 |
| 12 | 3.0 | 36 | 2.5 | 7.5 | 281.25 | 282.75 |
| 13 | 3.0 | 36 | 3.0 | 9.0 | 337.5 | 226.5 |
| 14 | 3.0 | 36 | 3.5 | 10.5 | 393.75 | 170.25 |
| 15 | 3.0 | 36 | 4.0 | 12.0 | 450.0 | 114.0 |
| 16 | 3.0 | 36 | 4.5 | 13.5 | 506.25 | 57.75 |
| 17 | 3.0 | 36 | 5.0 | 15.0 | 562.5 | 1.50 |

16.1.1 ³¹P-NMR Messungen mit Monophosphat (7)Tab. 16.2: Gemessene pH-Werte und chemische ³¹P-NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ³¹ P-NMR δ [ppm] |
|----------|---------|------------------------------------|
| 1 | 9.418 | 2.59 |
| 2 | 9.410 | 2.64, 6.57 |
| 3 | 9.405 | 2.73, 6.48 |
| 4 | 9.378 | 2.90, 6.45 |
| 5 | 9.237 | 3.02, 6.51 |
| 6 | 9.354 | 2.95 - 4.26, 6.51 |
| 7 | 9.186 | 6.49 |
| 8 | 9.260 | 6.38 |
| 9 | 9.238 | 6.41 |
| 10 | 9.214 | 6.40 |
| 11 | 9.210 | 6.43 |
| 12 | 9.169 | 6.52 |
| 13 | 9.117 | 6.55 |
| 14 | 9.076 | 6.57 |
| 15 | 9.011 | 6.61 |
| 16 | 8.985 | 6.71 |
| 17 | 8.903 | 6.74 |

16.1.2 ^{31}P -NMR Messungen mit Diphosphat (8)Tab. 16.3: Gemessene pH-Werte und chemische ^{31}P -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{31}P -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.189 | -6.11 |
| 2 | 9.167 | -6.18 |
| 3 | 9.143 | -6.18 |
| 4 | 9.098 | -6.22 |
| 5 | 9.054 | -6.31 |
| 6 | 9.082 | -6.34 |
| 7 | 9.208 | -6.36 |
| 8 | 9.181 | -6.37 |
| 9 | 9.163 | -6.36 |
| 10 | 9.137 | -6.33 |
| 11 | 9.114 | -6.29 |
| 12 | 9.174 | -6.08 |
| 13 | 9.105 | -6.04 |
| 14 | a) | -6.08 |
| 15 | 8.875 | -6.03 |
| 16 | 8.999 | -5.99 |
| 17 | 9.949 | -6.00 |

a) Auf Grund von Kristallbildung wurde dieses Exp. als Probe zur möglichen Einkristallstrukturanalyse verwendet.

16.1.3 ^{31}P -NMR Messungen mit Triphosphat (18)Tab. 16.4: Gemessene pH-Werte und chemische ^{31}P -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{31}P -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.321 | 2.59, -5.41(d), -6.13, -19.99 (t) |
| 2 | 9.303 | -5.46(d), -6.23, -20.06 (t) |
| 3 | 9.296 | -5.52, -6.30, -20.12 |
| 4 | 9.281 | -5.68, -5.75, -6.34, -20.42 |
| 5 | 9.272 | -5.86, -6.34, -20.64 |
| 6 | 9.324 | -5.68, -6.33, -20.37 |
| 7 | 9.272 | -5.86, -6.34, -20.57 |
| 8 | 9.289 | -5.82, -5.89, -6.33, -20.55 |
| 9 | 9.282 | -5.96, -6.06, -6.33, -20.69 |
| 10 | 9.268 | n.b. |
| 11 | 9.255 | n.b. |
| 12 | 9.209 | n.b. |
| 13 | 9.163 | n.b. |
| 14 | 9.108 | n.b. |
| 15 | 9.106 | n.b. |
| 16 | 9.046 | n.b. |
| 17 | 9.002 | n.b. |

16.1.4 ^{31}P -NMR Messungen mit Trimetaphosphat (19)**Tab. 16.5:** Gemessene pH-Werte und chemische ^{31}P -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{31}P -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.352 | -21.44 |
| 2 | 9.312 | -21.44 |
| 3 | 9.318 | -21.45 |
| 4 | 9.307 | -21.45 |
| 5 | 9.285 | -21.45 |
| 6 | 9.273 | -21.45 |
| 7 | 9.254 | -21.45 |
| 8 | 9.236 | -21.45 |
| 9 | 9.203 | -21.45 |
| 10 | 9.189 | -21.45 |
| 11 | 9.178 | -21.45 |
| 12 | 9.134 | -21.45 |
| 13 | 9.086 | -21.45, -6.24 |
| 14 | 9.056 | -21.45, -6.22 |
| 15 | 9.020 | -21.46, -6.21 |
| 16 | 9.946 | -21.46, -6.19 |
| 17 | 8.910 | -21.47, -6.15 |

16.1.5 ³¹P-NMR Messungen mit Tetrametaphosphat (20)Tab. 16.6: Gemessene pH-Werte und chemische ³¹P-NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ³¹ P-NMR δ [ppm] |
|----------|---------|------------------------------------|
| 1 | 9.189 | -23.67 |
| 2 | 9.167 | -23.68 |
| 3 | 9.143 | -23.68 |
| 4 | 9.098 | -23.69 |
| 5 | 9.054 | -23.69 |
| 6 | 9.082 | -23.70 |
| 7 | 9.208 | -23.70 |
| 8 | 9.181 | -23.70 |
| 9 | 9.163 | -23.71 |
| 10 | 9.137 | -23.72 |
| 11 | 9.114 | -23.73 |
| 12 | 9.100 | -23.76 |
| 13 | 9.055 | -23.79 |
| 14 | 8.962 | -23.83, -21.95, -7.51 |
| 15 | 8.833 | -23.91, -22.00, -7.57 |
| 16 | 8.916 | -23.85, -21.99, -7.54 |
| 17 | n. b. | -23.86, -22.06, -7.55 |

16.1.6 ³¹P-NMR Messungen mit Tetrametaphosphat (20) bei geringerer Konzentration

Die ³¹P-NMR Messung mit einer Konzentration des Tetrametaphosphats (20) wurden wie in Kap. 16.1 beschrieben durchgeführt. Für die Tetrametaphosphat-Stammlösung wurde hier eine Konzentration von 20.0 mM gewählt. Dazu wurden unter N₂-Atm. 118 mg Natriumtetrametaphosphat-decahydrat (20) in 10.0 mL der Puffer-Natriumnitrat-Stammlösung gelöst. Die eingesetzten Volumina sind der Tab. 16.7 zu entnehmen.

Tab. 16.7: Konzentrationen und eingesetzte Volumina für die ^{31}P -NMR Titration.

| Exp. Nr. | $[\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}]$ in mM | $\mu\text{L P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ Stammlsg. | eq. 17 | mM 17 | $\mu\text{L 17}$ | $\mu\text{L CHES-}$ NaNO_3 - Stammlsg. |
|----------|---|--|---------------|--------------|------------------|---|
| 1 | 0.5 | 15 | 0.0 | 0.00 | 0.00 | 585 |
| 2 | 0.5 | 15 | 0.2 | 0.10 | 6.00 | 579 |
| 3 | 0.5 | 15 | 0.4 | 0.20 | 12.0 | 573 |
| 4 | 0.5 | 15 | 0.6 | 0.30 | 18.0 | 567 |
| 5 | 0.5 | 15 | 0.8 | 0.40 | 24.0 | 561 |
| 6 | 0.5 | 15 | 1.0 | 0.50 | 30.0 | 555 |
| 7 | 0.5 | 15 | 1.2 | 0.60 | 36.0 | 549 |
| 8 | 0.5 | 15 | 1.4 | 0.70 | 42.0 | 543 |
| 9 | 0.5 | 15 | 1.6 | 0.80 | 48.0 | 537 |
| 10 | 0.5 | 15 | 1.8 | 0.90 | 54.0 | 531 |
| 11 | 0.5 | 15 | 2.0 | 1.00 | 60.0 | 525 |
| 12 | 0.5 | 15 | 2.5 | 1.25 | 75.0 | 510 |
| 13 | 0.5 | 15 | 3.0 | 1.50 | 90.0 | 495 |
| 14 | 0.5 | 15 | 3.5 | 1.75 | 105 | 480 |
| 15 | 0.5 | 15 | 4.0 | 2.00 | 120 | 465 |
| 16 | 0.5 | 15 | 4.5 | 2.25 | 135 | 450 |
| 17 | 0.5 | 15 | 5.0 | 2.50 | 150 | 435 |

Tab. 16.8: Gemessene pH-Werte und chemische ³¹P-NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ³¹ P-NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-----------------------------|
| 1 | 9.307 | -23.67 |
| 2 | 9.376 | -23.68 |
| 3 | 9.382 | -23.68 |
| 4 | 9.379 | -23.68 |
| 5 | 9.278 | -23.68 |
| 6 | 9.120 | -23.68 |
| 7 | 9.302 | -23.69 |
| 8 | 9.344 | -23.68 |
| 9 | 9.000 | -23.69 |
| 10 | 9.371 | -23.69 |
| 11 | 9.364 | -23.69 |
| 12 | 9.360 | -23.69 |
| 13 | 9.348 | -23.70 |
| 14 | 9.170 | -23.70 |
| 15 | 9.322 | -23.70 |
| 16 | 9.310 | -23.70 |
| 17 | 9.293 | -23.70 |

16.2 ³¹P-NMR Messungen mit Zink-Benzylcyclen (**21**)

Für die Messungen mit Zink-Benzylcyclen (**21**) wurde eine Stammlösung des Rezeptors **21** angesetzt. Dazu wurden 45.2 mg **21** unter N₂-Atm. mit der Puffer-Natriumnitrat-Stammlösung auf 20.0 mL aufgefüllt, so dass die Konzentration 10.0 mM betrug.

Die Konzentrationen der jeweiligen Phosphat-Stammlösungen betragen 50.0 mM. Es wurden unter N₂-Atm. die folgenden Mengen der jeweiligen Phosphatspezies unter N₂-Atm. mit der Puffer-Natriumnitrat-Stammlösung auf 10.0 mL aufgefüllt:

Natriummonophosphat-dodecahydrat (**7**): 190 mg

Natriumdiphosphat-decahydrat (**8**): 223 mg

Natriumtriphosphat (**18**): 184 mg

Natriumtrimetaphosphat (**19**): 153 mg

Natriumtetrametaphosphat-decahydrat (**20**): 294 mg

Für jeden Titrationspunkt wurden jeweils in einem NMR-Rohr die in Tab. 16.9 angegebenen Mengen der einzelnen Stammlösungen gemischt. Direkt im Anschluss wurden ⁵¹V-NMR sowie ¹H-NMR Spektren aufgenommen. Nach den NMR Messungen wurden die pH-Werte bestimmt. Diese pH-Werte sowie die gemessenen ⁵¹V-NMR Verschiebungen sind in Tab. 16.10 bis Tab. 16.14 angegeben.

Tab. 16.9: Konzentrationen und eingesetzte Volumina für die ³¹P-NMR Titrationen.

| Exp. Nr. | mM 7, 8, 18, 19 bzw. 20 | μL 7, 8, 18, 19 bzw. 20 | eq. 21 | mM 21 | μL 21- Stammls g. | μL CHES- NaNO ₃ - Stammlsg. |
|----------|--|--|---------------|--------------|--------------------------------|--|
| 1 | 3.0 | 36 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 564 |
| 2 | 3.0 | 36 | 0.2 | 0.6 | 36 | 528 |
| 3 | 3.0 | 36 | 0.4 | 1.2 | 72 | 492 |
| 4 | 3.0 | 36 | 0.6 | 1.8 | 108 | 456 |
| 5 | 3.0 | 36 | 0.8 | 2.4 | 144 | 420 |
| 6 | 3.0 | 36 | 1.0 | 3.0 | 180 | 384 |
| 7 | 3.0 | 36 | 1.2 | 3.6 | 216 | 348 |
| 8 | 3.0 | 36 | 1.4 | 4.2 | 252 | 312 |
| 9 | 3.0 | 36 | 1.6 | 4.8 | 288 | 276 |
| 10 | 3.0 | 36 | 1.8 | 5.4 | 324 | 240 |
| 11 | 3.0 | 36 | 2.0 | 6.0 | 360 | 204 |
| 12 | 3.0 | 36 | 2.5 | 7.5 | 450 | 114 |
| 13 | 3.0 | 36 | 3.0 | 9.0 | 540 | 24.0 |

16.2.1 ^{31}P -NMR Messungen mit Monophosphat (7)Tab. 16.10: Gemessene pH-Werte und chemische ^{31}P -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{31}P -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.512 | 2.58 |
| 2 | 9.488 | 2.65 |
| 3 | 9.485 | 2.73 |
| 4 | 9.253 | 2.82 |
| 5 | 9.467 | 2.87, 3.09 |
| 6 | 9.454 | 2.97 |
| 7 | 9.474 | 3.08 |
| 8 | 9.441 | 3.15 |
| 9 | 9.392 | 3.23 |
| 10 | 9.408 | 3.25 |
| 11 | 9.392 | 3.33 |
| 12 | 9.347 | 3.61 |
| 13 | 9.328 | 3.81 |

16.2.2 ^{31}P -NMR Messungen mit Diphosphat (8)Tab. 16.11: Gemessene pH-Werte und chemische ^{31}P -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{31}P -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.331 | -6.15 |
| 2 | 9.335 | -6.17 |
| 3 | 9.361 | -6.19, -6.23 |
| 4 | 9.375 | -6.13, -6.21 |
| 5 | 8.514 | -6.18, -6.26 |
| 6 | 9.372 | -6.22 |
| 7 | 9.328 | -6.18, -6.30 |
| 8 | 9.329 | -6.28 |
| 9 | 9.331 | -6.28 |
| 10 | 9.339 | -6.18, -6.20 |
| 11 | 9.291 | -6.09 |
| 12 | 9.305 | -6.19 |
| 13 | 9.248 | -6.32 |

16.2.3 ³¹P-NMR Messungen mit Triphosphat (18)Tab. 16.12: Gemessene pH-Werte und chemische ³¹P-NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ³¹ P-NMR δ [ppm] |
|----------|---------|------------------------------------|
| 1 | 9.406 | 2.58, -5.41 (d), -6.12, -20.00 (t) |
| 2 | 9.333 | 2.64, -5.43 (d), -6.13, -20.03 (t) |
| 3 | 9.414 | -5.44 (d), -6.12, -20.03 (t) |
| 4 | 9.414 | -5.44 (d), -6.12, -20.03 (t) |
| 5 | 9.111 | -5.55 (d), -6.18, -20.18 (t) |
| 6 | 9.400 | -5.48 (d), -6.11, -20.07 (t) |
| 7 | 9.373 | -5.52, -5.60, -6.15, -20.24 |
| 8 | 9.412 | -5.52, -5.61, -6.14, -20.24 |
| 9 | 9.439 | -5.60, -5.60, -6.19, -20.37 |
| 10 | 9.411 | -5.61, -5.70, -6.18, -20.38 |
| 11 | 9.431 | -5.62, -5.71, -6.16, -20.37 |
| 12 | 9.426 | -5.85 (d), -6.23, -20.51 |
| 13 | 9.468 | -5.76 (d), -19.92 |

16.2.4 ^{31}P -NMR Messungen mit Trimetaphosphat (19)Tab. 16.13: Gemessene pH-Werte und chemische ^{31}P -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{31}P -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.324 | - 21.44 |
| 2 | 9.339 | -21.45 |
| 3 | 9.348 | -21.45 |
| 4 | 9.344 | -21.45 |
| 5 | 9.347 | -21.45 |
| 6 | 9.319 | -21.45 |
| 7 | 9.349 | -21.45 |
| 8 | 9.354 | -21.45 |
| 9 | 9.348 | -21.46 |
| 10 | 9.342 | -21.47 |
| 11 | 9.273 | -21.46 |
| 12 | 9.342 | -21.48 |
| 13 | 9.332 | -21.49 |

16.2.5 ^{31}P -NMR Messungen mit Tetrametaphosphat (20)Tab. 16.14: Gemessene pH-Werte und chemische ^{31}P -NMR Verschiebungen.

| Exp. Nr. | pH-Wert | ^{31}P -NMR δ [ppm] |
|----------|---------|-------------------------------------|
| 1 | 9.412 | -23.67 |
| 2 | 9.239 | -23.67 |
| 3 | 9.379 | -23.67 |
| 4 | 9.371 | -23.68 |
| 5 | 9.352 | -23.68 |
| 6 | 9.341 | -23.68 |
| 7 | 9.327 | -23.68 |
| 8 | 9.293 | -23.68 |
| 9 | 9.278 | -23.69 |
| 10 | 9.281 | -23.69 |
| 11 | 9.265 | -23.69 |
| 12 | 9.228 | -23.70 |
| 13 | 9.191 | -23.72 |

17 Durchführung weiterer Messungen

17.1 ESI Messungen

Für die ESI Messungen wurden wässrige Rezeptor- **17**, Zink-Benzylcyclen- (**21**), Vanadat-, Monophosphat- (**7**) und Diphosphatlösungen (**8**) mit einer jeweiligen Konzentration von 10.0 mM hergestellt. Im Anschluss wurden jeweils 1.50 mM Lösungen durch Verdünnen mit dest. Wasser hergestellt und der pH-Wert durch Zugabe von 1 N Natronlauge auf ungefähr 9.5 eingestellt. Außerdem wurden Mischungen mit einer jeweiligen Rezeptorkonzentration von 3.00 mM und einer Konzentration des Vanadats bzw. Phosphats von 1.50 mM hergestellt. Auch bei diesen Lösungen wurde der pH-Wert durch Zugabe von 1 N Natronlauge auf ungefähr 9.5 eingestellt.

17.2 ⁵¹V- EXSY-NMR Messungen

Zunächst wurden die folgenden wässrigen Stammlösungen hergestellt:

Natriumorthovanadat: 50.0 mM

Zink-Benzylcyclen (**21**): 10.0 mM

HEPES **53**: 500 mM mit 250 mM NaOH, pH 7.5

EPPS **54**: 500 mM mit 250 mM NaOH, pH 8.5

CHES **55**: 500 mM mit 250 mM NaOH, pH 9.5

Tab. 17.1: Verwendete Konzentrationen für ⁵¹V-EXSY-NMR Messungen.

| mM Na ₃ VO ₄ | mM Puffer | mM 21 |
|------------------------------------|-----------|-------|
| 1.50 | 100 | 0.00 |
| 1.50 | 100 | 0.75 |
| 1.50 | 100 | 1.50 |
| 1.50 | 100 | 3.00 |
| 1.50 | 100 | 6.00 |

Mit Hilfe dieser Stammlösungen wurden für jeden pH-Wert Lösungen mit den in Tab. 17.1 angegebenen Zusammensetzungen hergestellt. Es wurden jeweils 2.00 mL Lösung mit einem Deuteriumoxidanteil von 5 % angesetzt. Im Anschluss wurden jeweils 600 μ L der Lösung in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Für jede Mischung wurden Messungen mit den Mischzeiten $t_m = 0.001$ s, 0.002 s, 0.004 s, 0.0005 s, 0.000005 s durchgeführt.

17.3 ITC Messungen

Für die ITC Messungen wurden zunächst Pufferlösungen hergestellt, indem die adäquate Menge des Puffers CHES **55** bzw. HEPES **53** mit dem richtigen Volumen 1 N Natriumhydroxidlösung versetzt wurde und mit dest. Wasser aufgefüllt wurde. Die Konzentration des Natriumhydroxids war jeweils halb so groß wie die des Puffers.

Für die Lösungen des photoschaltbaren Rezeptors **17**, des Zink-Benzylcyclens (**21**), des Monophosphats (**7**), des Diphosphats (**8**) und des Tetrametaphosphats (**20**) wurde die jeweilige Substanz in einem Messkolben mit der Pufferlösung aufgefüllt. Die Lösungen wurden vor Benutzung für 20 Minuten in einem Ultraschallbad entgast. Die Parameter für die ITC Messungen waren:

Zelltemperatur: 25 °C

Referenzpower: 10 μ cal/s

Rührgeschwindigkeit: 300

17.4 Bestimmungen der Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung von *cis*-17

17.4.1 Bestimmung der Halbwertszeiten bei unterschiedlichen pH-Werten in Anwesenheit von Puffer

Es wurden zunächst Pufferstammlösungen mit jeweils 100 mM Puffer und 50.0 mM Natriumhydroxid angesetzt. Dazu wurden die folgenden Puffer und Natriumhydroxid mit D₂O: H₂O = 1:9 auf 50.0 mL aufgefüllt.

Tab. 17.2: Eingewogene Mengen und daraus resultierende Konzentrationen der Pufferstammlösungen.

| pH | Puffer | g Puffer | mM Puffer | g NaOH | mM NaOH |
|------|-----------------|----------|-----------|--------|---------|
| 7.5 | HEPES 53 | 1.192 | 100.0 | 0.100 | 50.2 |
| 8.5 | EPPS 54 | 1.272 | 100.8 | 0.105 | 52.5 |
| 9.5 | CHES 55 | 1.041 | 100.4 | 0.101 | 50.5 |
| 10.0 | CAPS 56 | 1.107 | 100.0 | 0.100 | 50.0 |

Anschließend wurden vier Rezeptor-Stammlösungen **17** mit den in Tab. 17.3 angegebenen Konzentrationen hergeteilt. Dabei wurde die entsprechende Menge **17** mit der jeweiligen Pufferstammlösung auf 5.00 mL aufgefüllt. Anschließend wurde für jeden pH-Wert ein NMR-Röhrchen mit Rezeptor- und Pufferstammlösung (s. Tab. 17.3) gefüllt, so dass die Konzentration von **17** 5.00 mM betrug. Jedes NMR-Rohr wurde für 1 h mit 365 nm belichtet. Anschließend wurde sofort ein ^1H -NMR aufgenommen. Im Anschluss wurden die Proben unter Lichtausschluss bei 25°C temperiert und über mehrere Wochen täglich ^1H -NMR-Spektren aufgenommen.

Tab. 17.3: Eingewogene Mengen **17**, Konzentrationen der Stammlösungen von **17**, sowie in NMR-Röhrchen gefüllte Mengen der Stammlösungen.

| pH | mg 17 | mM 17 | μL 17 -Stammlsg | μL Puffer-Stammlsg. |
|------|--------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 7.5 | 28.0 | 6.03 | 497.5 | 102.5 |
| 8.5 | 28.9 | 6.23 | 481.5 | 118.5 |
| 9.5 | 25.3 | 5.45 | 550.5 | 49.5 |
| 10.5 | 31.1 | 6.70 | 447.8 | 152.2 |

17.4.2 Bestimmung der Halbwertszeiten in Ab- bzw. Anwesenheit von Vanadat bei pH 9.5

Zur Herstellung der Rezeptor-Stammlösung wurden 35.5 mg Rezeptor **17** mit $D_2O: H_2O = 1:9$ auf 5.00 mL aufgefüllt. Damit betrug die Konzentration 10.4 mM.

Für die Vanadat-Stammlösung wurden 9.30 mg Natriumorthovanadat in 5 mL $D_2O: H_2O = 1:9$ gelöst, woraus eine Konzentration von 10.1 mM resultiert.

Für die Probe ohne Vanadat wurden 959.7 μ L Rezeptor-Stammlösung und 1000 μ L $D_2O: H_2O = 1:9$ gemischt und mit 16.0 μ L einer 0.99 N Natronlauge der pH-Wert auf ~ 9.5 eingestellt. Anschließend wurden weitere 22.0 μ L $D_2O: H_2O = 1:9$ zugegeben, so dass die Konzentration des Rezeptors **17** 5.00 mM betrug. Der pH-Wert betrug 9.706.

Für die Probe mit Vanadat wurden 959.7 μ L Rezeptor-Stammlösung und 989.1 μ L Vanadat-Stammlösung gemischt und der pH-Wert mit 3 μ L einer 0.99 N Natronlauge eingestellt. Anschließend wurden 49.0 μ L $D_2O: H_2O = 1:9$ zugegeben. Die Konzentrationen von **17** und Vanadium betragen somit jeweils 5.00 mM. Der pH-Wert lag bei 9.506.

Jeweils 600 μ L der angesetzten Mischungen wurden in ein NMR-Rohr gefüllt und für 0.5 h mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Anschließend wurde sofort ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Es wurden über mehrere Wochen täglich 1H -NMR-Spektren aufgenommen. Zwischendurch wurden die Proben unter Lichtausschluss bei 25 °C temperiert.

18 Anhang

18.1 Röntgenstrukturanalyse

18.1.1 Photoschaltbarer Rezeptor 17 in Gegenwart von Diphosphat (8)

General

Origin
 Code agm314
 Database dates
 Common name Herges-AG-M31-4
 Systematic name
 Structural formula
 Analytical formula

Bibliographic data

Author(s) Englert, Ulli
 Publication title
 Citation ?,?,?-? (1026)
 Mineral name
 Compound source
 Structure type
 Creation method SHELXL-97
 Comments

Phase data

Formula sum C60 H182 N24 O60 P2 Zn4
 Formula weight 2523.72 g/mol
 Crystal system monoclinic
 Space-group P 1 21/c 1 (14)
 Cell parameters a=20.312(3) Å b=18.687(3) Å c=30.700(4) Å $\beta=105.73(0)^\circ$
 Cell ratio a/b=1.0870 b/c=0.6087 c/a=1.5114
 Cell volume 11216.25(1605) Å³
 Z 4
 Calc. density 1.49443 g/cm³
 Meas. density
 Melting point
 RAll 0.1611
 RObs
 Pearson code mP784
 Formula type NO2P10Q30R51...
 Wyckoff sequence e196

Atomic parameters

| Atom | Ox. | Wyck. | Site | S.O.F. | x/a | y/b | z/c | U [Å ²] |
|------|-----|-------|------|--------|-------------|------------|------------|---------------------|
| Zn1 | | 4e | 1 | | -0.21032(5) | 0.44257(6) | 0.37312(3) | |
| Zn3 | | 4e | 1 | | -0.37664(7) | 0.22273(8) | 0.23028(4) | |
| Zn2 | | 4e | 1 | | -0.08647(6) | 0.28693(7) | 0.24884(4) | |
| Zn4 | | 4e | 1 | | -0.28208(5) | 0.44591(6) | 0.12150(3) | |
| N1 | | 4e | 1 | | 0.0107(4) | 0.2487(4) | 0.2947(2) | |
| N2 | | 4e | 1 | | -0.0199(4) | 0.3327(5) | 0.2155(2) | |
| H2 | | 4e | 1 | | -0.02680 | 0.38190 | 0.21320 | 0.1020 |
| N3 | | 4e | 1 | | -0.1473(4) | 0.2687(4) | 0.1807(3) | |
| H3 | | 4e | 1 | | -0.19030 | 0.28890 | 0.17680 | 0.0920 |
| N4 | | 4e | 1 | | -0.1199(4) | 0.1930(5) | 0.2603(3) | |
| H4 | | 4e | 1 | | -0.13970 | 0.19390 | 0.28440 | 0.1260 |
| C1 | | 4e | 1 | | 0.0565(5) | 0.2498(5) | 0.2660(3) | |
| H1A | | 4e | 1 | | 0.04530 | 0.20960 | 0.24430 | 0.0940 |
| H1B | | 4e | 1 | | 0.10410 | 0.24310 | 0.28490 | 0.0940 |
| C2 | | 4e | 1 | | 0.0519(5) | 0.3172(6) | 0.2411(3) | |
| H2A | | 4e | 1 | | 0.08070 | 0.31420 | 0.21980 | 0.1010 |
| H2B | | 4e | 1 | | 0.06960 | 0.35670 | 0.26250 | 0.1010 |
| C3 | | 4e | 1 | | -0.0367(5) | 0.2998(7) | 0.1687(3) | |
| H3A | | 4e | 1 | | -0.01420 | 0.32670 | 0.14890 | 0.1200 |
| H3B | | 4e | 1 | | -0.02140 | 0.24940 | 0.17030 | 0.1200 |
| C4 | | 4e | 1 | | -0.1125(5) | 0.3043(7) | 0.1510(3) | |
| H4A | | 4e | 1 | | -0.12630 | 0.35530 | 0.14780 | 0.1170 |
| H4B | | 4e | 1 | | -0.12670 | 0.28210 | 0.12070 | 0.1170 |

| | | | | | | |
|------|----|---|------------|------------|-----------|--------|
| C5 | 4e | 1 | -0.1536(6) | 0.1921(5) | 0.1767(3) | |
| H5A | 4e | 1 | -0.11040 | 0.17130 | 0.17320 | 0.1150 |
| H5B | 4e | 1 | -0.19070 | 0.17960 | 0.14940 | 0.1150 |
| C6 | 4e | 1 | -0.1689(6) | 0.1620(7) | 0.2172(4) | |
| H6A | 4e | 1 | -0.16420 | 0.10930 | 0.21720 | 0.1460 |
| H6B | 4e | 1 | -0.21670 | 0.17350 | 0.21670 | 0.1460 |
| C7 | 4e | 1 | -0.0585(5) | 0.1396(5) | 0.2691(4) | |
| H7A | 4e | 1 | -0.07130 | 0.09210 | 0.27850 | 0.1080 |
| H7B | 4e | 1 | -0.04210 | 0.13390 | 0.24170 | 0.1080 |
| C8 | 4e | 1 | -0.0037(5) | 0.1759(5) | 0.3077(3) | |
| H8A | 4e | 1 | -0.02000 | 0.17790 | 0.33520 | 0.0960 |
| H8B | 4e | 1 | 0.03890 | 0.14720 | 0.31470 | 0.0960 |
| C9 | 4e | 1 | 0.0324(4) | 0.2954(5) | 0.3347(3) | |
| H9A | 4e | 1 | -0.00190 | 0.29150 | 0.35210 | 0.0800 |
| H9B | 4e | 1 | 0.03170 | 0.34550 | 0.32410 | 0.0800 |
| C10 | 4e | 1 | 0.1027(4) | 0.2807(5) | 0.3668(3) | |
| C11 | 4e | 1 | 0.1101(5) | 0.2306(5) | 0.4010(3) | |
| H11 | 4e | 1 | 0.07100 | 0.20600 | 0.40460 | 0.0810 |
| C12 | 4e | 1 | 0.1755(5) | 0.2155(5) | 0.4308(3) | |
| H12 | 4e | 1 | 0.18030 | 0.18310 | 0.45520 | 0.0810 |
| C13 | 4e | 1 | 0.2310(5) | 0.2490(5) | 0.4232(3) | |
| C14 | 4e | 1 | 0.2240(5) | 0.2971(5) | 0.3896(3) | |
| H14 | 4e | 1 | 0.26320 | 0.32030 | 0.38510 | 0.0850 |
| C15 | 4e | 1 | 0.1594(5) | 0.3131(5) | 0.3616(3) | |
| H15 | 4e | 1 | 0.15520 | 0.34770 | 0.33830 | 0.0880 |
| N5 | 4e | 1 | 0.3002(4) | 0.2357(5) | 0.4506(3) | |
| N6 | 4e | 1 | 0.3057(4) | 0.1804(5) | 0.4732(3) | |
| N7 | 4e | 1 | 0.6173(3) | 0.0680(4) | 0.5695(2) | |
| N8 | 4e | 1 | 0.6687(3) | -0.0318(4) | 0.6379(2) | |
| H8 | 4e | 1 | 0.66990 | -0.02780 | 0.66830 | 0.0720 |
| N9 | 4e | 1 | 0.8025(4) | -0.0188(4) | 0.6353(2) | |
| H9 | 4e | 1 | 0.83960 | 0.00120 | 0.65650 | 0.0720 |
| N10 | 4e | 1 | 0.7548(4) | 0.0792(5) | 0.5652(2) | |
| H10 | 4e | 1 | 0.76240 | 0.12820 | 0.56450 | 0.0830 |
| C16 | 4e | 1 | 0.5867(4) | -0.0029(4) | 0.5662(3) | |
| H16A | 4e | 1 | 0.60800 | -0.03410 | 0.54770 | 0.0650 |
| H16B | 4e | 1 | 0.53730 | 0.00070 | 0.55070 | 0.0650 |
| C17 | 4e | 1 | 0.5958(4) | -0.0356(5) | 0.6113(3) | |
| H17A | 4e | 1 | 0.58090 | -0.08630 | 0.60770 | 0.0630 |
| H17B | 4e | 1 | 0.56700 | -0.01020 | 0.62760 | 0.0630 |
| C18 | 4e | 1 | 0.7071(4) | -0.0989(5) | 0.6323(3) | |
| H18A | 4e | 1 | 0.69140 | -0.13990 | 0.64730 | 0.0680 |
| H18B | 4e | 1 | 0.69960 | -0.11030 | 0.59990 | 0.0680 |
| C19 | 4e | 1 | 0.7808(4) | -0.0841(5) | 0.6539(3) | |
| H19A | 4e | 1 | 0.78840 | -0.07870 | 0.68700 | 0.0680 |
| H19B | 4e | 1 | 0.80860 | -0.12500 | 0.64860 | 0.0680 |
| C20 | 4e | 1 | 0.8198(5) | -0.0301(5) | 0.5927(3) | |
| H20A | 4e | 1 | 0.78550 | -0.06180 | 0.57280 | 0.0790 |
| H20B | 4e | 1 | 0.86520 | -0.05330 | 0.59860 | 0.0790 |
| C21 | 4e | 1 | 0.8210(5) | 0.0399(5) | 0.5704(3) | |
| H21A | 4e | 1 | 0.82870 | 0.03240 | 0.54020 | 0.0850 |
| H21B | 4e | 1 | 0.85930 | 0.06910 | 0.58870 | 0.0850 |
| C22 | 4e | 1 | 0.7013(4) | 0.0580(6) | 0.5241(3) | |
| H22A | 4e | 1 | 0.69800 | 0.00510 | 0.52200 | 0.0800 |
| H22B | 4e | 1 | 0.71270 | 0.07620 | 0.49680 | 0.0800 |
| C23 | 4e | 1 | 0.6338(4) | 0.0896(5) | 0.5274(3) | |
| H23A | 4e | 1 | 0.63630 | 0.14240 | 0.52630 | 0.0670 |
| H23B | 4e | 1 | 0.59670 | 0.07370 | 0.50110 | 0.0670 |
| C24 | 4e | 1 | 0.5768(4) | 0.1227(5) | 0.5856(3) | |
| H24A | 4e | 1 | 0.60280 | 0.16820 | 0.59030 | 0.0620 |
| H24B | 4e | 1 | 0.57150 | 0.10740 | 0.61540 | 0.0620 |
| C25 | 4e | 1 | 0.5056(4) | 0.1368(5) | 0.5537(3) | |
| C26 | 4e | 1 | 0.4495(4) | 0.1031(5) | 0.5618(3) | |
| H26 | 4e | 1 | 0.45470 | 0.07000 | 0.58600 | 0.0620 |
| C27 | 4e | 1 | 0.3843(4) | 0.1192(5) | 0.5331(3) | |
| H27 | 4e | 1 | 0.34460 | 0.09650 | 0.53730 | 0.0660 |
| C28 | 4e | 1 | 0.3790(5) | 0.1680(5) | 0.4992(3) | |

| | | | | | | |
|------|----|---|------------|------------|-----------|--------|
| C29 | 4e | 1 | 0.4330(5) | 0.1993(6) | 0.4911(3) | |
| H29 | 4e | 1 | 0.42780 | 0.23250 | 0.46700 | 0.0880 |
| C30 | 4e | 1 | 0.4975(5) | 0.1825(5) | 0.5189(3) | |
| H30 | 4e | 1 | 0.53670 | 0.20380 | 0.51310 | 0.0780 |
| N11 | 4e | 1 | -0.1112(4) | 0.4304(4) | 0.4270(2) | |
| N12 | 4e | 1 | -0.2485(4) | 0.3992(4) | 0.4231(3) | |
| H12A | 4e | 1 | -0.24910 | 0.34960 | 0.42030 | 0.0880 |
| N13 | 4e | 1 | -0.2996(4) | 0.5056(4) | 0.3614(2) | |
| H13 | 4e | 1 | -0.33280 | 0.48630 | 0.33720 | 0.0820 |
| N14 | 4e | 1 | -0.1686(4) | 0.5403(4) | 0.3637(2) | |
| H14A | 4e | 1 | -0.16900 | 0.54410 | 0.33340 | 0.0810 |
| C31 | 4e | 1 | -0.1289(5) | 0.4001(6) | 0.4661(3) | |
| H31A | 4e | 1 | -0.09650 | 0.41800 | 0.49410 | 0.0880 |
| H31B | 4e | 1 | -0.12450 | 0.34730 | 0.46560 | 0.0880 |
| C32 | 4e | 1 | -0.1991(4) | 0.4191(7) | 0.4663(3) | |
| H32A | 4e | 1 | -0.20180 | 0.47130 | 0.47110 | 0.0950 |
| H32B | 4e | 1 | -0.21110 | 0.39420 | 0.49150 | 0.0950 |
| C33 | 4e | 1 | -0.3198(5) | 0.4250(6) | 0.4182(4) | |
| H33A | 4e | 1 | -0.35290 | 0.39510 | 0.39600 | 0.1010 |
| H33B | 4e | 1 | -0.33090 | 0.42220 | 0.44760 | 0.1010 |
| C34 | 4e | 1 | -0.3233(5) | 0.5003(5) | 0.4024(3) | |
| H34A | 4e | 1 | -0.37100 | 0.51770 | 0.39590 | 0.0920 |
| H34B | 4e | 1 | -0.29440 | 0.53080 | 0.42650 | 0.0920 |
| C35 | 4e | 1 | -0.2851(5) | 0.5784(5) | 0.3502(3) | |
| H35A | 4e | 1 | -0.31690 | 0.61180 | 0.35910 | 0.0800 |
| H35B | 4e | 1 | -0.29200 | 0.58260 | 0.31710 | 0.0800 |
| C36 | 4e | 1 | -0.2142(5) | 0.5973(5) | 0.3739(3) | |
| H36A | 4e | 1 | -0.20860 | 0.60010 | 0.40690 | 0.0830 |
| H36B | 4e | 1 | -0.20240 | 0.64440 | 0.36330 | 0.0830 |
| C37 | 4e | 1 | -0.0957(5) | 0.5462(6) | 0.3922(3) | |
| H37A | 4e | 1 | -0.06440 | 0.52740 | 0.37520 | 0.0930 |
| H37B | 4e | 1 | -0.08410 | 0.59710 | 0.39940 | 0.0930 |
| C38 | 4e | 1 | -0.0869(5) | 0.5043(5) | 0.4353(3) | |
| H38A | 4e | 1 | -0.03790 | 0.50390 | 0.45220 | 0.0820 |
| H38B | 4e | 1 | -0.11240 | 0.52840 | 0.45440 | 0.0820 |
| C39 | 4e | 1 | -0.0649(4) | 0.3851(5) | 0.4094(3) | |
| H39A | 4e | 1 | -0.06130 | 0.40630 | 0.38060 | 0.0630 |
| H39B | 4e | 1 | -0.08670 | 0.33760 | 0.40220 | 0.0630 |
| C40 | 4e | 1 | 0.0069(4) | 0.3737(5) | 0.4394(3) | |
| C41 | 4e | 1 | 0.0597(4) | 0.4142(5) | 0.4327(3) | |
| H41 | 4e | 1 | 0.05060 | 0.44990 | 0.40980 | 0.0710 |
| C42 | 4e | 1 | 0.1262(4) | 0.4035(5) | 0.4591(3) | |
| H42 | 4e | 1 | 0.16280 | 0.43130 | 0.45430 | 0.0720 |
| C43 | 4e | 1 | 0.1383(5) | 0.3519(5) | 0.4923(3) | |
| C44 | 4e | 1 | 0.0866(5) | 0.3137(6) | 0.5000(3) | |
| H44 | 4e | 1 | 0.09540 | 0.27890 | 0.52340 | 0.0870 |
| C45 | 4e | 1 | 0.0190(5) | 0.3253(6) | 0.4733(3) | |
| H45 | 4e | 1 | -0.01780 | 0.29910 | 0.47910 | 0.0930 |
| N15 | 4e | 1 | 0.2108(4) | 0.3430(5) | 0.5175(2) | |
| N16 | 4e | 1 | 0.2225(4) | 0.2904(5) | 0.5390(3) | |
| N17 | 4e | 1 | 0.5162(4) | 0.2974(5) | 0.6895(3) | |
| N18 | 4e | 1 | 0.5794(4) | 0.2168(4) | 0.7578(3) | |
| H18 | 4e | 1 | 0.59490 | 0.17070 | 0.75480 | 0.1070 |
| N19 | 4e | 1 | 0.6841(6) | 0.2989(7) | 0.7958(4) | |
| H19 | 4e | 1 | 0.73060 | 0.29490 | 0.79810 | 0.1840 |
| N20 | 4e | 1 | 0.6319(6) | 0.3894(5) | 0.7212(4) | |
| H20 | 4e | 1 | 0.64750 | 0.40090 | 0.69630 | 0.1740 |
| C46 | 4e | 1 | 0.4743(6) | 0.2804(8) | 0.7187(4) | |
| H46A | 4e | 1 | 0.42640 | 0.27320 | 0.70070 | 0.1740 |
| H46B | 4e | 1 | 0.47540 | 0.32010 | 0.74020 | 0.1740 |
| C47 | 4e | 1 | 0.5003(6) | 0.2162(8) | 0.7428(5) | |
| H47A | 4e | 1 | 0.48410 | 0.17420 | 0.72310 | 0.1840 |
| H47B | 4e | 1 | 0.48270 | 0.21190 | 0.76980 | 0.1840 |
| C48 | 4e | 1 | 0.5882(8) | 0.2317(10) | 0.8081(5) | |
| H48A | 4e | 1 | 0.56030 | 0.27340 | 0.81220 | 0.2210 |
| H48B | 4e | 1 | 0.57460 | 0.18960 | 0.82320 | 0.2210 |
| C49 | 4e | 1 | 0.6607(7) | 0.2466(8) | 0.8261(4) | |
| H49A | 4e | 1 | 0.68700 | 0.20160 | 0.82820 | 0.1790 |

| | | | | | | |
|------|----|---|--------------|-------------|-------------|--------|
| H49B | 4e | 1 | 0.66940 | 0.26700 | 0.85690 | 0.1790 |
| C50 | 4e | 1 | 0.6649(12) | 0.3707(9) | 0.8047(5) | |
| H50A | 4e | 1 | 0.69150 | 0.38740 | 0.83490 | 0.2550 |
| H50B | 4e | 1 | 0.61550 | 0.37380 | 0.80260 | 0.2550 |
| C51 | 4e | 1 | 0.6824(9) | 0.4134(9) | 0.7674(5) | |
| H51A | 4e | 1 | 0.73030 | 0.40410 | 0.76720 | 0.2180 |
| H51B | 4e | 1 | 0.67730 | 0.46520 | 0.77230 | 0.2180 |
| C52 | 4e | 1 | 0.5609(7) | 0.4165(8) | 0.7175(6) | |
| H52A | 4e | 1 | 0.54890 | 0.40890 | 0.74640 | 0.2010 |
| H52B | 4e | 1 | 0.55780 | 0.46830 | 0.71050 | 0.2010 |
| C53 | 4e | 1 | 0.5137(7) | 0.3754(6) | 0.6804(4) | |
| H53A | 4e | 1 | 0.46640 | 0.39280 | 0.67650 | 0.1790 |
| H53B | 4e | 1 | 0.52590 | 0.38430 | 0.65180 | 0.1790 |
| C54 | 4e | 1 | 0.4988(5) | 0.2543(6) | 0.6484(3) | |
| H54A | 4e | 1 | 0.50590 | 0.20320 | 0.65690 | 0.1000 |
| H54B | 4e | 1 | 0.53070 | 0.26660 | 0.63020 | 0.1000 |
| C55 | 4e | 1 | 0.4264(5) | 0.2641(5) | 0.6193(3) | |
| C56 | 4e | 1 | 0.3738(5) | 0.2215(5) | 0.6256(3) | |
| H56 | 4e | 1 | 0.38320 | 0.18490 | 0.64790 | 0.0860 |
| C57 | 4e | 1 | 0.3060(5) | 0.2327(5) | 0.5987(3) | |
| H57 | 4e | 1 | 0.26910 | 0.20630 | 0.60420 | 0.0800 |
| C58 | 4e | 1 | 0.2947(5) | 0.2823(5) | 0.5647(3) | |
| C59 | 4e | 1 | 0.3457(5) | 0.3205(5) | 0.5564(3) | |
| H59 | 4e | 1 | 0.33700 | 0.35350 | 0.53200 | 0.0760 |
| C60 | 4e | 1 | 0.4130(5) | 0.3109(5) | 0.5849(3) | |
| H60 | 4e | 1 | 0.44940 | 0.33820 | 0.57940 | 0.0760 |
| P1 | 4e | 1 | -0.18982(12) | 0.38874(13) | 0.28115(8) | |
| P2 | 4e | 1 | -0.30461(13) | 0.35058(13) | 0.20008(8) | |
| O1 | 4e | 1 | -0.2052(3) | 0.3745(3) | 0.32488(19) | |
| O2 | 4e | 1 | -0.1219(4) | 0.3607(4) | 0.2807(2) | |
| O3 | 4e | 1 | -0.2460(3) | 0.3414(3) | 0.24766(15) | |
| O4 | 4e | 1 | -0.3312(3) | 0.2720(3) | 0.1904(2) | |
| O5 | 4e | 1 | -0.2698(3) | 0.3689(3) | 0.16490(17) | |
| O6 | 4e | 1 | -0.3531(4) | 0.4025(3) | 0.2064(2) | |
| O7 | 4e | 1 | -0.1991(4) | 0.4674(4) | 0.2653(2) | |
| O8 | 4e | 1 | -0.0602(3) | 0.4796(4) | 0.1882(2) | |
| H8C | 4e | 1 | -0.03470 | 0.49180 | 0.16670 | 0.0990 |
| H8D | 4e | 1 | -0.04710 | 0.51410 | 0.21260 | 0.0990 |

Anisotropic displacement parameters, in Å²

| Atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₂ | U ₁₃ | U ₂₃ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Zn1 | 0.0452(7) | 0.0901(9) | 0.0246(6) | 0.0079(6) | -0.0116(5) | -0.0195(5) |
| Zn3 | 0.0769(10) | 0.0866(11) | 0.0618(9) | -0.0386(8) | -0.0337(7) | 0.0331(7) |
| Zn2 | 0.0648(8) | 0.0811(9) | 0.0405(7) | 0.0357(7) | -0.0233(6) | -0.0306(6) |
| Zn4 | 0.0396(7) | 0.0639(7) | 0.0265(6) | -0.0101(5) | -0.0141(5) | 0.0081(5) |
| N1 | 0.055(5) | 0.067(4) | 0.058(5) | 0.015(4) | -0.011(3) | -0.016(3) |
| N2 | 0.084(6) | 0.113(7) | 0.050(5) | 0.021(5) | 0.005(4) | -0.007(4) |
| N3 | 0.079(6) | 0.084(5) | 0.053(5) | 0.035(5) | -0.006(4) | -0.030(4) |
| N4 | 0.052(5) | 0.171(9) | 0.062(5) | 0.012(5) | -0.038(4) | 0.033(6) |
| C1 | 0.069(7) | 0.086(7) | 0.071(7) | 0.021(5) | 0.005(5) | -0.024(4) |
| C2 | 0.078(6) | 0.110(8) | 0.055(6) | 0.018(7) | 0.003(4) | -0.007(5) |
| C3 | 0.091(6) | 0.138(11) | 0.057(6) | 0.024(7) | -0.003(5) | -0.021(7) |
| C4 | 0.097(7) | 0.129(9) | 0.051(7) | 0.024(7) | -0.005(5) | -0.019(6) |
| C5 | 0.097(9) | 0.090(6) | 0.067(5) | 0.026(6) | -0.037(6) | -0.037(6) |
| C6 | 0.095(9) | 0.118(9) | 0.115(8) | -0.014(8) | -0.034(7) | 0.000(7) |
| C7 | 0.095(8) | 0.074(7) | 0.076(8) | -0.005(5) | -0.019(6) | -0.014(6) |
| C8 | 0.061(6) | 0.081(5) | 0.073(7) | 0.007(5) | -0.026(5) | -0.007(5) |
| C9 | 0.056(5) | 0.076(6) | 0.054(5) | 0.028(5) | -0.010(4) | -0.019(4) |
| C10 | 0.052(4) | 0.058(6) | 0.043(5) | 0.023(4) | -0.006(4) | -0.024(3) |
| C11 | 0.065(5) | 0.071(7) | 0.052(6) | 0.012(5) | -0.006(4) | -0.016(4) |
| C12 | 0.074(5) | 0.082(7) | 0.033(5) | 0.013(5) | -0.009(4) | -0.016(4) |
| C13 | 0.062(4) | 0.081(7) | 0.041(6) | 0.021(5) | -0.008(4) | -0.023(4) |
| C14 | 0.059(5) | 0.072(7) | 0.064(7) | 0.007(5) | -0.013(4) | -0.012(4) |
| C15 | 0.059(5) | 0.082(8) | 0.065(7) | 0.015(5) | -0.007(5) | -0.004(5) |
| N5 | 0.070(4) | 0.089(6) | 0.049(5) | 0.029(5) | -0.017(4) | -0.019(4) |
| N6 | 0.064(4) | 0.081(6) | 0.056(5) | 0.020(4) | -0.012(4) | -0.019(4) |

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| N7 | 0.050(4) | 0.061(4) | 0.032(4) | 0.010(3) | -0.008(3) | -0.004(3) |
| N8 | 0.054(4) | 0.090(6) | 0.032(4) | 0.027(4) | 0.003(3) | 0.007(4) |
| N9 | 0.054(5) | 0.072(5) | 0.047(4) | 0.011(4) | 0.002(4) | -0.014(4) |
| N10 | 0.053(4) | 0.098(6) | 0.047(5) | 0.007(4) | -0.004(4) | -0.004(4) |
| C16 | 0.042(5) | 0.065(5) | 0.041(4) | 0.006(4) | -0.011(4) | -0.012(4) |
| C17 | 0.054(4) | 0.054(5) | 0.046(5) | 0.001(4) | 0.007(4) | -0.015(4) |
| C18 | 0.062(5) | 0.071(6) | 0.037(5) | 0.012(4) | 0.013(4) | -0.007(5) |
| C19 | 0.061(4) | 0.060(5) | 0.043(5) | 0.022(4) | 0.004(4) | -0.014(4) |
| C20 | 0.046(6) | 0.092(6) | 0.054(6) | 0.006(5) | 0.006(5) | -0.013(5) |
| C21 | 0.049(5) | 0.106(7) | 0.054(6) | 0.008(5) | 0.007(5) | -0.006(5) |
| C22 | 0.055(5) | 0.095(8) | 0.040(5) | 0.010(5) | -0.002(3) | -0.010(5) |
| C23 | 0.055(5) | 0.069(6) | 0.032(4) | 0.013(4) | -0.008(4) | -0.003(4) |
| C24 | 0.049(4) | 0.058(5) | 0.038(5) | 0.003(4) | -0.006(3) | -0.006(4) |
| C25 | 0.052(4) | 0.066(6) | 0.040(5) | 0.014(4) | 0.000(4) | -0.010(4) |
| C26 | 0.051(4) | 0.063(6) | 0.032(5) | 0.008(4) | -0.004(3) | -0.017(4) |
| C27 | 0.052(4) | 0.054(6) | 0.046(5) | 0.005(4) | -0.009(4) | -0.018(3) |
| C28 | 0.061(4) | 0.070(7) | 0.040(5) | 0.018(4) | -0.006(4) | -0.014(4) |
| C29 | 0.069(5) | 0.084(8) | 0.056(6) | 0.015(5) | -0.002(5) | 0.008(5) |
| C30 | 0.064(5) | 0.057(6) | 0.061(6) | 0.009(5) | -0.004(4) | 0.004(4) |
| N11 | 0.051(4) | 0.086(5) | 0.034(4) | 0.009(4) | -0.005(3) | -0.016(3) |
| N12 | 0.067(4) | 0.076(6) | 0.068(5) | 0.001(4) | 0.005(4) | -0.005(5) |
| N13 | 0.052(5) | 0.091(5) | 0.049(5) | 0.008(4) | -0.008(4) | -0.003(4) |
| N14 | 0.070(5) | 0.093(6) | 0.037(4) | 0.013(4) | 0.008(3) | -0.012(4) |
| C31 | 0.069(5) | 0.114(8) | 0.035(5) | 0.022(6) | 0.009(4) | -0.011(5) |
| C32 | 0.061(5) | 0.123(9) | 0.048(6) | 0.017(6) | 0.006(4) | 0.003(6) |
| C33 | 0.055(5) | 0.106(7) | 0.081(8) | -0.005(6) | -0.002(5) | 0.014(6) |
| C34 | 0.049(6) | 0.104(7) | 0.075(7) | 0.011(5) | 0.011(5) | 0.002(6) |
| C35 | 0.071(5) | 0.081(6) | 0.043(6) | 0.019(5) | 0.007(5) | -0.011(5) |
| C36 | 0.078(5) | 0.078(7) | 0.049(6) | 0.004(4) | 0.012(5) | -0.018(5) |
| C37 | 0.069(5) | 0.088(7) | 0.072(6) | 0.003(5) | 0.011(5) | -0.014(5) |
| C38 | 0.052(6) | 0.093(5) | 0.049(5) | 0.010(5) | -0.004(4) | -0.029(4) |
| C39 | 0.050(4) | 0.076(6) | 0.027(5) | 0.007(4) | -0.001(3) | -0.009(4) |
| C40 | 0.052(4) | 0.094(7) | 0.024(5) | 0.012(4) | -0.001(4) | -0.014(4) |
| C41 | 0.050(4) | 0.084(7) | 0.037(5) | 0.012(4) | 0.000(4) | -0.019(4) |
| C42 | 0.052(4) | 0.084(7) | 0.034(5) | 0.009(4) | -0.005(4) | -0.020(4) |
| C43 | 0.059(4) | 0.084(7) | 0.032(5) | 0.021(4) | 0.006(4) | -0.022(4) |
| C44 | 0.060(5) | 0.106(8) | 0.042(6) | 0.016(5) | -0.001(4) | -0.004(5) |
| C45 | 0.063(5) | 0.106(8) | 0.048(6) | 0.006(5) | -0.012(5) | 0.005(5) |
| N15 | 0.062(4) | 0.082(6) | 0.033(5) | 0.008(4) | -0.007(3) | -0.018(4) |
| N16 | 0.058(4) | 0.082(6) | 0.046(5) | 0.005(4) | -0.006(4) | -0.014(4) |
| N17 | 0.057(6) | 0.132(6) | 0.090(6) | 0.038(6) | -0.033(4) | -0.047(5) |
| N18 | 0.086(6) | 0.026(4) | 0.111(7) | 0.026(4) | -0.050(5) | -0.034(5) |
| N19 | 0.127(9) | 0.222(11) | 0.077(8) | 0.049(9) | -0.028(7) | -0.059(8) |
| N20 | 0.144(8) | 0.078(8) | 0.187(11) | 0.009(7) | 0.002(9) | -0.029(8) |
| C46 | 0.069(8) | 0.266(15) | 0.072(8) | 0.073(8) | -0.029(5) | -0.041(8) |
| C47 | 0.092(7) | 0.186(15) | 0.180(13) | -0.01(1) | 0.033(8) | -0.025(9) |
| C48 | 0.197(14) | 0.191(18) | 0.141(10) | 0.017(13) | 0.006(10) | -0.046(14) |
| C49 | 0.159(12) | 0.224(14) | 0.030(7) | 0.101(10) | -0.034(6) | -0.035(7) |
| C50 | 0.24(2) | 0.198(12) | 0.165(12) | -0.002(15) | -0.005(17) | -0.103(12) |
| C51 | 0.139(13) | 0.168(12) | 0.217(17) | -0.006(14) | 0.012(11) | -0.107(10) |
| C52 | 0.148(10) | 0.122(10) | 0.202(17) | 0.017(10) | -0.006(11) | -0.043(11) |
| C53 | 0.161(10) | 0.125(6) | 0.11(1) | 0.110(7) | -0.053(7) | -0.044(6) |
| C54 | 0.069(5) | 0.096(7) | 0.065(6) | 0.023(6) | -0.015(5) | -0.010(5) |
| C55 | 0.069(5) | 0.077(8) | 0.054(6) | 0.007(4) | -0.013(4) | -0.019(4) |
| C56 | 0.076(5) | 0.071(7) | 0.055(6) | 0.017(5) | -0.005(5) | -0.006(5) |
| C57 | 0.071(5) | 0.077(7) | 0.041(6) | 0.004(5) | -0.004(4) | -0.015(4) |
| C58 | 0.058(4) | 0.070(7) | 0.037(5) | 0.005(4) | -0.005(4) | -0.019(4) |
| C59 | 0.057(5) | 0.076(7) | 0.051(6) | 0.013(4) | 0.004(4) | -0.010(4) |
| C60 | 0.057(4) | 0.076(7) | 0.050(6) | 0.011(5) | 0.000(4) | -0.020(4) |
| P1 | 0.0416(16) | 0.0575(17) | 0.0379(15) | 0.0036(12) | 0.0000(11) | -0.0182(12) |
| P2 | 0.0474(16) | 0.0524(17) | 0.0422(15) | -0.0019(13) | -0.0089(12) | 0.0090(12) |
| O1 | 0.052(4) | 0.069(4) | 0.042(4) | 0.005(3) | -0.008(3) | 0.002(3) |
| O2 | 0.074(5) | 0.091(5) | 0.066(5) | 0.008(4) | -0.001(4) | -0.035(4) |
| O3 | 0.050(4) | 0.039(3) | 0.031(3) | -0.011(3) | -0.021(3) | 0.001(2) |
| O4 | 0.063(5) | 0.064(4) | 0.059(4) | -0.024(3) | -0.013(3) | 0.009(3) |
| O5 | 0.060(4) | 0.043(4) | 0.032(3) | 0.003(3) | -0.007(3) | 0.008(3) |
| O6 | 0.105(6) | 0.060(4) | 0.055(4) | 0.025(4) | 0.030(4) | -0.002(3) |
| O7 | 0.084(6) | 0.075(5) | 0.071(5) | 0.002(4) | 0.009(4) | -0.009(4) |

O8 0.065(5) 0.102(6) 0.064(5) -0.009(4) -0.013(4) -0.008(4)

Selected geometric informations

| Atoms 1,2 | d 1,2 [Å] | Atoms 1,2 | d 1,2 [Å] |
|----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Zn1—O1 | 1.976(6) | C27—H27 | 0.9500 |
| Zn1—N12 | 2.062(8) | C28—C29 | 1.322(11) |
| Zn1—N14 | 2.067(8) | C29—C30 | 1.392(11) |
| Zn1—N13 | 2.109(7) | C29—H29 | 0.9500 |
| Zn1—N11 | 2.244(7) | C30—H30 | 0.9500 |
| Zn3—N18 ⁱ | 1.787(10) | N11—C31 | 1.458(10) |
| Zn3—O4 | 1.952(6) | N11—C38 | 1.465(10) |
| Zn3—N19 ^j | 2.094(10) | N11—C39 | 1.471(9) |
| Zn3—N20 ⁱ | 2.127(10) | N12—C32 | 1.476(10) |
| Zn3—N17 ⁱ | 2.228(8) | N12—C33 | 1.495(10) |
| Zn2—O2 | 1.939(7) | N12—H12A | 0.9300 |
| Zn2—N4 | 1.949(10) | N13—C35 | 1.451(10) |
| Zn2—N2 | 2.087(9) | N13—C34 | 1.47(1) |
| Zn2—N3 | 2.148(7) | N13—H13 | 0.9300 |
| Zn2—N1 | 2.209(7) | N14—C36 | 1.50(1) |
| Zn4—O5 | 1.930(5) | N14—C37 | 1.507(10) |
| Zn4—N8 ⁱ | 2.025(8) | N14—H14A | 0.9300 |
| Zn4—N10 ⁱ | 2.115(8) | C31—C32 | 1.473(10) |
| Zn4—N9 ⁱ | 2.142(7) | C31—H31A | 0.9900 |
| Zn4—N7 ⁱ | 2.242(6) | C31—H31B | 0.9900 |
| N1—C1 | 1.445(10) | C32—H32A | 0.9900 |
| N1—C8 | 1.469(10) | C32—H32B | 0.9900 |
| N1—C9 | 1.473(9) | C33—C34 | 1.484(11) |
| N2—C2 | 1.486(10) | C33—H33A | 0.9900 |
| N2—C3 | 1.515(10) | C33—H33B | 0.9900 |
| N2—H2 | 0.9300 | C34—H34A | 0.9900 |
| N3—C5 | 1.44(1) | C34—H34B | 0.9900 |
| N3—C4 | 1.457(11) | C35—C36 | 1.469(11) |
| N3—H3 | 0.9300 | C35—H35A | 0.9900 |
| N4—C6 | 1.537(11) | C35—H35B | 0.9900 |
| N4—C7 | 1.563(11) | C36—H36A | 0.9900 |
| N4—H4 | 0.9300 | C36—H36B | 0.9900 |
| C1—C2 | 1.463(11) | C37—C38 | 1.506(11) |
| C1—H1A | 0.9900 | C37—H37A | 0.9900 |
| C1—H1B | 0.9900 | C37—H37B | 0.9900 |
| C2—H2A | 0.9900 | C38—H38A | 0.9900 |
| C2—H2B | 0.9900 | C38—H38B | 0.9900 |
| C3—C4 | 1.488(12) | C39—C40 | 1.515(10) |
| C3—H3A | 0.9900 | C39—H39A | 0.9900 |
| C3—H3B | 0.9900 | C39—H39B | 0.9900 |
| C4—H4A | 0.9900 | C40—C45 | 1.349(11) |
| C4—H4B | 0.9900 | C40—C41 | 1.374(11) |
| C5—C6 | 1.475(12) | C41—C42 | 1.39(1) |
| C5—H5A | 0.9900 | C41—H41 | 0.9500 |
| C5—H5B | 0.9900 | C42—C43 | 1.376(11) |
| C6—H6A | 0.9900 | C42—H42 | 0.9500 |
| C6—H6B | 0.9900 | C43—C44 | 1.342(11) |
| C7—C8 | 1.545(11) | C43—N15 | 1.476(11) |
| C7—H7A | 0.9900 | C44—C45 | 1.411(11) |
| C7—H7B | 0.9900 | C44—H44 | 0.9500 |
| C8—H8A | 0.9900 | C45—H45 | 0.9500 |
| C8—H8B | 0.9900 | N15—N16 | 1.171(10) |
| C9—C10 | 1.524(10) | N16—C58 | 1.473(12) |
| C9—H9A | 0.9900 | N17—C46 | 1.428(12) |
| C9—H9B | 0.9900 | N17—C54 | 1.459(10) |
| C10—C15 | 1.348(11) | N17—C53 | 1.482(12) |
| C10—C11 | 1.383(11) | N17—Zn3 ⁱⁱ | 2.228(8) |
| C11—C12 | 1.421(10) | N18—C48 | 1.532(13) |
| C11—H11 | 0.9500 | N18—C47 | 1.548(12) |
| C12—C13 | 1.364(11) | N18—Zn3 ⁱⁱ | 1.787(10) |
| C12—H12 | 0.9500 | N18—H18 | 0.9300 |
| C13—C14 | 1.346(11) | N19—C50 | 1.444(14) |
| C13—N5 | 1.452(12) | N19—C49 | 1.513(13) |
| C14—C15 | 1.391(10) | N19—Zn3 ⁱⁱ | 2.094(10) |

| | | | |
|--|-----------|-----------------------|-----------|
| C14—H14 | 0.9500 | N19—H19 | 0.9300 |
| C15—H15 | 0.9500 | N20—C52 | 1.504(13) |
| N5—N6 | 1.232(11) | N20—C51 | 1.572(13) |
| N6—C28 | 1.505(12) | N20—Zn3 ⁱⁱ | 2.128(10) |
| N7—C16 | 1.455(9) | N20—H20 | 0.9300 |
| N7—C23 | 1.475(9) | C46—C47 | 1.434(13) |
| N7—C24 | 1.480(9) | C46—H46A | 0.9900 |
| N7—Zn4 ⁱⁱ | 2.242(6) | C46—H46B | 0.9900 |
| N8—C17 | 1.487(9) | C47—H47A | 0.9900 |
| N8—C18 | 1.510(9) | C47—H47B | 0.9900 |
| N8—Zn4 ⁱⁱ | 2.025(8) | C48—C49 | 1.453(14) |
| N8—H8 | 0.9300 | C48—H48A | 0.9900 |
| N9—C20 | 1.460(9) | C48—H48B | 0.9900 |
| N9—C19 | 1.464(10) | C49—H49A | 0.9900 |
| N9—Zn4 ⁱⁱ | 2.142(7) | C49—H49B | 0.9900 |
| N9—H9 | 0.9300 | C50—C51 | 1.513(15) |
| N10—C22 | 1.478(9) | C50—H50A | 0.9900 |
| N10—C21 | 1.503(10) | C50—H50B | 0.9900 |
| N10—Zn4 ⁱⁱ | 2.115(8) | C51—H51A | 0.9900 |
| N10—H10 | 0.9300 | C51—H51B | 0.9900 |
| C16—C17 | 1.479(10) | C52—C53 | 1.488(13) |
| C16—H16A | 0.9900 | C52—H52A | 0.9900 |
| C16—H16B | 0.9900 | C52—H52B | 0.9900 |
| C17—H17A | 0.9900 | C53—H53A | 0.9900 |
| C17—H17B | 0.9900 | C53—H53B | 0.9900 |
| C18—C19 | 1.488(10) | C54—C55 | 1.511(10) |
| C18—H18A | 0.9900 | C54—H54A | 0.9900 |
| C18—H18B | 0.9900 | C54—H54B | 0.9900 |
| C19—H19A | 0.9900 | C55—C60 | 1.343(11) |
| C19—H19B | 0.9900 | C55—C56 | 1.387(11) |
| C20—C21 | 1.480(11) | C56—C57 | 1.416(10) |
| C20—H20A | 0.9900 | C56—H56 | 0.9500 |
| C20—H20B | 0.9900 | C57—C58 | 1.368(11) |
| C21—H21A | 0.9900 | C57—H57 | 0.9500 |
| C21—H21B | 0.9900 | C58—C59 | 1.338(10) |
| C22—C23 | 1.523(10) | C59—C60 | 1.42(1) |
| C22—H22A | 0.9900 | C59—H59 | 0.9500 |
| C22—H22B | 0.9900 | C60—H60 | 0.9500 |
| C23—H23A | 0.9900 | P1—O2 | 1.479(7) |
| C23—H23B | 0.9900 | P1—O1 | 1.483(6) |
| C24—C25 | 1.535(10) | P1—O7 | 1.544(7) |
| C24—H24A | 0.9900 | P1—O3 | 1.584(5) |
| C24—H24B | 0.9900 | P2—O6 | 1.433(7) |
| C25—C30 | 1.343(10) | P2—O5 | 1.483(6) |
| C25—C26 | 1.381(10) | P2—O4 | 1.566(6) |
| C26—C27 | 1.41(1) | P2—O3 | 1.624(5) |
| C26—H26 | 0.9500 | O8—H8C | 0.9700 |
| C27—C28 | 1.367(10) | O8—H8D | 0.9700 |
| Atoms 1,2,3 | | | |
| O1—Zn1—N12 | 114.3(3) | C28—C27—H27 | 120.500 |
| O1—Zn1—N14 | 110.9(3) | C26—C27—H27 | 120.500 |
| N12—Zn1—N14 | 134.7(3) | C29—C28—C27 | 122.7(9) |
| O1—Zn1—N13 | 116.6(3) | C29—C28—N6 | 125.7(9) |
| N12—Zn1—N13 | 82.4(3) | C27—C28—N6 | 111.6(9) |
| N14—Zn1—N13 | 81.3(3) | C28—C29—C30 | 118.4(9) |
| O1—Zn1—N11 | 105.6(2) | C28—C29—H29 | 120.800 |
| N12—Zn1—N11 | 81.7(3) | C30—C29—H29 | 120.800 |
| N14—Zn1—N11 | 82.7(3) | C25—C30—C29 | 121.5(9) |
| N13—Zn1—N11 | 137.8(3) | C25—C30—H30 | 119.200 |
| N18 ⁱ —Zn3—O4 | 112.3(3) | C29—C30—H30 | 119.200 |
| N18 ⁱ —Zn3—N19 ⁱ | 84.8(4) | C31—N11—C38 | 111.7(7) |
| O4—Zn3—N19 ⁱ | 116.0(4) | C31—N11—C39 | 113.7(7) |
| N18 ⁱ —Zn3—N20 ⁱ | 138.9(4) | C38—N11—C39 | 112.8(7) |
| O4—Zn3—N20 ⁱ | 108.3(4) | C31—N11—Zn1 | 105.9(5) |
| N19 ⁱ —Zn3—N20 ⁱ | 83.5(4) | C38—N11—Zn1 | 103.0(5) |
| N18 ⁱ —Zn3—N17 ⁱ | 80.5(4) | C39—N11—Zn1 | 108.8(5) |
| Atoms 1,2,3 | | | |
| Angle 1,2,3 [°] | | | |

| | | | |
|--|----------|---------------|----------|
| O4—Zn3—N17 ⁱ | 106.5(3) | C32—N12—C33 | 114.3(8) |
| N19 ⁱ —Zn3—N17 ⁱ | 137.6(4) | C32—N12—Zn1 | 105.5(6) |
| N20 ⁱ —Zn3—N17 ⁱ | 82.1(4) | C33—N12—Zn1 | 110.3(6) |
| O2—Zn2—N4 | 110.7(4) | C32—N12—H12A | 108.800 |
| O2—Zn2—N2 | 109.5(3) | C33—N12—H12A | 108.800 |
| N4—Zn2—N2 | 139.6(4) | Zn1—N12—H12A | 108.800 |
| O2—Zn2—N3 | 114.2(3) | C35—N13—C34 | 113.6(8) |
| N4—Zn2—N3 | 84.1(3) | C35—N13—Zn1 | 110.1(6) |
| N2—Zn2—N3 | 82.3(3) | C34—N13—Zn1 | 106.4(5) |
| O2—Zn2—N1 | 107.3(3) | C35—N13—H13 | 108.900 |
| N4—Zn2—N1 | 83.6(3) | C34—N13—H13 | 108.900 |
| N2—Zn2—N1 | 81.9(3) | Zn1—N13—H13 | 108.900 |
| N3—Zn2—N1 | 138.4(3) | C36—N14—C37 | 113.1(7) |
| O5—Zn4—N8 ⁱ | 113.5(3) | C36—N14—Zn1 | 107.4(6) |
| O5—Zn4—N10 ⁱ | 113.0(3) | C37—N14—Zn1 | 111.1(6) |
| N8 ⁱ —Zn4—N10 ⁱ | 133.4(3) | C36—N14—H14A | 108.400 |
| O5—Zn4—N9 ⁱ | 113.0(3) | C37—N14—H14A | 108.400 |
| N8 ⁱ —Zn4—N9 ⁱ | 82.5(3) | Zn1—N14—H14A | 108.400 |
| N10 ⁱ —Zn4—N9 ⁱ | 82.0(3) | N11—C31—C32 | 111.4(8) |
| O5—Zn4—N7 ⁱ | 109.2(2) | N11—C31—H31A | 109.400 |
| N8 ⁱ —Zn4—N7 ⁱ | 81.6(2) | C32—C31—H31A | 109.400 |
| N10 ⁱ —Zn4—N7 ⁱ | 81.3(2) | N11—C31—H31B | 109.400 |
| N9 ⁱ —Zn4—N7 ⁱ | 137.9(3) | C32—C31—H31B | 109.400 |
| C1—N1—C8 | 112.7(8) | H31A—C31—H31B | 108.000 |
| C1—N1—C9 | 113.7(8) | C31—C32—N12 | 111.0(8) |
| C8—N1—C9 | 111.1(7) | C31—C32—H32A | 109.400 |
| C1—N1—Zn2 | 102.6(6) | N12—C32—H32A | 109.400 |
| C8—N1—Zn2 | 105.3(5) | C31—C32—H32B | 109.400 |
| C9—N1—Zn2 | 110.7(5) | N12—C32—H32B | 109.400 |
| C2—N2—C3 | 111.0(8) | H32A—C32—H32B | 108.000 |
| C2—N2—Zn2 | 109.5(6) | C34—C33—N12 | 107.4(8) |
| C3—N2—Zn2 | 106.8(7) | C34—C33—H33A | 110.200 |
| C2—N2—H2 | 109.800 | N12—C33—H33A | 110.200 |
| C3—N2—H2 | 109.800 | C34—C33—H33B | 110.200 |
| Zn2—N2—H2 | 109.800 | N12—C33—H33B | 110.200 |
| C5—N3—C4 | 116.6(9) | H33A—C33—H33B | 108.500 |
| C5—N3—Zn2 | 104.8(6) | N13—C34—C33 | 110.3(8) |
| C4—N3—Zn2 | 106.7(6) | N13—C34—H34A | 109.600 |
| C5—N3—H3 | 109.500 | C33—C34—H34A | 109.600 |
| C4—N3—H3 | 109.500 | N13—C34—H34B | 109.600 |
| Zn2—N3—H3 | 109.500 | C33—C34—H34B | 109.600 |
| C6—N4—C7 | 102.0(9) | H34A—C34—H34B | 108.100 |
| C6—N4—Zn2 | 111.1(6) | N13—C35—C36 | 110.0(8) |
| C7—N4—Zn2 | 107.7(7) | N13—C35—H35A | 109.700 |
| C6—N4—H4 | 111.900 | C36—C35—H35A | 109.700 |
| C7—N4—H4 | 111.900 | N13—C35—H35B | 109.700 |
| Zn2—N4—H4 | 111.900 | C36—C35—H35B | 109.700 |
| N1—C1—C2 | 111.8(8) | H35A—C35—H35B | 108.200 |
| N1—C1—H1A | 109.300 | C35—C36—N14 | 107.6(7) |
| C2—C1—H1A | 109.300 | C35—C36—H36A | 110.200 |
| N1—C1—H1B | 109.300 | N14—C36—H36A | 110.200 |
| C2—C1—H1B | 109.300 | C35—C36—H36B | 110.200 |
| H1A—C1—H1B | 107.900 | N14—C36—H36B | 110.200 |
| C1—C2—N2 | 111.1(9) | H36A—C36—H36B | 108.500 |
| C1—C2—H2A | 109.400 | C38—C37—N14 | 109.6(8) |
| N2—C2—H2A | 109.400 | C38—C37—H37A | 109.700 |
| C1—C2—H2B | 109.400 | N14—C37—H37A | 109.700 |
| N2—C2—H2B | 109.400 | C38—C37—H37B | 109.700 |
| H2A—C2—H2B | 108.000 | N14—C37—H37B | 109.700 |
| C4—C3—N2 | 105.5(8) | H37A—C37—H37B | 108.200 |
| C4—C3—H3A | 110.600 | N11—C38—C37 | 112.6(7) |
| N2—C3—H3A | 110.600 | N11—C38—H38A | 109.100 |
| C4—C3—H3B | 110.600 | C37—C38—H38A | 109.100 |
| N2—C3—H3B | 110.600 | N11—C38—H38B | 109.100 |
| H3A—C3—H3B | 108.800 | C37—C38—H38B | 109.100 |
| N3—C4—C3 | 112.1(9) | H38A—C38—H38B | 107.800 |
| N3—C4—H4A | 109.200 | N11—C39—C40 | 117.6(7) |

| | | | |
|--------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| C3—C4—H4A | 109.200 | N11—C39—H39A | 107.900 |
| N3—C4—H4B | 109.200 | C40—C39—H39A | 107.900 |
| C3—C4—H4B | 109.200 | N11—C39—H39B | 107.900 |
| H4A—C4—H4B | 107.900 | C40—C39—H39B | 107.900 |
| N3—C5—C6 | 109.9(9) | H39A—C39—H39B | 107.200 |
| N3—C5—H5A | 109.700 | C45—C40—C41 | 120.0(8) |
| C6—C5—H5A | 109.700 | C45—C40—C39 | 120.5(8) |
| N3—C5—H5B | 109.700 | C41—C40—C39 | 119.5(8) |
| C6—C5—H5B | 109.700 | C40—C41—C42 | 120.5(9) |
| H5A—C5—H5B | 108.200 | C40—C41—H41 | 119.800 |
| C5—C6—N4 | 110.4(9) | C42—C41—H41 | 119.800 |
| C5—C6—H6A | 109.600 | C43—C42—C41 | 118.9(9) |
| N4—C6—H6A | 109.600 | C43—C42—H42 | 120.600 |
| C5—C6—H6B | 109.600 | C41—C42—H42 | 120.600 |
| N4—C6—H6B | 109.600 | C44—C43—C42 | 120.8(9) |
| H6A—C6—H6B | 108.100 | C44—C43—N15 | 124.5(9) |
| C8—C7—N4 | 103.1(7) | C42—C43—N15 | 114.8(9) |
| C8—C7—H7A | 111.100 | C43—C44—C45 | 120.1(9) |
| N4—C7—H7A | 111.100 | C43—C44—H44 | 120.000 |
| C8—C7—H7B | 111.100 | C45—C44—H44 | 120.000 |
| N4—C7—H7B | 111.100 | C40—C45—C44 | 119.7(9) |
| H7A—C7—H7B | 109.100 | C40—C45—H45 | 120.200 |
| N1—C8—C7 | 110.7(8) | C44—C45—H45 | 120.200 |
| N1—C8—H8A | 109.500 | N16—N15—C43 | 114.2(9) |
| C7—C8—H8A | 109.500 | N15—N16—C58 | 114.1(9) |
| N1—C8—H8B | 109.500 | C46—N17—C54 | 112.(1) |
| C7—C8—H8B | 109.500 | C46—N17—C53 | 109.9(10) |
| H8A—C8—H8B | 108.100 | C54—N17—C53 | 113.1(9) |
| N1—C9—C10 | 116.7(7) | C46—N17—Zn ³ⁱⁱ | 105.6(7) |
| N1—C9—H9A | 108.100 | C54—N17—Zn ³ⁱⁱ | 111.3(6) |
| C10—C9—H9A | 108.100 | C53—N17—Zn ³ⁱⁱ | 104.5(6) |
| N1—C9—H9B | 108.100 | C48—N18—C47 | 97.3(10) |
| C10—C9—H9B | 108.100 | C48—N18—Zn ³ⁱⁱ | 115.1(8) |
| H9A—C9—H9B | 107.300 | C47—N18—Zn ³ⁱⁱ | 118.4(7) |
| C15—C10—C11 | 118.2(8) | C48—N18—H18 | 108.400 |
| C15—C10—C9 | 121.6(8) | C47—N18—H18 | 108.400 |
| C11—C10—C9 | 120.2(9) | Zn ³ⁱⁱ —N18—H18 | 108.400 |
| C10—C11—C12 | 120.9(9) | C50—N19—C49 | 109.8(12) |
| C10—C11—H11 | 119.600 | C50—N19—Zn ³ⁱⁱ | 104.0(9) |
| C12—C11—H11 | 119.600 | C49—N19—Zn ³ⁱⁱ | 105.3(7) |
| C13—C12—C11 | 118.1(9) | C50—N19—H19 | 112.400 |
| C13—C12—H12 | 121.000 | C49—N19—H19 | 112.400 |
| C11—C12—H12 | 121.000 | Zn ³ⁱⁱ —N19—H19 | 112.400 |
| C14—C13—C12 | 121.1(9) | C52—N20—C51 | 110.5(11) |
| C14—C13—N5 | 116.3(9) | C52—N20—Zn ³ⁱⁱ | 103.3(9) |
| C12—C13—N5 | 122.6(9) | C51—N20—Zn ³ⁱⁱ | 102.7(8) |
| C13—C14—C15 | 120.2(10) | C52—N20—H20 | 113.100 |
| C13—C14—H14 | 119.900 | C51—N20—H20 | 113.100 |
| C15—C14—H14 | 119.900 | Zn ³ⁱⁱ —N20—H20 | 113.100 |
| C10—C15—C14 | 121.5(9) | N17—C46—C47 | 108.1(11) |
| C10—C15—H15 | 119.200 | N17—C46—H46A | 110.100 |
| C14—C15—H15 | 119.200 | C47—C46—H46A | 110.100 |
| N6—N5—C13 | 113.3(10) | N17—C46—H46B | 110.100 |
| N5—N6—C28 | 110.6(9) | C47—C46—H46B | 110.100 |
| C16—N7—C23 | 112.5(6) | H46A—C46—H46B | 108.400 |
| C16—N7—C24 | 112.7(7) | C46—C47—N18 | 110.7(10) |
| C23—N7—C24 | 112.5(6) | C46—C47—H47A | 109.500 |
| C16—N7—Zn ⁴ⁱⁱ | 103.5(5) | N18—C47—H47A | 109.500 |
| C23—N7—Zn ⁴ⁱⁱ | 106.0(5) | C46—C47—H47B | 109.500 |
| C24—N7—Zn ⁴ⁱⁱ | 108.8(4) | N18—C47—H47B | 109.500 |
| C17—N8—C18 | 111.4(7) | H47A—C47—H47B | 108.100 |
| C17—N8—Zn ⁴ⁱⁱ | 112.8(5) | C49—C48—N18 | 104.2(11) |
| C18—N8—Zn ⁴ⁱⁱ | 109.0(5) | C49—C48—H48A | 110.900 |
| C17—N8—H8 | 107.800 | N18—C48—H48A | 110.900 |
| C18—N8—H8 | 107.800 | C49—C48—H48B | 110.900 |
| Zn ⁴ⁱⁱ —N8—H8 | 107.800 | N18—C48—H48B | 110.900 |
| C20—N9—C19 | 113.6(7) | H48A—C48—H48B | 108.900 |
| C20—N9—Zn ⁴ⁱⁱ | 106.8(5) | C48—C49—N19 | 110.2(11) |

| | | | |
|----------------------------|----------|---------------|-----------|
| C19—N9—Zn4 ⁱⁱ | 107.3(5) | C48—C49—H49A | 109.600 |
| C20—N9—H9 | 109.700 | N19—C49—H49A | 109.600 |
| C19—N9—H9 | 109.700 | C48—C49—H49B | 109.600 |
| Zn4 ⁱⁱ —N9—H9 | 109.700 | N19—C49—H49B | 109.600 |
| C22—N10—C21 | 112.9(7) | H49A—C49—H49B | 108.100 |
| C22—N10—Zn4 ⁱⁱ | 107.3(6) | N19—C50—C51 | 102.5(14) |
| C21—N10—Zn4 ⁱⁱ | 108.0(5) | N19—C50—H50A | 111.300 |
| C22—N10—H10 | 109.500 | C51—C50—H50A | 111.300 |
| C21—N10—H10 | 109.500 | N19—C50—H50B | 111.300 |
| Zn4 ⁱⁱ —N10—H10 | 109.500 | C51—C50—H50B | 111.300 |
| N7—C16—C17 | 111.7(6) | H50A—C50—H50B | 109.200 |
| N7—C16—H16A | 109.300 | C50—C51—N20 | 107.6(13) |
| C17—C16—H16A | 109.300 | C50—C51—H51A | 110.200 |
| N7—C16—H16B | 109.300 | N20—C51—H51A | 110.200 |
| C17—C16—H16B | 109.300 | C50—C51—H51B | 110.200 |
| H16A—C16—H16B | 107.900 | N20—C51—H51B | 110.200 |
| C16—C17—N8 | 110.3(7) | H51A—C51—H51B | 108.500 |
| C16—C17—H17A | 109.600 | C53—C52—N20 | 106.9(11) |
| N8—C17—H17A | 109.600 | C53—C52—H52A | 110.300 |
| C16—C17—H17B | 109.600 | N20—C52—H52A | 110.300 |
| N8—C17—H17B | 109.600 | C53—C52—H52B | 110.300 |
| H17A—C17—H17B | 108.100 | N20—C52—H52B | 110.300 |
| C19—C18—N8 | 106.4(7) | H52A—C52—H52B | 108.600 |
| C19—C18—H18A | 110.400 | N17—C53—C52 | 112.3(10) |
| N8—C18—H18A | 110.400 | N17—C53—H53A | 109.100 |
| C19—C18—H18B | 110.400 | C52—C53—H53A | 109.100 |
| N8—C18—H18B | 110.400 | N17—C53—H53B | 109.100 |
| H18A—C18—H18B | 108.600 | C52—C53—H53B | 109.100 |
| N9—C19—C18 | 110.7(7) | H53A—C53—H53B | 107.900 |
| N9—C19—H19A | 109.500 | N17—C54—C55 | 114.4(8) |
| C18—C19—H19A | 109.500 | N17—C54—H54A | 108.700 |
| N9—C19—H19B | 109.500 | C55—C54—H54A | 108.700 |
| C18—C19—H19B | 109.500 | N17—C54—H54B | 108.700 |
| H19A—C19—H19B | 108.100 | C55—C54—H54B | 108.700 |
| N9—C20—C21 | 109.0(8) | H54A—C54—H54B | 107.600 |
| N9—C20—H20A | 109.900 | C60—C55—C56 | 119.0(9) |
| C21—C20—H20A | 109.900 | C60—C55—C54 | 120.0(9) |
| N9—C20—H20B | 109.900 | C56—C55—C54 | 120.8(9) |
| C21—C20—H20B | 109.900 | C55—C56—C57 | 119.8(9) |
| H20A—C20—H20B | 108.300 | C55—C56—H56 | 120.100 |
| C20—C21—N10 | 110.8(8) | C57—C56—H56 | 120.100 |
| C20—C21—H21A | 109.500 | C58—C57—C56 | 118.8(9) |
| N10—C21—H21A | 109.500 | C58—C57—H57 | 120.600 |
| C20—C21—H21B | 109.500 | C56—C57—H57 | 120.600 |
| N10—C21—H21B | 109.500 | C59—C58—C57 | 121.8(9) |
| H21A—C21—H21B | 108.100 | C59—C58—N16 | 123.6(9) |
| N10—C22—C23 | 107.8(7) | C57—C58—N16 | 114.5(9) |
| N10—C22—H22A | 110.100 | C58—C59—C60 | 118.8(9) |
| C23—C22—H22A | 110.100 | C58—C59—H59 | 120.600 |
| N10—C22—H22B | 110.100 | C60—C59—H59 | 120.600 |
| C23—C22—H22B | 110.100 | C55—C60—C59 | 121.4(9) |
| H22A—C22—H22B | 108.500 | C55—C60—H60 | 119.300 |
| N7—C23—C22 | 112.0(7) | C59—C60—H60 | 119.300 |
| N7—C23—H23A | 109.200 | O2—P1—O1 | 111.8(4) |
| C22—C23—H23A | 109.200 | O2—P1—O7 | 111.6(4) |
| N7—C23—H23B | 109.200 | O1—P1—O7 | 114.7(4) |
| C22—C23—H23B | 109.200 | O2—P1—O3 | 107.8(3) |
| H23A—C23—H23B | 107.900 | O1—P1—O3 | 101.3(3) |
| N7—C24—C25 | 114.7(6) | O7—P1—O3 | 108.8(3) |
| N7—C24—H24A | 108.600 | O6—P2—O5 | 115.0(4) |
| C25—C24—H24A | 108.600 | O6—P2—O4 | 116.6(4) |
| N7—C24—H24B | 108.600 | O5—P2—O4 | 106.7(4) |
| C25—C24—H24B | 108.600 | O6—P2—O3 | 108.3(4) |
| H24A—C24—H24B | 107.600 | O5—P2—O3 | 107.6(3) |
| C30—C25—C26 | 120.2(8) | O4—P2—O3 | 101.7(3) |
| C30—C25—C24 | 120.5(8) | P1—O1—Zn1 | 129.1(4) |
| C26—C25—C24 | 119.2(8) | P1—O2—Zn2 | 137.0(4) |

18 Anhang

| | | | |
|-------------|----------|------------|----------|
| C25—C26—C27 | 118.1(8) | P1—O3—P2 | 138.5(4) |
| C25—C26—H26 | 120.900 | P2—O4—Zn3 | 121.4(4) |
| C27—C26—H26 | 120.900 | P2—O5—Zn4 | 132.6(4) |
| C28—C27—C26 | 119.0(9) | H8C—O8—H8D | 106.600 |

| Atoms 1,2,3,4 | Tors. an. 1,2,3,4 [°] | Atoms 1,2,3,4 | Tors. an. 1,2,3,4 [°] |
|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| O2—Zn2—N1—C1 | -131.8(6) | N14—Zn1—N12—C33 | 79.6(7) |
| N4—Zn2—N1—C1 | 118.5(6) | N13—Zn1—N12—C33 | 9.8(6) |
| N2—Zn2—N1—C1 | -23.8(6) | N11—Zn1—N12—C33 | 150.6(7) |
| N3—Zn2—N1—C1 | 44.9(8) | O1—Zn1—N13—C35 | -104.9(6) |
| O2—Zn2—N1—C8 | 110.0(6) | N12—Zn1—N13—C35 | 141.7(6) |
| N4—Zn2—N1—C8 | 0.3(7) | N14—Zn1—N13—C35 | 4.2(6) |
| N2—Zn2—N1—C8 | -141.9(6) | N11—Zn1—N13—C35 | 73.0(7) |
| N3—Zn2—N1—C8 | -73.3(8) | O1—Zn1—N13—C34 | 131.6(6) |
| O2—Zn2—N1—C9 | -10.1(7) | N12—Zn1—N13—C34 | 18.2(6) |
| N4—Zn2—N1—C9 | -119.9(7) | N14—Zn1—N13—C34 | -119.4(6) |
| N2—Zn2—N1—C9 | 97.9(7) | N11—Zn1—N13—C34 | -50.5(8) |
| N3—Zn2—N1—C9 | 166.6(6) | O1—Zn1—N14—C36 | 138.5(5) |
| O2—Zn2—N2—C2 | 103.4(7) | N12—Zn1—N14—C36 | -46.9(7) |
| N4—Zn2—N2—C2 | -72.3(8) | N13—Zn1—N14—C36 | 23.3(5) |
| N3—Zn2—N2—C2 | -143.5(7) | N11—Zn1—N14—C36 | -117.6(5) |
| N1—Zn2—N2—C2 | -2.2(6) | O1—Zn1—N14—C37 | -97.4(6) |
| O2—Zn2—N2—C3 | -136.3(6) | N12—Zn1—N14—C37 | 77.2(7) |
| N4—Zn2—N2—C3 | 48.0(8) | N13—Zn1—N14—C37 | 147.4(6) |
| N3—Zn2—N2—C3 | -23.2(6) | N11—Zn1—N14—C37 | 6.5(6) |
| N1—Zn2—N2—C3 | 118.1(7) | C38—N11—C31—C32 | 84.5(10) |
| O2—Zn2—N3—C5 | -133.7(7) | C39—N11—C31—C32 | -146.4(8) |
| N4—Zn2—N3—C5 | -23.6(7) | Zn1—N11—C31—C32 | -26.9(9) |
| N2—Zn2—N3—C5 | 118.3(7) | N11—C31—C32—N12 | 53.9(12) |
| N1—Zn2—N3—C5 | 49.8(9) | C33—N12—C32—C31 | -172.7(9) |
| O2—Zn2—N3—C4 | 102.0(7) | Zn1—N12—C32—C31 | -51.2(10) |
| N4—Zn2—N3—C4 | -147.9(7) | C32—N12—C33—C34 | 82.8(11) |
| N2—Zn2—N3—C4 | -6.0(7) | Zn1—N12—C33—C34 | -35.9(10) |
| N1—Zn2—N3—C4 | -74.5(8) | C35—N13—C34—C33 | -165.4(8) |
| O2—Zn2—N4—C6 | 112.4(8) | Zn1—N13—C34—C33 | -44.1(9) |
| N2—Zn2—N4—C6 | -71.9(9) | N12—C33—C34—N13 | 53.7(11) |
| N3—Zn2—N4—C6 | -1.3(8) | C34—N13—C35—C36 | 87.3(9) |
| N1—Zn2—N4—C6 | -141.5(8) | Zn1—N13—C35—C36 | -31.9(9) |
| O2—Zn2—N4—C7 | -136.7(6) | N13—C35—C36—N14 | 52.6(10) |
| N2—Zn2—N4—C7 | 39.0(8) | C37—N14—C36—C35 | -170.1(8) |
| N3—Zn2—N4—C7 | 109.6(6) | Zn1—N14—C36—C35 | -47.2(9) |
| N1—Zn2—N4—C7 | -30.5(6) | C36—N14—C37—C38 | 89.2(10) |
| C8—N1—C1—C2 | 160.2(8) | Zn1—N14—C37—C38 | -31.6(9) |
| C9—N1—C1—C2 | -72.2(10) | C31—N11—C38—C37 | -156.5(8) |
| Zn2—N1—C1—C2 | 47.4(9) | C39—N11—C38—C37 | 73.9(9) |
| N1—C1—C2—N2 | -53.8(11) | Zn1—N11—C38—C37 | -43.3(8) |
| C3—N2—C2—C1 | -89.0(11) | N14—C37—C38—N11 | 52.4(11) |
| Zn2—N2—C2—C1 | 28.7(10) | C31—N11—C39—C40 | -65.9(10) |
| C2—N2—C3—C4 | 167.3(9) | C38—N11—C39—C40 | 62.6(10) |
| Zn2—N2—C3—C4 | 47.9(10) | Zn1—N11—C39—C40 | 176.3(6) |
| C5—N3—C4—C3 | -80.7(11) | N11—C39—C40—C45 | 80.1(12) |
| Zn2—N3—C4—C3 | 36.(1) | N11—C39—C40—C41 | -98.3(10) |
| N2—C3—C4—N3 | -57.1(12) | C45—C40—C41—C42 | 3.1(14) |
| C4—N3—C5—C6 | 161.9(9) | C39—C40—C41—C42 | -178.4(8) |
| Zn2—N3—C5—C6 | 44.2(10) | C40—C41—C42—C43 | -0.4(13) |
| N3—C5—C6—N4 | -48.1(13) | C41—C42—C43—C44 | -1.8(14) |
| C7—N4—C6—C5 | -88.3(12) | C41—C42—C43—N15 | 178.2(7) |
| Zn2—N4—C6—C5 | 26.2(13) | C42—C43—C44—C45 | 1.3(15) |
| C6—N4—C7—C8 | 171.4(9) | N15—C43—C44—C45 | -178.7(9) |
| Zn2—N4—C7—C8 | 54.4(9) | C41—C40—C45—C44 | -3.6(15) |
| C1—N1—C8—C7 | -80.1(11) | C39—C40—C45—C44 | 178.0(8) |
| C9—N1—C8—C7 | 150.9(8) | C43—C44—C45—C40 | 1.5(16) |
| Zn2—N1—C8—C7 | 31.(1) | C44—C43—N15—N16 | 14.5(14) |
| N4—C7—C8—N1 | -56.0(11) | C42—C43—N15—N16 | -165.4(8) |
| C1—N1—C9—C10 | -58.3(11) | C43—N15—N16—C58 | -179.2(7) |
| C8—N1—C9—C10 | 70.1(11) | C54—N17—C46—C47 | 79.3(13) |
| Zn2—N1—C9—C10 | -173.3(7) | C53—N17—C46—C47 | -154.1(11) |

| | | | |
|-----------------|-----------|-----------------|------------|
| N1—C9—C10—C15 | 90.4(11) | Zn3—N17—C46—C47 | -41.9(13) |
| N1—C9—C10—C11 | -86.4(11) | N17—C46—C47—N18 | 40.7(16) |
| C15—C10—C11—C12 | 2.1(14) | C48—N18—C47—C46 | 105.6(14) |
| C9—C10—C11—C12 | 179.0(8) | Zn3—N18—C47—C46 | -18.3(16) |
| C10—C11—C12—C13 | -3.4(14) | C47—N18—C48—C49 | -170.2(13) |
| C11—C12—C13—C14 | 2.7(15) | Zn3—N18—C48—C49 | -44.0(15) |
| C11—C12—C13—N5 | -178.0(8) | N18—C48—C49—N19 | 47.2(16) |
| C12—C13—C14—C15 | -0.7(15) | C50—N19—C49—C48 | 79.2(16) |
| N5—C13—C14—C15 | 180.0(9) | Zn3—N19—C49—C48 | -32.2(14) |
| C11—C10—C15—C14 | 0.0(15) | C49—N19—C50—C51 | -172.0(12) |
| C9—C10—C15—C14 | -176.9(8) | Zn3—N19—C50—C51 | -59.7(15) |
| C13—C14—C15—C10 | -0.8(16) | N19—C50—C51—N20 | 67.5(18) |
| C14—C13—N5—N6 | -163.8(9) | C52—N20—C51—C50 | 71.1(17) |
| C12—C13—N5—N6 | 16.9(14) | Zn3—N20—C51—C50 | -38.5(15) |
| C13—N5—N6—C28 | 177.4(7) | C51—N20—C52—C53 | -164.2(12) |
| C23—N7—C16—C17 | 157.2(7) | Zn3—N20—C52—C53 | -55.0(14) |
| C24—N7—C16—C17 | -74.3(8) | C46—N17—C53—C52 | 81.8(14) |
| Zn4—N7—C16—C17 | 43.1(8) | C54—N17—C53—C52 | -152.3(12) |
| N7—C16—C17—N8 | -50.6(9) | Zn3—N17—C53—C52 | -31.1(14) |
| C18—N8—C17—C16 | -93.1(8) | N20—C52—C53—N17 | 60.2(17) |
| Zn4—N8—C17—C16 | 29.8(8) | C46—N17—C54—C55 | 61.1(12) |
| C17—N8—C18—C19 | 170.8(7) | C53—N17—C54—C55 | -63.8(13) |
| Zn4—N8—C18—C19 | 45.7(7) | Zn3—N17—C54—C55 | 178.9(7) |
| C20—N9—C19—C18 | -82.7(9) | N17—C54—C55—C60 | 94.8(12) |
| Zn4—N9—C19—C18 | 35.1(8) | N17—C54—C55—C56 | -90.0(12) |
| N8—C18—C19—N9 | -53.8(9) | C60—C55—C56—C57 | -6.2(15) |
| C19—N9—C20—C21 | 163.5(7) | C54—C55—C56—C57 | 178.5(9) |
| Zn4—N9—C20—C21 | 45.4(8) | C55—C56—C57—C58 | 4.7(15) |
| N9—C20—C21—N10 | -54.2(10) | C56—C57—C58—C59 | -0.4(14) |
| C22—N10—C21—C20 | -84.6(10) | C56—C57—C58—N16 | -179.4(8) |
| Zn4—N10—C21—C20 | 33.9(9) | N15—N16—C58—C59 | -15.7(14) |
| C21—N10—C22—C23 | 168.9(8) | N15—N16—C58—C57 | 163.2(9) |
| Zn4—N10—C22—C23 | 50.0(9) | C57—C58—C59—C60 | -2.2(14) |
| C16—N7—C23—C22 | -81.6(9) | N16—C58—C59—C60 | 176.6(8) |
| C24—N7—C23—C22 | 149.8(7) | C56—C55—C60—C59 | 3.6(15) |
| Zn4—N7—C23—C22 | 30.9(8) | C54—C55—C60—C59 | 179.0(8) |
| N10—C22—C23—N7 | -55.6(10) | C58—C59—C60—C55 | 0.6(14) |
| C16—N7—C24—C25 | -64.5(9) | O2—P1—O1—Zn1 | 109.4(5) |
| C23—N7—C24—C25 | 64.0(9) | O7—P1—O1—Zn1 | -19.0(6) |
| Zn4—N7—C24—C25 | -178.7(6) | O3—P1—O1—Zn1 | -136.0(4) |
| N7—C24—C25—C30 | -84.1(11) | N12—Zn1—O1—P1 | 170.8(4) |
| N7—C24—C25—C26 | 97.3(10) | N14—Zn1—O1—P1 | -13.4(5) |
| C30—C25—C26—C27 | -1.2(13) | N13—Zn1—O1—P1 | 77.1(5) |
| C24—C25—C26—C27 | 177.4(7) | N11—Zn1—O1—P1 | -101.4(5) |
| C25—C26—C27—C28 | -1.0(12) | O1—P1—O2—Zn2 | 113.9(7) |
| C26—C27—C28—C29 | 2.2(14) | O7—P1—O2—Zn2 | -116.1(7) |
| C26—C27—C28—N6 | -177.9(7) | O3—P1—O2—Zn2 | 3.5(8) |
| N5—N6—C28—C29 | -16.4(14) | N4—Zn2—O2—P1 | -60.6(8) |
| N5—N6—C28—C27 | 163.6(8) | N2—Zn2—O2—P1 | 122.4(7) |
| C27—C28—C29—C30 | -1.0(16) | N3—Zn2—O2—P1 | 32.2(8) |
| N6—C28—C29—C30 | 179.1(9) | N1—Zn2—O2—P1 | -150.2(7) |
| C26—C25—C30—C29 | 2.4(15) | O2—P1—O3—P2 | -114.1(6) |
| C24—C25—C30—C29 | -176.2(9) | O1—P1—O3—P2 | 128.4(6) |
| C28—C29—C30—C25 | -1.3(16) | O7—P1—O3—P2 | 7.1(7) |
| O1—Zn1—N11—C31 | -113.4(6) | O6—P2—O3—P1 | -61.6(7) |
| N12—Zn1—N11—C31 | -0.4(6) | O5—P2—O3—P1 | 63.3(6) |
| N14—Zn1—N11—C31 | 136.9(6) | O4—P2—O3—P1 | 175.1(6) |
| N13—Zn1—N11—C31 | 68.5(7) | O6—P2—O4—Zn3 | -53.3(5) |
| O1—Zn1—N11—C38 | 129.2(5) | O5—P2—O4—Zn3 | 176.7(4) |
| N12—Zn1—N11—C38 | -117.8(6) | O3—P2—O4—Zn3 | 64.2(5) |
| N14—Zn1—N11—C38 | 19.5(5) | N18—Zn3—O4—P2 | 29.2(5) |
| N13—Zn1—N11—C38 | -48.9(7) | N19—Zn3—O4—P2 | -66.0(6) |
| O1—Zn1—N11—C39 | 9.2(6) | N20—Zn3—O4—P2 | -157.6(5) |
| N12—Zn1—N11—C39 | 122.2(6) | N17—Zn3—O4—P2 | 115.5(5) |
| N14—Zn1—N11—C39 | -100.5(6) | O6—P2—O5—Zn4 | -6.3(6) |
| N13—Zn1—N11—C39 | -168.9(5) | O4—P2—O5—Zn4 | 124.6(5) |
| O1—Zn1—N12—C32 | 130.0(6) | O3—P2—O5—Zn4 | -127.0(4) |

| | | | |
|-----------------|-----------|---------------|-----------|
| N14—Zn1—N12—C32 | -44.4(8) | N8—Zn4—O5—P2 | 20.3(5) |
| N13—Zn1—N12—C32 | -114.1(6) | N10—Zn4—O5—P2 | -157.1(4) |
| N11—Zn1—N12—C32 | 26.6(6) | N9—Zn4—O5—P2 | 112.0(5) |
| O1—Zn1—N12—C33 | -106.0(6) | N7—Zn4—O5—P2 | -68.7(5) |

(i) $-1+x, 0.5-y, -0.5+z$; (ii) $1+x, 0.5-y, 0.5+z$.

18.1.2 Photoschaltbarer Rezeptor 17 in Gegenwart von Trimetaphosphat (19)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges80.

| | | |
|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| Identification code | herges80 | |
| Empirical formula | $C_{30}H_{80}N_{10}O_3P_6Zn$ | |
| Formula weight | 1344.23 | |
| Temperature | 200(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensions | $a = 9.4169(7)$ Å | $\alpha = 94.615(9)^\circ$. |
| | $b = 11.8927(10)$ Å | $\beta = 95.547(9)^\circ$. |
| | $c = 14.2532(11)$ Å | $\gamma = 111.952(9)^\circ$. |
| Volume | $1461.8(2)$ Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Density (calculated) | 1.527 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 0.681 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 706 | |
| Crystal size | $0.15 \times 0.12 \times 0.09$ mm ³ | |
| Theta range for data collection | 2.50 to 27.00°. | |
| Index ranges | $-11 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -18 \leq l \leq 18$ | |
| Reflections collected | 14561 | |
| Independent reflections | 6166 [R(int) = 0.0624] | |
| Completeness to theta = 27.00° | 96.6 % | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 6166 / 0 / 368 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.043 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0564, wR2 = 0.1492 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0696, wR2 = 0.1567 | |
| Extinction coefficient | 0.025(3) | |
| Largest diff. peak and hole | 1.209 and -0.724 e.Å ⁻³ | |

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H and NH₂ H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{iso}}(\text{C})$ using a riding model. The N-H and O-H H atoms were located in difference map, their bond lengths set to ideal values and afterwards they were refined using a riding model with $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1.2 \cdot U_{\text{iso}}(\text{C})$ (1.5 for O-H H atoms). One O atom of one water molecule is disordered and was refined using a split model. A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.8688, 0.9506).

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-----------|---------|----------|-------|
| Zn(1) | 10000 | 0 | 5000 | 15(1) |
| P(1) | 10517(1) | 2912(1) | 4922(1) | 16(1) |
| P(2) | 8646(1) | 2707(1) | 6414(1) | 18(1) |
| P(3) | 11571(1) | 2295(1) | 6652(1) | 17(1) |
| O(1) | 9402(3) | 3334(2) | 5530(2) | 19(1) |
| O(2) | 10029(3) | 2424(2) | 6948(2) | 26(1) |
| O(3) | 11885(2) | 3077(2) | 5771(2) | 18(1) |
| O(4) | 9725(3) | 1583(2) | 4569(2) | 18(1) |
| O(5) | 11112(3) | 3800(2) | 4260(2) | 24(1) |
| O(6) | 8400(3) | 3651(2) | 7047(2) | 23(1) |
| O(7) | 7314(3) | 1550(2) | 6073(2) | 28(1) |
| O(8) | 12815(3) | 2882(3) | 7447(2) | 30(1) |
| O(9) | 11185(3) | 983(2) | 6299(2) | 21(1) |
| O(10) | 12091(3) | 477(2) | 4454(2) | 23(1) |
| N(1) | 9609(3) | 1626(3) | 2018(2) | 19(1) |
| C(1) | 8596(4) | 326(3) | 1766(2) | 22(1) |
| C(2) | 7015(4) | 102(3) | 2048(2) | 23(1) |
| N(2) | 7176(3) | 430(3) | 3096(2) | 20(1) |
| C(3) | 5824(4) | 591(3) | 3469(2) | 24(1) |
| C(4) | 5698(4) | 1769(3) | 3213(2) | 23(1) |
| N(3) | 7149(3) | 2801(3) | 3556(2) | 24(1) |
| C(5) | 7263(5) | 3927(4) | 3162(3) | 33(1) |
| C(6) | 7940(4) | 3978(4) | 2235(3) | 31(1) |
| N(4) | 9534(3) | 3994(3) | 2414(2) | 23(1) |
| C(7) | 10167(5) | 3694(3) | 1550(3) | 28(1) |
| C(8) | 9509(4) | 2324(3) | 1224(2) | 25(1) |
| C(9) | 11199(4) | 1823(3) | 2423(2) | 23(1) |
| C(10) | 12152(4) | 1444(3) | 1767(2) | 22(1) |
| C(11) | 12101(4) | 254(3) | 1679(3) | 26(1) |
| C(12) | 12990(4) | -101(4) | 1100(3) | 27(1) |
| C(13) | 13964(4) | 757(3) | 598(2) | 24(1) |
| C(14) | 14027(4) | 1947(4) | 668(2) | 28(1) |
| C(15) | 13127(4) | 2282(3) | 1248(3) | 26(1) |
| N(5) | 15020(4) | 527(3) | 14(2) | 29(1) |
| O(11) | 4655(4) | 2009(3) | 5595(3) | 59(1) |
| O(12) | -1226(6) | 3249(4) | 9008(3) | 67(1) |
| O(13) | 1837(6) | 3448(4) | 9264(3) | 76(1) |
| O(14) | 15905(5) | 4331(4) | 7718(3) | 74(1) |
| O(15) | 3210(6) | 5737(4) | 10298(3) | 79(1) |
| O(16A) | 15830(6) | 4674(6) | 5728(5) | 48(2) |
| O(16B) | 16028(10) | 4215(8) | 5239(7) | 45(2) |

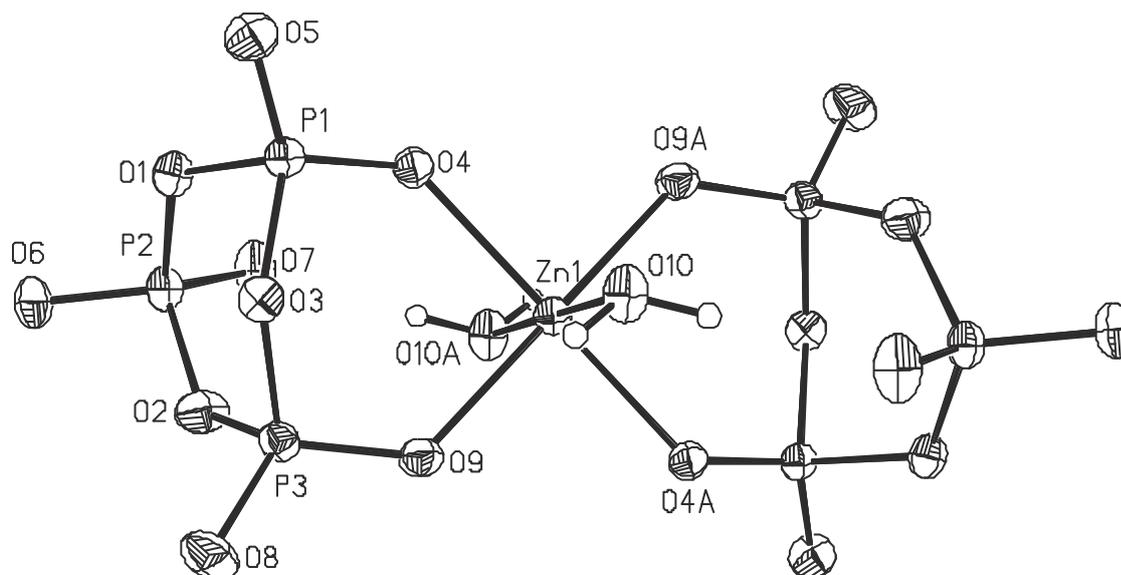


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

| | | | |
|----------------------|------------|----------------------|------------|
| Zn(1)-O(9) | 2.078(2) | Zn(1)-O(10) | 2.083(2) |
| Zn(1)-O(9)#1 | 2.078(2) | Zn(1)-O(4)#1 | 2.124(2) |
| Zn(1)-O(10)#1 | 2.083(2) | Zn(1)-O(4) | 2.124(2) |
| O(9)-Zn(1)-O(9)#1 | 180.000(1) | O(10)#1-Zn(1)-O(4)#1 | 90.66(9) |
| O(9)-Zn(1)-O(10)#1 | 90.55(9) | O(10)-Zn(1)-O(4)#1 | 89.34(9) |
| O(9)#1-Zn(1)-O(10)#1 | 89.45(9) | O(9)-Zn(1)-O(4) | 90.11(9) |
| O(9)-Zn(1)-O(10) | 89.45(9) | O(9)#1-Zn(1)-O(4) | 89.89(9) |
| O(9)#1-Zn(1)-O(10) | 90.55(9) | O(10)#1-Zn(1)-O(4) | 89.34(9) |
| O(10)#1-Zn(1)-O(10) | 180.000(1) | O(10)-Zn(1)-O(4) | 90.66(9) |
| O(9)-Zn(1)-O(4)#1 | 89.89(9) | O(4)#1-Zn(1)-O(4) | 180.00(11) |
| O(9)#1-Zn(1)-O(4)#1 | 90.11(9) | | |
| P(1)-O(5) | 1.463(2) | P(2)-O(1) | 1.606(2) |
| P(1)-O(4) | 1.491(2) | P(3)-O(8) | 1.466(2) |
| P(1)-O(1) | 1.614(2) | P(3)-O(9) | 1.494(2) |
| P(1)-O(3) | 1.623(2) | P(3)-O(3) | 1.607(2) |
| P(2)-O(7) | 1.480(3) | P(3)-O(2) | 1.608(3) |
| P(2)-O(6) | 1.483(2) | | |
| P(2)-O(2) | 1.602(3) | O(7)-P(2)-O(1) | 110.19(14) |
| O(5)-P(1)-O(4) | 120.38(14) | O(6)-P(2)-O(1) | 107.83(13) |
| O(5)-P(1)-O(1) | 108.38(14) | O(2)-P(2)-O(1) | 101.90(13) |
| O(4)-P(1)-O(1) | 109.03(13) | O(8)-P(3)-O(9) | 118.34(15) |
| O(5)-P(1)-O(3) | 109.65(13) | O(8)-P(3)-O(3) | 110.27(14) |
| O(4)-P(1)-O(3) | 108.15(13) | O(9)-P(3)-O(3) | 108.92(12) |
| O(1)-P(1)-O(3) | 99.17(12) | O(8)-P(3)-O(2) | 108.06(15) |
| O(7)-P(2)-O(6) | 118.42(15) | O(9)-P(3)-O(2) | 108.08(15) |
| O(7)-P(2)-O(2) | 109.79(16) | O(3)-P(3)-O(2) | 101.87(13) |

| | | | |
|----------------|------------|-----------------|------------|
| O(6)-P(2)-O(2) | 107.42(14) | P(1)-O(4)-Zn(1) | 132.98(13) |
| P(2)-O(1)-P(1) | 125.21(15) | P(3)-O(9)-Zn(1) | 128.96(13) |
| P(2)-O(2)-P(3) | 135.09(15) | | |
| P(3)-O(3)-P(1) | 121.80(14) | | |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+2,-y,-z+1$ #2 $-x+3,-y,-z$

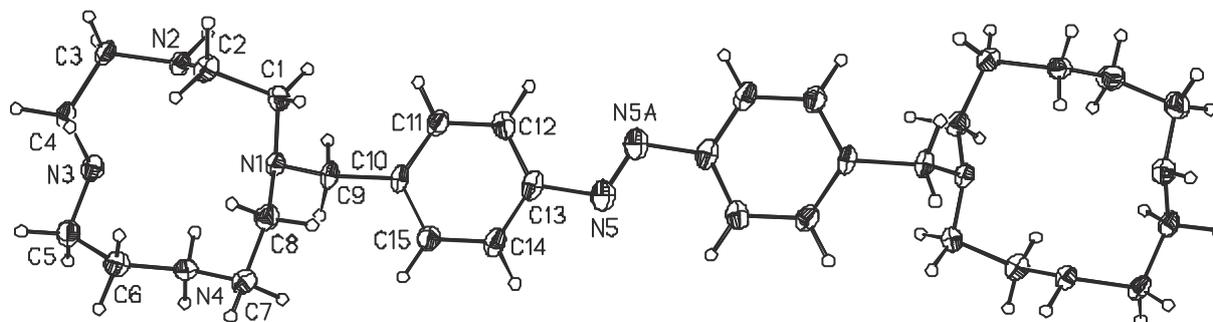


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

| | | | |
|----------------|----------|-------------------|----------|
| N(1)-C(8) | 1.472(4) | N(4)-C(7) | 1.494(4) |
| N(1)-C(1) | 1.474(4) | C(7)-C(8) | 1.524(5) |
| N(1)-C(9) | 1.476(4) | C(9)-C(10) | 1.509(4) |
| C(1)-C(2) | 1.512(5) | C(10)-C(11) | 1.394(5) |
| C(2)-N(2) | 1.491(4) | C(10)-C(15) | 1.397(5) |
| N(2)-C(3) | 1.496(4) | C(11)-C(12) | 1.380(5) |
| C(3)-C(4) | 1.519(5) | C(12)-C(13) | 1.392(5) |
| C(4)-N(3) | 1.460(4) | C(13)-C(14) | 1.389(6) |
| N(3)-C(5) | 1.466(5) | C(13)-N(5) | 1.443(5) |
| C(5)-C(6) | 1.517(6) | C(14)-C(15) | 1.377(5) |
| C(6)-N(4) | 1.490(5) | N(5)-N(5)#2 | 1.237(7) |
| C(8)-N(1)-C(1) | 110.8(3) | N(1)-C(8)-C(7) | 111.6(3) |
| C(8)-N(1)-C(9) | 114.6(3) | N(1)-C(9)-C(10) | 116.5(3) |
| C(1)-N(1)-C(9) | 113.4(3) | C(11)-C(10)-C(15) | 118.4(3) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 109.9(3) | C(11)-C(10)-C(9) | 120.7(3) |
| N(2)-C(2)-C(1) | 109.0(3) | C(15)-C(10)-C(9) | 120.9(3) |
| C(2)-N(2)-C(3) | 116.3(3) | C(12)-C(11)-C(10) | 121.5(3) |
| N(2)-C(3)-C(4) | 110.8(3) | C(11)-C(12)-C(13) | 118.9(4) |
| N(3)-C(4)-C(3) | 109.8(3) | C(14)-C(13)-C(12) | 120.8(3) |
| C(4)-N(3)-C(5) | 113.5(3) | C(14)-C(13)-N(5) | 114.7(3) |
| N(3)-C(5)-C(6) | 110.1(3) | C(12)-C(13)-N(5) | 124.4(3) |
| N(4)-C(6)-C(5) | 109.7(3) | C(15)-C(14)-C(13) | 119.5(3) |
| C(6)-N(4)-C(7) | 115.1(3) | C(14)-C(15)-C(10) | 121.0(3) |
| N(4)-C(7)-C(8) | 111.7(3) | N(5)#2-N(5)-C(13) | 113.7(4) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+2,-y,-z+1$ #2 $-x+3,-y,-z$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic

displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Zn(1) | 12(1) | 16(1) | 17(1) | 1(1) | 1(1) | 5(1) |
| P(1) | 13(1) | 17(1) | 17(1) | 3(1) | 3(1) | 6(1) |
| P(2) | 14(1) | 17(1) | 21(1) | 1(1) | 5(1) | 5(1) |
| P(3) | 14(1) | 19(1) | 17(1) | 0(1) | -1(1) | 6(1) |
| O(1) | 16(1) | 20(1) | 22(1) | 2(1) | 5(1) | 8(1) |
| O(2) | 26(1) | 38(1) | 22(1) | 10(1) | 9(1) | 19(1) |
| O(3) | 10(1) | 17(1) | 22(1) | 2(1) | 1(1) | 2(1) |
| O(4) | 17(1) | 20(1) | 19(1) | 1(1) | 0(1) | 9(1) |
| O(5) | 23(1) | 23(1) | 26(1) | 9(1) | 8(1) | 6(1) |
| O(6) | 22(1) | 21(1) | 26(1) | -2(1) | 8(1) | 8(1) |
| O(7) | 17(1) | 22(1) | 39(1) | -4(1) | 9(1) | 1(1) |
| O(8) | 24(1) | 36(2) | 24(1) | -4(1) | -9(1) | 7(1) |
| O(9) | 22(1) | 20(1) | 20(1) | 3(1) | -2(1) | 8(1) |
| O(10) | 15(1) | 21(1) | 30(1) | 0(1) | 5(1) | 5(1) |
| N(1) | 18(1) | 24(1) | 18(1) | 3(1) | 5(1) | 9(1) |
| C(1) | 23(2) | 24(2) | 22(2) | 0(1) | 4(1) | 11(1) |
| C(2) | 19(2) | 29(2) | 18(2) | 1(1) | -1(1) | 6(1) |
| N(2) | 16(1) | 25(1) | 19(1) | 4(1) | 1(1) | 8(1) |
| C(3) | 16(2) | 31(2) | 27(2) | 9(1) | 9(1) | 9(1) |
| C(4) | 15(2) | 29(2) | 27(2) | 4(1) | 5(1) | 10(1) |
| N(3) | 19(1) | 27(2) | 23(1) | 0(1) | 1(1) | 7(1) |
| C(5) | 24(2) | 25(2) | 50(2) | 0(2) | 10(2) | 10(2) |
| C(6) | 23(2) | 28(2) | 42(2) | 9(2) | 5(2) | 10(2) |
| N(4) | 22(2) | 19(1) | 29(2) | 5(1) | 5(1) | 7(1) |
| C(7) | 28(2) | 28(2) | 30(2) | 9(1) | 12(1) | 11(2) |
| C(8) | 26(2) | 28(2) | 21(2) | 6(1) | 6(1) | 11(2) |
| C(9) | 20(2) | 32(2) | 19(2) | 1(1) | 6(1) | 13(2) |
| C(10) | 16(2) | 34(2) | 17(1) | 2(1) | 5(1) | 13(1) |
| C(11) | 20(2) | 30(2) | 29(2) | 6(1) | 7(1) | 9(2) |
| C(12) | 24(2) | 30(2) | 27(2) | -3(1) | 1(1) | 13(2) |
| C(13) | 20(2) | 38(2) | 14(1) | -2(1) | 1(1) | 11(2) |
| C(14) | 25(2) | 40(2) | 24(2) | 9(1) | 10(1) | 16(2) |
| C(15) | 25(2) | 30(2) | 28(2) | 6(1) | 8(1) | 13(2) |
| N(5) | 30(2) | 39(2) | 21(1) | -1(1) | 2(1) | 17(2) |
| O(11) | 25(2) | 39(2) | 101(3) | -23(2) | -14(2) | 11(1) |
| O(12) | 97(3) | 66(3) | 46(2) | 16(2) | 14(2) | 37(2) |
| O(13) | 94(3) | 93(3) | 38(2) | -3(2) | 7(2) | 36(3) |
| O(14) | 41(2) | 77(3) | 76(3) | -22(2) | 13(2) | -3(2) |
| O(15) | 87(3) | 75(3) | 59(2) | 3(2) | 30(2) | 10(3) |
| O(16A) | 19(3) | 53(4) | 64(4) | 20(3) | 2(3) | 1(3) |
| O(16B) | 32(4) | 31(4) | 66(6) | 14(4) | -2(4) | 5(4) |

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|------|-------|-------|
| H(1O) | 12284 | -139 | 4285 | 34 |
| H(2O) | 12808 | 1019 | 4828 | 34 |
| H(1A) | 9054 | -185 | 2097 | 27 |
| H(1B) | 8502 | 94 | 1073 | 27 |
| H(2A) | 6549 | 605 | 1713 | 28 |
| H(2B) | 6330 | -769 | 1869 | 28 |
| H(2N2) | 7482 | -152 | 3332 | 23 |
| H(3A) | 5944 | 610 | 4169 | 29 |
| H(3B) | 4863 | -111 | 3198 | 29 |
| H(4A) | 5465 | 1718 | 2515 | 28 |
| H(4B) | 4844 | 1891 | 3503 | 28 |
| H(1N3) | 7399 | 2951 | 4206 | 29 |
| H(5A) | 7928 | 4644 | 3622 | 40 |
| H(5B) | 6224 | 3956 | 3048 | 40 |
| H(6A) | 7283 | 3257 | 1777 | 37 |
| H(6B) | 7971 | 4722 | 1957 | 37 |
| H(4C) | 9536 | 3445 | 2832 | 28 |
| H(4D) | 10185 | 4758 | 2703 | 28 |
| H(7A) | 11307 | 3991 | 1690 | 34 |
| H(7B) | 9916 | 4122 | 1030 | 34 |
| H(8A) | 8414 | 2062 | 944 | 29 |
| H(8B) | 10086 | 2147 | 726 | 29 |
| H(9A) | 11141 | 1371 | 2982 | 27 |
| H(9B) | 11754 | 2703 | 2656 | 27 |
| H(11) | 11440 | -326 | 2027 | 31 |
| H(12) | 12939 | -917 | 1044 | 32 |
| H(14) | 14686 | 2525 | 318 | 33 |
| H(15) | 13170 | 3096 | 1295 | 32 |
| H(3O) | 5407 | 1801 | 5544 | 89 |
| H(4O) | 5010 | 2758 | 5537 | 89 |
| H(5O) | -267 | 3653 | 9089 | 101 |
| H(6O) | -1760 | 3447 | 9377 | 101 |
| H(7O) | 2227 | 3249 | 8805 | 114 |
| H(8O) | 880 | 3261 | 9142 | 114 |
| H(9O) | 16562 | 4059 | 7555 | 110 |
| H(10O) | 14996 | 3810 | 7664 | 110 |
| H(11O) | 2804 | 6162 | 10022 | 118 |
| H(12O) | 3074 | 5069 | 9980 | 118 |
| H(19O) | 16763 | 4819 | 5646 | 72 |
| H(20O) | 15670 | 4706 | 5177 | 72 |

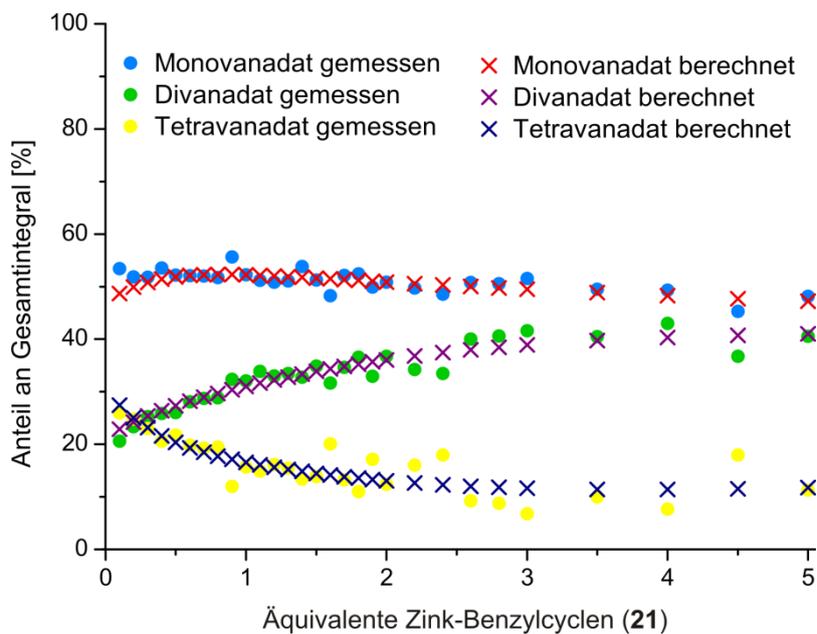
18.2 Rechnungen zu den ^{51}V -NMR Titrationen

Abb. 18.1: Berechnete und gemessene Anteile der Integrale der einzelnen Vanadatspezies am Gesamtintegral im Verlauf der Titration von Zink-Benzylcyclen (21) zu einer 1.50 mM Vanadatlösung bei pH 7.5.

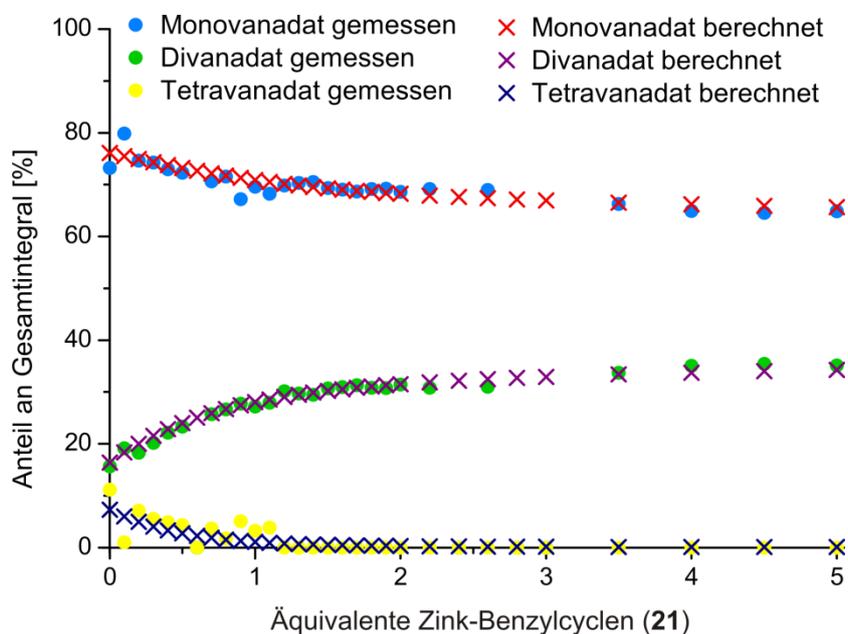


Abb. 18.2: Berechnete und gemessene Anteile der Integrale der einzelnen Vanadatspezies am Gesamtintegral im Verlauf der Titration von Zink-Benzylcyclen (21) zu einer 1.50 mM Vanadatlösung bei pH 8.5.

18.3 Bestimmung der Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung

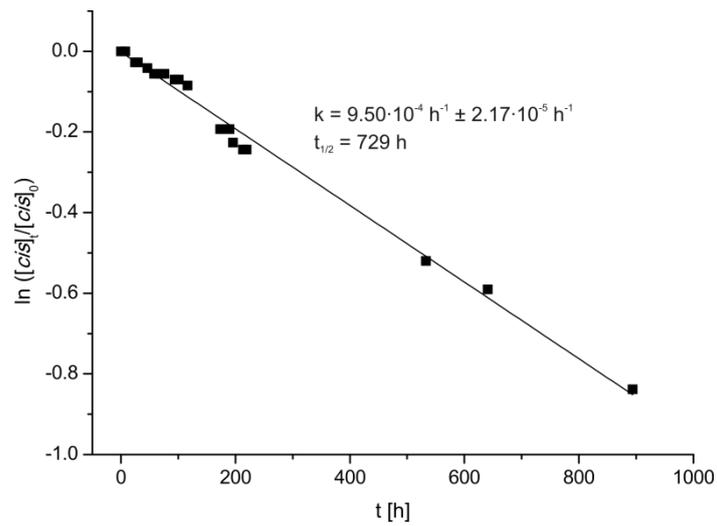


Abb. 18.3: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von *cis*-17 bei pH 7.5 (Puffer: HEPES 53).

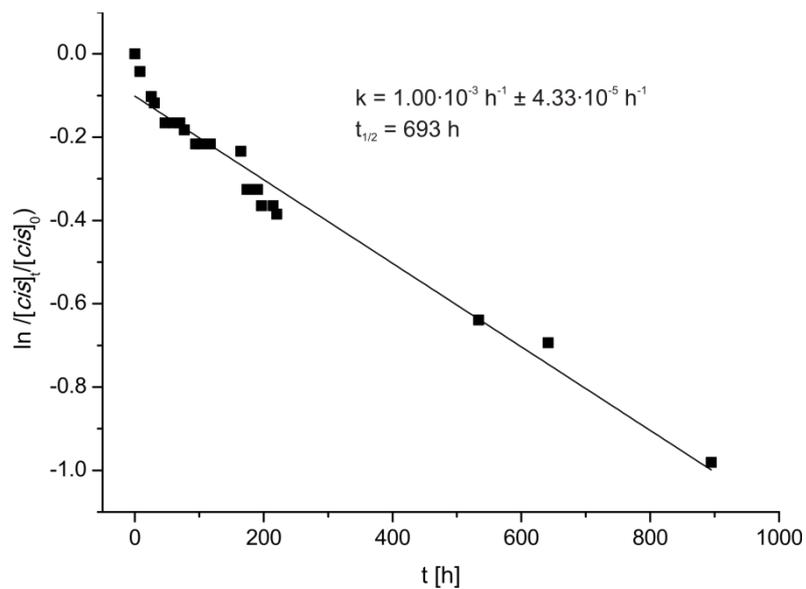


Abb. 18.4: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von *cis*-17 bei pH 8.5 (Puffer: EPPS 54).

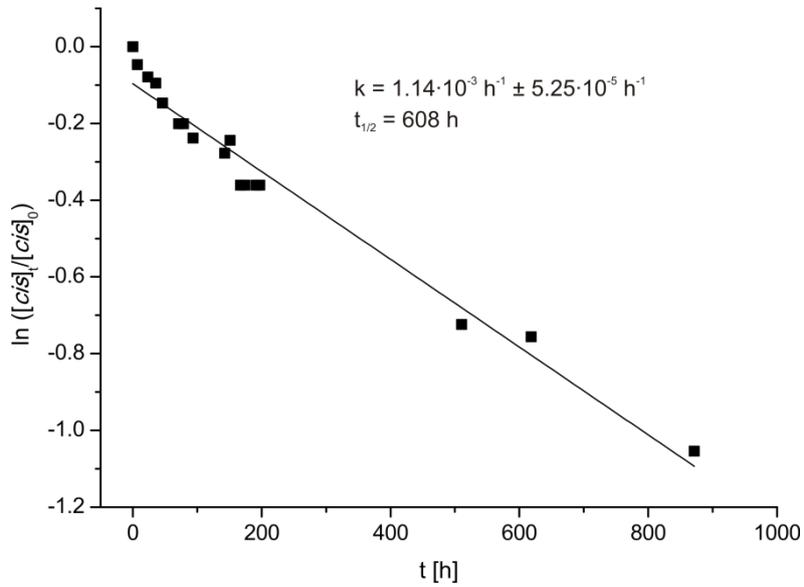


Abb. 18.5: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von *cis*-17 bei pH 9.5 (Puffer: CHES 55).

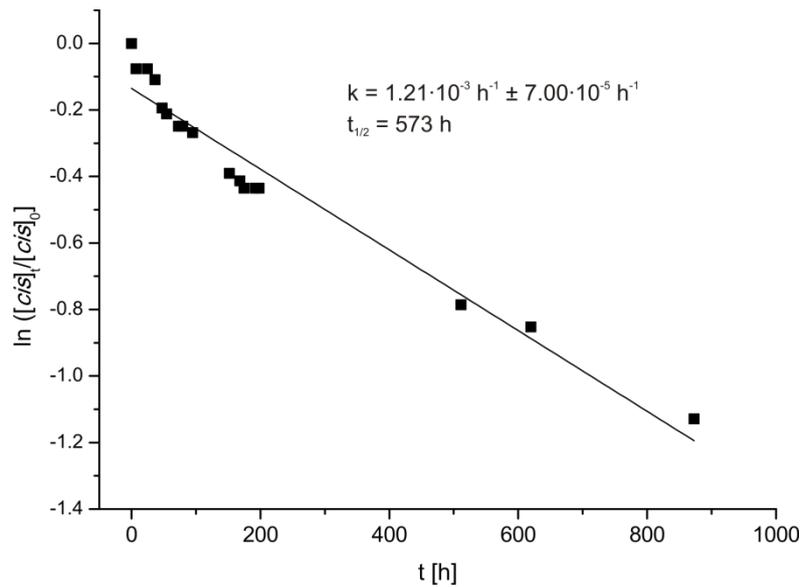


Abb. 18.6: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von *cis*-17 bei pH 10.5 (Puffer: CAPS 56).

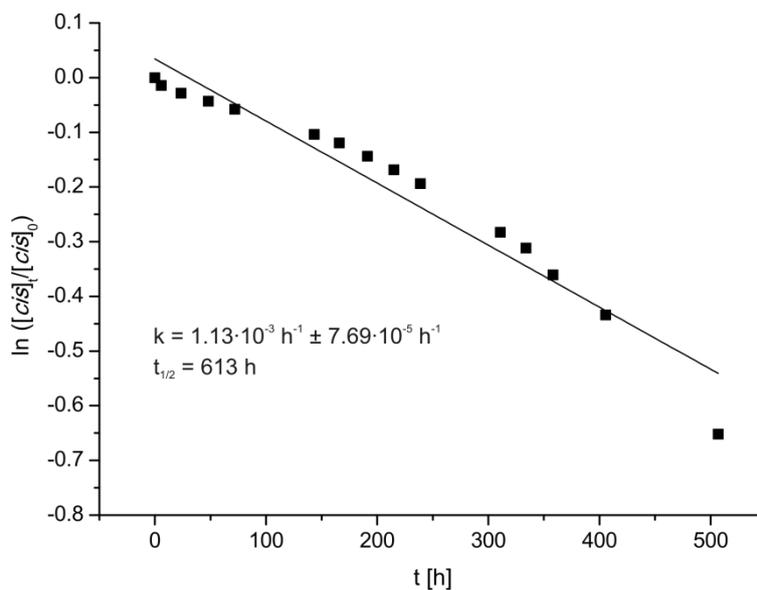


Abb. 18.7: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von *cis*-17 bei pH 9.5 in Abwesenheit von Vanadat.

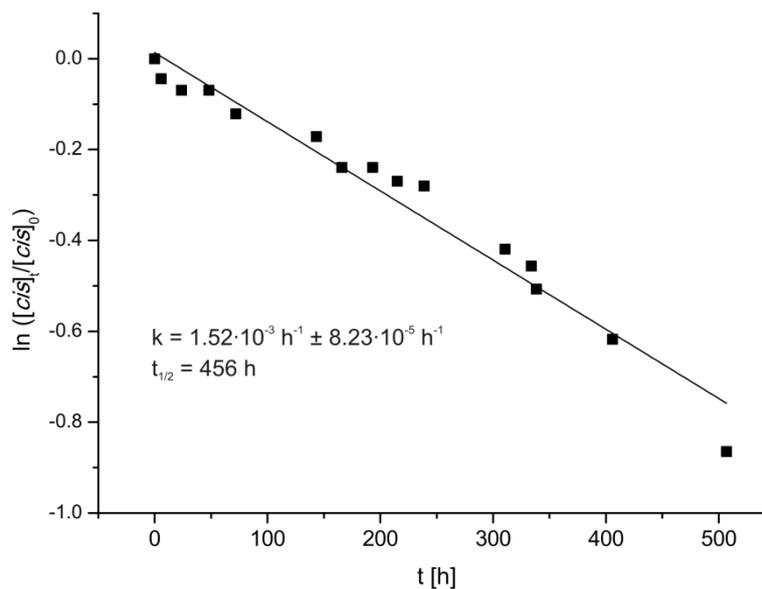


Abb. 18.8: Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von *cis*-17 bei pH 9.5 in Anwesenheit von Vanadat ($[17] = 5.00 \text{ mM}$, $[V]_{\text{tot}} = 5.00 \text{ mM}$).

18.4 Abkürzungen

| | |
|---------------------|---|
| ADP | Adenosindiphosphat |
| aliph. | aliphatisch |
| arom. | aromatisch |
| asym. | asymmetrisch |
| ATP | Adenosintriphosphat |
| ATR | Attenuated Total Reflection |
| Ausb. | Ausbeute |
| Boc | <i>tert</i> -Butyloxycarbonyl |
| C | Konzentration |
| CAPS | 3-(Cyclohexylamino)-1-propansulfonsäure |
| CDCl ₃ | deut. Chloroform |
| CHES | 2-(Cyclohexylamino)-1-ethansulfonsäure |
| CI | Chemische Ionisation |
| d | Tag(e) |
| D | Diffusionskoeffizient |
| Def. | Deformationsschwingung |
| dest. | destilliert |
| deut. | deutert |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DMSO-d ₆ | deut. Dimethylsulfoxid |
| D ₂ O | Deuteriumoxid |
| EI | Electron Impact |
| EPSP | 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-propansulfonsäure |
| eq. | Äquivalente |
| ESI | Elektrospray-Ionisation |
| EXSY | Exchange Spectroscopy |
| η | Viskosität |
| FT | Fourier Transform |
| h | Stunde(n) |
| HEPES | 4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-ethansulfonsäure |
| Hz | Hertz |

| | |
|-----------|------------------------------------|
| IR | Infrarot |
| ITC | Isotherme Titrationskalorimetrie |
| k | Geschwindigkeitskonstante |
| k. A. | keine Angaben |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| Lsg. | Lösung |
| M | mol/ Liter |
| MeOH | Methanol |
| MHz | Megahertz |
| Min | Minute(n) |
| mM | mmol/ Liter |
| MS | Massenspektrometrie |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| NS | Number of scans (Anzahl der Scans) |
| org. | organisch |
| P_i | Monophosphat |
| ppm | parts per million |
| R_f | Retention Factor |
| RK | Reaktionskoordinate |
| R_0 | Hydrodynamischer Radius |
| Smp. | Schmelzpunkt |
| T | Temperatur |
| t | Zeit |
| t_m | Mischzeit |
| $t_{1/2}$ | Halbwertszeit |
| TFA | Trifluoressigsäure |
| TMS | Tetramethylsilan |
| tot | total |
| UV | Ultraviolett |
| Vis | Visible |

19 Literatur

- [1] R. Harrer, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 234–241.
- [2] P. D. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2296–2307.
- [3] R. L. Cross, *Ann. Rev. Biochem.* **1981**, 50, 681–714.
- [4] R. A. Capaldi, R. Aggeler, *Trends Biochem. Sci.* **2002**, 27, 154–160.
- [5] P. D. Boyer, *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, 1140, 215–250.
- [6] P. D. Boyer, *Ann. Rev. Biochem.* **1997**, 66, 717–749.
- [7] J. P. Abrahams, A. G. W. Leslie, R. Lutter, J. E. Walker, *Nature* **1994**, 370, 621–628.
- [8] D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, *Science* **1999**, 286, 1700–1705.
- [9] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 451–453.
- [10] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, K. C. Jones, K. E. Plute, K. E. Mertes, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6330–6335.
- [11] T. Koike, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8935–8941.
- [12] T. Koike, S. Kajitani, I. Nakamura, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1210–1219.
- [13] E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3068–3076.
- [14] S. Aoki, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4542–4548.
- [15] S. Mizukami, T. Nagano, Y. Urano, A. Odani, K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 134, 3920–3925.
- [16] A. Riechers, F. Schmidt, S. Stadlbauer, B. König, *Biconjugate Chem.* **2009**, 20, 804–807.
- [17] A. Grauer, A. Riechers, S. Ritter, B. König, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8922–8927.
- [18] S. E. Bunn, C. T. Liu, Z.-L. Lu, A. A. Neverov, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16238–16248.
- [19] A. Ojida, Y. Mito-oka, M. Inoue, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6256–6258.
- [20] X. Zhang, W.-D. Woggon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14138–14139.
- [21] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1995**, 779.
- [22] D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem Rev.* **2004**, 104, 849–902.

- [23] N. D. Chasteen, *Struct. Bond.* **1983**, *53*, 105–138.
- [24] D. Rehder, T. Polenova, M. Bühl, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **2007**, *62*, 49–114.
- [25] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1995**, 1443–1445.
- [26] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 5. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2002**, 790–791.
- [27] E. Haid, D. Köhnlein, G. Kössler, O. Lutz, W. Schich, *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 145–150.
- [28] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1995**, 806.
- [29] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 5. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2002**, 502.
- [30] M. J. Deery, T. Fernandez, O. W. Howarth, K. R. Jennings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2177–2183.
- [31] R. J. Falconer, A. Penkova, I. Jelesarov, B. M. Collins, *J. Mol. Recognit.* **2010**, *23*, 395–413.
- [32] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [33] F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer, J. Vor der Brüggen, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1–5.
- [34] F.-W. Schulze, H.-J. Petrick, H. K. Cammenga, H. Klinge, *Z. Phys. Chem.* **1977**, *107*, 1–9.
- [35] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915–1925.
- [36] T. Naito, K. Horie, I. Mita, *Polymer* **1993**, *34*, 4140–4145.
- [37] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chem. Phys.* **1982**, *71*, 87–99.
- [38] P. Haberfield, P. M. Block, M. S. Lux, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5804–5806.
- [39] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875–1890.
- [40] T. Asano, T. Yano, T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4900–4904.
- [41] T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martinez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8098–8099.

- [42] T. Ikegami, N. Kurita, H. Sekino, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4555–4562.
- [43] E. Wei-Guang Diao, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 950–956.
- [44] T. Kobayashi, E. O. Degenkolb, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2431–2434.
- [45] I. K. Lednev, T.-Q. Ye, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13338–13341.
- [46] C. Renner, L. Moroder, *ChemBioChem* **2006**, *7*, 868–878.
- [47] B. Buchheim-Stehn, *Dissertation*, Universität Kiel, **2008**.
- [48] B. Jousseme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297–5306.
- [49] J. Huuskonen, J. Schulz, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2267–2272.
- [50] H. G. O. Becker, *Organikum*, 22. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**, 205.
- [51] J.-J. Yaouanc, N. Le Bris, G. Le Gal, J.-C. Clément, H. Handel, H. des Abbayes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 206–207.
- [52] K. P. Pulukkody, T. J. Norman, D. Parker, L. Royle, C. J. Broan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 605–620.
- [53] A.-C. Hervé, J.-J. Yaouanc, J.-C. Clément, H. des Abbayes, L. Toupet, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 214–222.
- [54] J. Massue, S. E. Plush, C. S. Bonnet, D. A. Moore, T. Gunnlaugsson, *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 8052–8055.
- [55] K. Maie, M. Nakamura, K. Yamana, *Nucleosides, Nucleotides, and Nucleic Acids* **2006**, *25*, 453–462.
- [56] A. Beyer, *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 1638–1640.
- [57] H. J. Shine, H. Zmuda, H. Kwart, A. Gafney Horgan, M. Brechbiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5181–5184.
- [58] R. E. Lutz, M. R. Lytton, *J. Org. Chem.* **1937**, *2*, 68–75.
- [59] K. Namiki, A. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Nishihara, *Chem. Commun.* **2007**, 4650–4652.
- [60] C. Cheng, X. Wang, L. Xing, B. Liu, R. Zhu, Y. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1775–1780.
- [61] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350–2352.

- [62] D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem Rev.* **2004**, *104*, 849–902.
- [63] P. Düllberg, *Z. phys. Chem.* **1903**, *45*, 129.
- [64] F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 957–984.
- [65] F. Corigliano, S. Di Pasquale, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 99–101.
- [66] W. P. Griffith, P. J. B. Lesniak, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1066–1071.
- [67] N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1971–1996.
- [68] F. Britto, N. Ingri, L.-G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1557–1558.
- [69] F. Brito, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1968–1970.
- [70] M. R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 5975–5983.
- [71] O. W. Howarth, *Prog. Nucl. Magnet. Reson. Spectrosc.* **1990**, *22*, 453–485.
- [72] O. W. Howarth, R. E. Richards, *J. Chem. Soc.* **1965**, 864–870.
- [73] S. E. O'Donnell, M. T. Pope, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2290–2297.
- [74] M. A. Habayeb, O. E. Hileman, Jr., *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2255–2261.
- [75] E. Heath, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1105–1110.
- [76] L. Pettersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta* **1983**, *22*, 254–264.
- [77] L. Pettersson, I. Andersson, B. Hedman, *Chemica Scripta* **1985**, *25*, 309–317.
- [78] N. E. Good, G. D. Winget, W. Winter, T. N. Connolly, S. Izawa, R. M. M. Singh, *Biochemistry* **1966**, *5*, 467–477.
- [79] D. C. Crans, R. L. Bunch, L. A. Theisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7597–7607.
- [80] D. C. Crans, P. K. Shin, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1797–1806.
- [81] <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/core-bioreagents/learning-center/technical-library.html#pH>
- [82] Hanno Sell, *aktuelle Arbeiten*.
- [83] N. Ingri, I. Andersson, L. Pettersson, A. Yagasaki, L. Andersson, K. Holmström, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 717–734.
- [84] S. del Piero, A. Melchior, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi, *Ann. Chim.* **2006**, *96*, 29–49.
- [85] A. H. Cook, *J. Chem. Soc.* **1938**, 876–881.
- [86] A. H. Cook, D. G. Jones, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1309–1315.

- [87] C. Slebodnick, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 283, 37–43.
- [88] E. E. Hamilton, P. E. Fanwick, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 78–82.
- [89] H. Sell, A. Gehl, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 81–89.
- [90] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen Band 3 ³¹P-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, 1.
- [91] R. K. Osterheld, *Topics in Phosphorus Chemistry* **1972**, 7, 103–254.
- [92] T. Fleitmann, W. Henneberg, *Ann. Chem.* **1848**, 65, 304.
- [93] C. G. Lindbom, *Ber.* **1875**, 8, 122.
- [94] J. R. van Wazer, *Phosphorus and its Compounds Volume I: Chemistry*, 1. Aufl., Interscience Publishers Inc., New York, **1958**, 683.
- [95] E. Thilo, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 1056–1066.
- [96] R. N. Bell, L. F. Audrieth, O. F. Hill, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 568–572.
- [97] J. R. van Wazer, E. Karl-Kroupa, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1772.
- [98] M. M. Crutchfield, C. V. Callis, R. R. Irani, G. C. Roth, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 813–817.
- [99] S. Lindenbaum, T. V. Peters, Jr., W. Rieman III, *Anal. Chim. Acta* **1954**, 11, 530–537.
- [100] J. Beukenkamp, W. Rieman III, S. Lindenbaum, *Anal. Chem.* **1954**, 26, 505–512.
- [101] G. Kura, E. Kitamura, *J. Chromatogr.* **1993**, 628, 241–246.
- [102] J. P. Ebel, *Mémoires a la Société Chimique* **1953**, 991–998.
- [103] J. P. Ebel, *Mémoires a la Société Chimique* **1953**, 998–1000.
- [104] M. Y. Volmar, J. P. Ebel, Y. Fawzi Bassili, *Mémoires a la Société Chimique* **1953**, 1085–1088.
- [105] J. P. Ebel, *Mémoires a la Société Chimique* **1953**, 1089–1095.
- [106] S. Miyachi, *J. Biochem.* **1961**, 50, 367–371.
- [107] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier Ltd., Oxford, **2009**, 303–333.
- [108] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 520–554.
- [109] C. S. Johnson Jr., *Prog. Nucl. Magnet. Reson. Spectrosc.* **1999**, 34, 203–256.

- [110] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3.Aufl., Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**, 884.
- [111] B. González, N. Calvar, E. Gómez, Á. Domínguez, *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, 39, 1578–1588.
- [112] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 935–967.
- [113] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4546–4553.
- [114] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier Ltd., Oxford, **2009**, 290–292.
- [115] S. Macura, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **1980**, 41, 95–117.
- [116] R. Willem, *Prod. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, 20, 1–94.
- [117] D. C. Crans, C. D. Rithner, L. A. Theisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2901–2908.
- [118] M.P. Whittaker, J. Asay, E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 1005–1008.
- [119] M. J. Deery, O. W. Howarth, K. R. Jennings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4783–4788.
- [120] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**, 289.
- [121] R. E. March, *J. Mass Spectrometry* **1997**, 32, 351–369.
- [122] A. Brown, *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, 10, 3457–3477.
- [123] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633–642.
- [124] N. Nishimura, S. Kosako, Y. Sueshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 1617–1625.
- [125] Dr. Felix Köhler, aktuelle Arbeiten.
- [126] M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136.
- [127] Turbomole Version 6.0, R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Hättig, C. Huber, U. Huniar, M. Kattaneck, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. V. Arnim, F. Weigend, P. Weiss, H. Weiss, Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe, 2008.
- [128] E. J. Werner, A. Datta, C. J. Jocher, K. n. Raymond, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8696–8709.

- [129] J. Platzek, P. Blaszkiewicz, H. Gries, P. Luger, G. Michl, A. Müller-Fahrnow, B. Radüchel, D. Sülzle, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6086–6093.
- [130] S. W. Kohl, K. Kruse, M. Hummert, H. Schumann, C. Mügge, K. Janek, H. Weißhoff, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 397–406.
- [131] A. Dadabhoy, S. Faulkner, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 348–357.
- [132] S. Mizukami, K. Tonai, M. Kaneko, K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14376–14377.
- [133] G. Schulze, J. Simon, *Jander • Jahr Maßanalyse*, 16. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2003**, 213–215, 218.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Anika Gehl
Geburtsdatum: 28.05.1983
Geburtsort: Kiel
Staatsangehörigkeit: deutsch
Adresse: Woltersweg 3, 24106 Kiel
Telefon: 0431/5324158
Email: agehl@oc.uni-kiel.de

Hochschulbildung

seit 11/2008 Promotion am Otto Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrecht-Universität Kiel bei Prof. Dr. Rainer Herges

10/2003–09/2008 Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Abschluss: Diplom

03/2008–09/2008 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Rainer Herges mit dem Titel:
„Liganden für die lichtgetriebene Kondensation von Vanadaten“

Schulbildung

08/1993–06/2002 Heinrich-Heine-Schule Heikendorf
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

09/1989–07/1993 Grundschule Schönkirchen