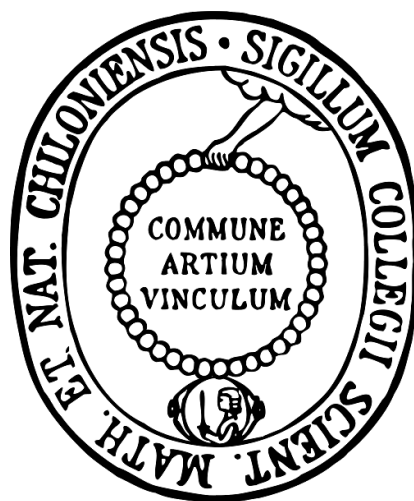


**Synthese photoschaltbarer  
Oxoanionenrezeptoren und Analyse ihrer  
Komplexbildungseigenschaften**



**Dissertation**

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

vorgelegt von

**Hanno Sell**

aus Kiel

Kiel 2013



Erster Gutachter: Prof. Dr. R. Herges

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. F. D. Sönnichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juni 2013

Zum Druck genehmigt: 6. Juni 2013

gez. Prof. Dr. W. Duschl, Dekan



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von  
Prof. Dr. Rainer Herges  
in der Zeit von Oktober 2008 bis April 2013  
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden in Kooperation im  
Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“  
und wurden veröffentlicht:

Steffen Thies, Hanno Sell, Christian Schütt, Claudia Bornholdt, Christian Näther,  
Felix Tuczek, Rainer Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.

Hanno Sell, Anika Gehl, Frank D. Sönnichsen, Rainer Herges,  
*Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 81-89.

Steffen Thies, Hanno Sell, Claudia Bornholdt, Christian Schütt, Felix Köhler,  
Felix Tuczek, Rainer Herges, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16358-16368.

Hanno Sell, Christian Näther, Rainer Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1-7.



Hiermit erkläre ich, Hanno Sell, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Es wurde von mir noch kein früherer Promotionsversuch unternommen.

Kiel, 4. April 2013

---

Hanno Sell





Meiner Familie



„Es kümmert uns wenig, ob der Äther wirklich existiert; das ist Sache des Metaphysikers; wesentlich für uns ist nur, dass alles sich abspielt, als wenn er existierte, und dass diese Hypothese für die Erklärung der Erscheinungen bequem ist. Haben wir übrigens eine andere Ursache, um an das Dasein der materiellen Objekte zu glauben? Auch das ist nur eine bequeme Hypothese; nur wird sie nie aufhören zu bestehen, während der Äther eines Tages ohne Zweifel als unnütz verworfen wird.“

HENRI POINCARÉ, *Wissenschaft und Hypothese*, **1906**, 212.



## Danksagung

Besonderer Dank gilt dem Betreuer dieser Arbeit Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für die interessante Aufgabenstellung und die vielseitige Unterstützung durch Literaturhinweise, Experimentvorschläge, Computergrafiken, Diskussionen sowie für die Organisation der vielen Kooperationen.

Die enge Zusammenarbeit verpflichtet mich gegenüber Frau Dr. Anika Gehl, Herrn Prof. Dr. Frank D. Sönnichsen, Herrn Dr. Steffen Thies und Herrn Dr. Felix Köhler zu großem Dank.

Herrn Dr. Gerhard Peters und Frau Marianne Karbstein möchte ich für die aufopferungsvolle Hilfe bei der Durchführung elektrochemischer Analysen danken. Herrn Dr. Adam Wutkowski danke ich für die Hilfe bei der Durchführung von XPS- und Röntgen-PD-Messungen. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Peter Rösner, Herrn Dirk Meyer und den Mitarbeitern der Firma DIGILAB SOFTWARE GMBH für die Zusammenarbeit bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Komplexbildung. Für die Durchführung der Festkörper-NMR Messungen danke ich Herrn Prof. Dr. Jørgen Skibstedt von der Universität in Aarhus, Herrn Prof. Dr. Christian Näther danke ich für die Durchführung der Röntgenkristallstrukturanalytik. Herrn Dr. Torsten Winkler, Frau Wiebke Wagner, Frau Regina Meinschmidt und Frau Vanessa Kahl danke ich für die vielseitige Hilfe in Computer- und organisatorischen Fragen. Herrn Dr. Jens Walter von der Firma HASSA danke ich für die Hilfe bei der Beschaffung und Planung spezieller Glasgeräte und Laborausrüstungsgegenstände. Herrn Dr. Schütz sei für die große Hilfe bei der Wartung des GC-MS-Gerätes gedankt. Dem technischen Personal der spektroskopischen Abteilung Frau Marion Höftmann, Frau Gitta Kohlmeyer-Yilmaz und Herrn Holger Franzen danke ich für die Durchführung der unzähligen NMR-Analysen, Herrn Rüdiger Kargoll für die vielen Gerätereparaturen, Herrn Peter Puddig für die Hilfe bei der Anfertigung spezieller Laborgeräte, Herrn Rolf Schmied und Frau Ulrike Drieling für die Durchführung vieler massenspektrometrischer Messungen und Herrn Andreas Wilms, Herrn Markus Luft sowie Frau Monika Bänsch für die Versorgung mit Laborverbrauchsmaterial. Frau Hannelore Pohl danke ich für die durchgeführten Synthesen und Herrn Christian Schütt für die Einführung in die Benutzung der Software TURBOMOLE.

Allen Kollegen und Kommilitonen im Arbeitskreis Herges und in der gesamten Sektion Chemie an der Christian-Albrechts-Universität danke ich für das gute Arbeitsklima und die Unterstützung.

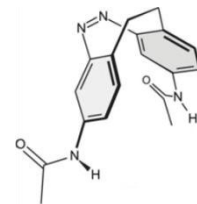
Meinen vielen Praktikanten, insbesondere jedoch Herrn Sven-Olaf Schmidt, Herrn Jan Schumacher und Frau Lisa Leben, gilt mein Dank für die tatkräftige Mitarbeit im Labor. Allen Korrekturlesern dieser Arbeit sei hier noch einmal herzlich gedankt!

Meiner Familie danke ich für die vielseitige Unterstützung und Anteilnahme.

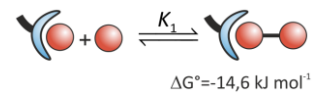
## Kurzdarstellung

Diese Arbeit soll einen Beitrag leisten zur Entwicklung eines supramolekularen Systems zur Konversion von Lichtenergie in chemische Energie. Das dabei verfolgte Konzept ist die rezeptorvermittelte, lichtgetriebene Synthese. Diese beruht auf der Verwendung eines photoschaltbaren Rezeptors, dessen eines Photoisomer nach dem Vorbild des Bindungswechselmechanismus der ATP-Synthase selektiv die Edukte einer außerhalb des Rezeptor-Substrat-Komplexes endergonischen Reaktion bindet, während dessen anderes Photoisomer die Produkte dieser Reaktion stabilisiert.

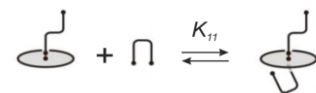
Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Synthesestrategien zur Herstellung diazocinbasierter Oxoanionenrezeptoren evaluiert, deren Selektivität gegenüber verschiedenen Phosphat- oder Vanadatoxoanionen im Zuge einer Photoisomerisierung veränderbar sein soll. Hierzu wurde mit dem aminosubstituierten Diazocin ein neuer pinzettenartiger molekularer Photoschalter hergestellt und seine photochromen und dynamischen Eigenschaften untersucht.



Darüber hinaus wurde eine Methode erarbeitet, mit der die Stöchiometrie und die thermodynamische Stabilität von Rezeptor-Vanadat-Komplexen ermittelt werden kann. Mit dieser Methode wurden die Rezeptor-Vanadat-Systeme des Zinkbenzylcyclens und eines von diesem abgeleiteten photoschaltbaren, azobenzolbasierten Rezeptors analysiert. Es zeigte sich dabei, dass das Zinkbenzylcyclen Divanadat besser bindet als Monovanadat und so eine Kondensation von Monovanadat induzieren kann. Zudem wurden die kinetischen Effekte der Komplexbildung auf die Reaktivität der Vanadate untersucht. Für den azobenzolbasierten Rezeptor wurde auf Grund der Analyse die Bildung eines sehr stabilen Tetravanadatkomplexes mit zwei Molekülen des *trans*-Isomers postuliert. Diese Annahme wird durch quantenmechanische Berechnungen gestützt, denen gemäß dieser Komplex eine tennisballartige Kapselstruktur aufweist.



Die Methode zur Gleichgewichtsanalyse von Multikomponentensystemen wurde auch zur Bestimmung aller Assoziationskonstanten der *cis*- und *trans*-Isomere photo-



dissoziierbarer Liganden (PDL) in LD-CISSL-Systemen angewandt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden die maximale Switching-Efficiency ( $SE_{\max}$ ) und die dazugehörige PDL-Konzentration ( $[PDL]_{\text{opt}}$ ) als charakteristische Parameter eines LD-CISSL-Systems ermittelt.

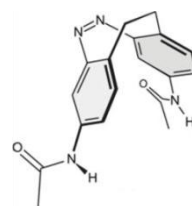




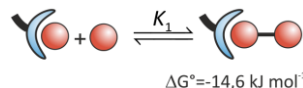
## Abstract

This thesis shall contribute to the development of a supramolecular system which is suitable to convert light energy into chemical energy according to the concept of a receptor mediated, light driven synthesis. This concept is based on the application of a photoswitchable receptor. One photoisomer selectively binds the starting materials while its other photoisomer favourably binds the products of the mediated reaction.

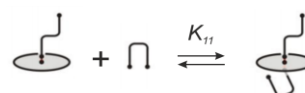
In this thesis different strategies for the synthesis of diazocine-based photoswitchable receptors were evaluated. Their selectivity towards various phosphorus and vanadium oxoanions is supposed to change upon isomerisation. Therefore an amino-substituted diazocine was synthesised as a new pincer-like photoswitchable moiety and its photochromic and dynamic properties were determined.



To determine the stoichiometry a method was developed and employed to investigate the receptor-vanadate systems of both zinc benzylcyclene and its azobenzene derivative. Thereby, it was revealed that zinc benzylcyclene binds divanadate better than monovanadate and therefore induces the condensation of monovanadate. Additionally the kinetic effects of the complexation on the reactivity of the vanadate species were determined. For the *trans* isomer of the azobenzene-based receptor the formation of a very stable 2:1 tetravanadate complex was postulated. This assumption was backed by quantum mechanical calculations which suggest a capsular structure similar to the shape of a tennis ball.



The method for the analysis of complex multicomponent systems was also used to determine all association constants of the *cis* as well as the *trans* isomers of various photodissociable ligands (PDL) in LD-CISSS systems (Light-Driven - Coordination-Induced Spin-State Switching). Computational equilibrium modelling based on these results and analytical analysis of a simplified model system revealed that the maximum switching efficiency ( $SE_{\max}$ ) and its corresponding PDL concentration ( $[PDL]_{\text{opt}}$ ) are characteristic parameters of every LD-CISSS system.





# Inhalt

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Wissenschaftlicher Hintergrund .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Energiekonversion durch lichtgetriebene Synthese .....	1
<b>1.2. Aufgabenstellung .....</b>	<b>10</b>
1.2.1. Vanadiumoxoanionenrezeptoren .....	11
1.2.2. Gleichgewichtsanalyse in LD-CISS-Systemen .....	13
<b>2. HAUPTTEIL .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1. Übersicht über die relevanten Vorarbeiten aus der Literatur .....</b>	<b>14</b>
2.1.1. Das Vanadat-Protonen-Gleichgewicht .....	14
2.1.2. Rezeptoren für die selektive Bindung bestimmter Phosphataggregate .....	21
2.1.3. Nicht-lichtgetriebene, rezeptorvermittelte Vanadatcondensation .....	29
2.1.4. Photoschaltbare Moleküle und Rezeptoren .....	30
2.1.4.1. Die Eigenschaften von Azobenzol und Diazocin .....	32
<b>2.2. Synthesen der einzelnen Rezeptoren .....</b>	<b>35</b>
2.2.1. Synthese des phenoxoverbrückten, Zink-dpa-basierten Rezeptors <b>5</b> .....	37
2.2.2. Synthese des Rezeptors Zinkbenzylcyclen (ZnBnCyc, <b>6</b> ) .....	39
2.2.3. Synthese des auf Azobenzol und Zinkcyclen basierenden Rezeptors <b>4</b> („Ohrwärmer“) .....	40
2.2.4. Synthese des auf Benzocyclen und Diazocin basierenden Rezeptors <b>7</b> .....	41
2.2.4.1. Verfolgte Synthesepäne .....	47
2.2.4.2. Zugang zur Benzocycleneinheit über Amidobenzocyclene .....	50
2.2.4.3. Syntheseweg über die BELETSKAYA-Synthese der Benzocycleneinheit .....	53
2.2.4.4. Durchführung nicht-konvergenter Synthesestrategien .....	54
2.2.4.5. Über Tetraaminodibenzyl verlaufende Synthesen .....	55
2.2.4.6. Aufbau der Benzocycleneinheiten mit der Methode nach GEHL .....	57
2.2.4.7. Aufbau der Benzocycleneinheiten über Amidobenzocyclene .....	58
2.2.4.8. Synthese über die Funktionalisierung von Diazocinen .....	59
2.2.4.9. Fazit aus den Syntheserversuchen .....	62
2.2.5. Synthese des benzotriazacyclononan-diazocinbasierten Rezeptors <b>8</b> .....	64
2.2.5.1. Aufbau der Benzotriazacyclononaneinheit über eine Diazadiethyleinheit .....	67
2.2.6. Synthese des dipicolyl-diazocinbasierten Rezeptors <b>9</b> .....	69
2.2.6.1. Synthesen über Nitro-dipicolylamin-dibenzyl .....	72
2.2.6.2. Synthese über Aminodiazocin .....	74

2.2.6.3.	Synthesen über 2,2'-Diacetamidodibenzyle .....	75
2.2.6.4.	Konvergente Synthese .....	77
2.2.6.5.	Fazit aus den Syntheseversuchen für den dpa-basierten Rezeptor <b>9</b> .....	79
<b>2.3.</b>	<b>3,3'-Diaminodiazocin als pinzettenartiger molekularer Schalter .....</b>	<b>79</b>
2.3.1.	Synthese und Derivatisierung von 3,3'-Diaminodiazocin .....	79
2.3.2.	Strukturen von 3,3'-Diaminodiazocin und 3,3'-Diacetamidodiazocin .....	80
2.3.3.	Photochrome und kinetische Eigenschaften von 3,3'-Diaminodiazocin und 3,3'-Diacetamidodiazocin .....	82
2.3.4.	Photostabilität von 3,3'-Diaminodiazocin und 3,3'-Diacetamidodiazocin .....	88
<b>2.4.</b>	<b>Analyse der Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen .....</b>	<b>89</b>
2.4.1.	Das Gleichgewichtsmodell .....	89
2.4.1.1.	Formulierung des Gleichgewichtsmodells .....	89
2.4.1.2.	Wahl der Komponentenbasis .....	91
2.4.2.	Gleichgewichtsmodellierung mit Massenbilanzgleichungen .....	93
2.4.2.1.	Aufstellung der Massenbilanzgleichungen .....	93
2.4.2.2.	Erweiterung auf Mehrphasensysteme .....	95
2.4.2.3.	Modellierung schwächerer Wechselwirkungen .....	96
2.4.3.	Die Gleichgewichtsanalyse .....	97
2.4.3.1.	Beziehung zwischen Gleichgewichtsmodell und experimentellen Daten .....	97
2.4.3.2.	Bestimmung der Modellparameter .....	100
2.4.3.3.	Modellannahmekriterien .....	101
2.4.3.4.	Separation in einfachere Subsysteme .....	102
2.4.3.5.	Gleichgewichtsanalyse mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms MICROSOFT-EXCEL <sup>®</sup> .....	102
<b>2.5.</b>	<b>Beispiel für die Anwendung des 3,3'-Diacetamidodiazocins als molekulare Pinzette .....</b>	<b>107</b>
2.5.1.	Lichtgesteuerte Bindung von Ethylendiamin .....	107
<b>2.6.</b>	<b>Analyse des Systems aus phenoxoverbrücktem Rezeptor und Vanadiumoxoanionen .....</b>	<b>111</b>
2.6.1.	<sup>31</sup> P-NMR Untersuchungen der Phosphatkomplexierung .....	114
2.6.2.	<sup>51</sup> V-NMR-Untersuchung der Vanadat-Rezeptor-Wechselwirkung in einem DMSO-Wasser- Gemisch .....	117
2.6.3.	Untersuchung der Vanadat-Rezeptor-Wechselwirkung in wässriger Lösung .....	120
2.6.3.1.	Aufklärung des Rezeptor-Protonen-Subsystems .....	120
2.6.3.2.	Kritische Betrachtung des Gleichgewichtsmodells .....	124
2.6.3.3.	Untersuchung des Rezeptor-Vanadat-Systems mit <sup>51</sup> V-NMR-Spektroskopie .....	125
2.6.3.4.	Untersuchung der im Rezeptor-Vanadat-System auftretenden Festphase .....	133

2.6.3.5.	Kristallstrukturen weiterer Oxoanionenkomplexe des phenoxoverbrückten Rezeptors <b>5</b> .....	139
<b>2.7.</b>	<b>Analyse des Zinkbenzylcyclen-Vanadiumoxoanion-Systems</b> .....	<b>142</b>
2.7.1.	Untersuchung der strukturellen Möglichkeiten von Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Komplexen ..	142
2.7.2.	Gleichgewichtsanalyse des Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Systems in wässriger Lösung mit <sup>51</sup> V-NMR-Spektroskopie .....	143
2.7.2.1.	Quantitative Auswertung der <sup>51</sup> V-NMR-Signale .....	149
2.7.2.2.	Das <sup>51</sup> V-NMR-Peakmodell.....	153
2.7.2.3.	Aufstellung eines Gleichgewichtsmodells für das Vanadat-Zinkbenzylcyclen-System ...	155
2.7.2.4.	Thermodynamischer Einfluss der Zinkbenzylcyclenkomplexierung auf das Monovanadat-Divanadat-Gleichgewicht.....	160
2.7.2.5.	Vergleich des Zinkbenzylcyclens mit anderen Oxoanionenrezeptoren .....	162
2.7.2.6.	Extrapolation der chemischen Verschiebung der <sup>51</sup> V-NMR-Signale der beteiligten Spezies .....	162
2.7.2.7.	Kritische Betrachtung des Gleichgewichtsmodells.....	166
2.7.3.	Untersuchung des kinetischen Effekts der Zinkbenzylcyclenkomplexierung auf die Vanadatkondensationsreaktion mit <sup>51</sup> V-EXSY-NMR .....	168
<b>2.8.</b>	<b>Analyse der Komplexbildung im System aus Vanadiumoxoanionen und dem photoschaltbaren azobenzolbasierten Rezeptor <b>4</b></b> .....	<b>173</b>
2.8.1.	Messungen für die Gleichgewichtsanalyse des <i>trans</i> -„Ohrwärmer“-Vanadat-Systems .....	173
2.8.2.	Messreihen für die Aufklärung der Wechselwirkung des <i>cis</i> -Isomers des photoschaltbaren Rezeptors <b>4</b> mit Vanadiumoxoanionen .....	177
2.8.3.	Entwicklung des Gleichgewichtsmodells für das System aus Vanadaten und dem <i>trans</i> -Isomer des photoschaltbaren Rezeptors <b>4</b> .....	180
2.8.4.	Photoschaltung des Aggregationsgrades von Vanadium(V)-Oxoanionen.....	183
2.8.5.	Extrapolation der chemischen Verschiebungen der <sup>51</sup> V-NMR-Signale der Komplexe aus Vanadat und dem photoschaltbaren Rezeptor <b>4</b> .....	188
2.8.6.	Kritische Betrachtung des Gleichgewichtsmodells.....	189
2.8.7.	Struktur und Stabilität des postulierten Tetravanadatkomplexes .....	191
2.8.8.	Bindungsmotiv im Divanadat-Komplex des <i>trans</i> -Isomers des Rezeptors <b>4</b> .....	194
2.8.9.	Lichtgetriebene Tetravanadatsynthese .....	195
<b>2.9.</b>	<b>Gleichgewichtsanalyse und -modellierung in LD-CISS-Systemen</b> .....	<b>197</b>
2.9.1.	Der LD-CISS-Effekt und seine Anwendung.....	197
2.9.2.	Steuerung von Systemeigenschaften mit photodissoziierbaren Liganden (PDLs) .....	200
2.9.3.	Design von PDLs für LD-CISS Systeme mit Nickel(II)-TPFPP .....	201

2.9.4.	Bestimmung der Stabilitätskonstanten in LD-CISS-Systemen mit Nickel(II)-TPFPP und azopyridinbasierten PDLs.....	204
2.9.5.	Modellierung der LD-CISS-Systeme auf Grundlage der ermittelten Gleichgewichtsmodelle.	209
2.9.6.	Vergleich der theoretischen Switching-Efficiencies mit experimentellen Daten .....	217
<b>3.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>219</b>
<b>3.1.</b>	<b>Lichtgetriebene Synthese mit photoschaltbaren Oxoanionenrezeptoren.....</b>	<b>219</b>
3.1.1.	Analyse der Rezeptor-Vanadat-Wechselwirkung mit Zinkbenzylcyclen (6) .....	221
3.1.2.	Lichtgetriebene Tetravanadatsynthese mit dem photoschaltbaren azobenzolbasierten Rezeptor 4.....	224
<b>3.2.</b>	<b>Diazocinbasierte molekulare Rezeptoren.....</b>	<b>227</b>
<b>3.3.</b>	<b>Analyse und Modellierung von PDL-gesteuerten Systemen zur Schaltung der magnetischen Suzeptibilität (LD-CISS-Systeme) .....</b>	<b>229</b>
<b>3.4.</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>237</b>
<b>4.</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>241</b>
<b>4.1.</b>	<b>Verwendete Chemikalien .....</b>	<b>241</b>
<b>4.2.</b>	<b>Verwendete Lösungsmittel .....</b>	<b>243</b>
<b>4.3.</b>	<b>Chromatographieadsorbentien .....</b>	<b>245</b>
<b>4.4.</b>	<b>Verwendete Geräte zur Analytik .....</b>	<b>245</b>
4.4.1.	Schmelzpunkte .....	245
4.4.2.	Infrarot-Spektroskopie .....	245
4.4.3.	NMR-Spektren .....	245
4.4.4.	Elementaranalysen .....	247
4.4.5.	UV-Vis Spektren .....	247
4.4.6.	pH-Wert-Messung .....	247
4.4.7.	Massenspektrometrie .....	247
4.4.8.	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Analytik (GC-MS).....	248
<b>4.5.</b>	<b>Synthese des phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor .....</b>	<b>249</b>
4.5.1.	Synthese von 2,6-Bis((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)-4-methylphenol .....	249
4.5.2.	Synthese von $Zn_2[2,6-Bis((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)-4-methylphenol](NO_3)_3$ .....	251

<b>4.6. Synthese der auf zyklischen Aminen basierenden Anionenrezeptoren .....</b>	<b>253</b>
4.6.1. Synthese von <i>N,N'</i> -(4-Methyl-1,2-phenylen)diacetamid.....	253
4.6.2. Synthese von <i>N,N'</i> -(4-Methyl-5-nitro-1,2-phenylen)diacetamid .....	254
4.6.3. Synthese von <i>N,N'</i> -(1,2-Phenylen)diacetamid.....	256
4.6.4. Synthese von <i>N,N'</i> -(4-Methyl-1,2-phenylen)bis(2-chloracetamid) .....	257
4.6.5. Synthese von <i>N,N'</i> -(4-Methyl-5-nitro-1,2-phenylen)bis(2-chloracetamid) .....	258
4.6.6. Synthese von <i>N,N'</i> -(Ethan-1,2-diylbis(4,1-phenylen))diacetamid .....	260
4.6.7. Synthese von <i>N,N'</i> -(Ethan-1,2-diylbis(2-nitro-4,1-phenylen))diacetamid .....	261
4.6.8. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-nitroanilin).....	262
4.6.9. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(benzen-1,2-diamin) .....	263
4.6.10. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(benzen-1,2-diacetamid) .....	264
4.6.11. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(benzen-1,2-di-(2-chlor)acetamid) .....	266
4.6.12. Synthese von <i>O,O',N,N'</i> -Tetratosyl- <i>N,N'</i> -bis(2-oxyethyl)ethylendiamin .....	267
4.6.13. Synthese von <i>N,N'</i> -Bis-(2- <i>p</i> -Toluolsulfonyloxyethyl)- <i>N-p</i> -toluolsulfonamid .....	269
4.6.14. Synthese von <i>N,N'</i> -(Ethan-1,2-diyl)bis(4-methylbenzensulfonamid) .....	270
4.6.15. Synthese des Dinatriumsalzes <i>N,N'</i> -(Ethan-1,2-diyl)bis(4-methylbenzensulfonamid) .....	271
<b>4.7. Synthese des auf dpa basierenden Anionenrezeptors .....</b>	<b>272</b>
4.7.1. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitroanilin).....	272
4.7.2. Synthese von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitroanilin).....	273
4.7.3. Synthese von <i>N,N'</i> -(Ethan-1,2-diylbis(3-nitro-6,1-phenylen))diacetamid .....	274
4.7.4. Synthese von <i>N,N'</i> -(Ethan-1,2-diylbis(3-amino-6,1-phenylen))diacetamid.....	275
4.7.5. Synthese von <i>N</i> -(2-Methyl-5-nitrophenyl)acetamid .....	276
4.7.6. Synthese von <i>N</i> -(5-Amino-2-methylphenyl)acetamid .....	277
4.7.7. Synthese von <i>N</i> -(5-(Bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)-2-methylphenyl)acetamid .....	278
4.7.8. Synthese von Diazocin .....	280
4.7.9. Synthese von ( <i>Z</i> )-11,12-Dihydrodibenzo[ <i>c,g</i> ][1,2]diazocin-3,8-diamin .....	282
4.7.10. Synthese von ( <i>Z</i> )- <i>N,N'</i> -(11,12-Dihydrodibenzo[ <i>c,g</i> ][1,2]diazocin-3,8-diyl)diacetamid.....	284
<b>4.8. Potentiometrische Titration mit dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5 .....</b>	<b>285</b>
4.8.1. Titration 1 .....	285
4.8.2. Titration 2 .....	286
<b>4.9. <sup>31</sup>P-NMR-Messreihen mit dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5 .....</b>	<b>289</b>
4.9.1. Messreihe mit Monophosphat (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....	289
4.9.2. Messreihe mit Pyrophosphat (Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ).....	290

<b>4.10. <sup>51</sup>V-NMR-Messreihen mit dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5</b> .....	<b>291</b>
4.10.1. Messreihe mit 0,5 mM Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> in einem DMSO-Wasser-Gemisch (3:1).....	291
4.10.2. Messreihe mit 0,5 mM Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> in HES-Pufferlösung.....	291
4.10.3. Messreihe mit 2,0 mM Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> in HES-Pufferlösung.....	292
4.10.4. Messreihe mit 0,5 mM Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> in CAPS-Pufferlösung.....	294
4.10.5. Messreihe mit 3,0 mM Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> in CAPS-Pufferlösung.....	296
4.10.6. Messreihe mit 0,5 mM Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> in HEPES-Pufferlösung.....	297
4.10.7. Messreihe mit 3,0 mM Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> in HEPES-Pufferlösung.....	299
<b>4.11. <sup>51</sup>V-NMR-Messungen mit Zinkbenzylcyclen (6) und Natriumvanadat</b> .....	<b>300</b>
4.11.1. Messreihe in HEPES-Pufferlösung.....	300
4.11.2. Messreihe in EPPS-Pufferlösung.....	303
4.11.3. Messreihe in CHES-Pufferlösung.....	306
<b>4.12. <sup>51</sup>V-NMR-Messungen mit dem azobenzolbasierten Rezeptor 4 und Natriumvanadat</b> .....	<b>309</b>
<b>4.13. Messung der Geschwindigkeit der thermischen <i>trans-cis</i>-Isomerisierung von 3,3'-Diaminodiazocin und 3,3'-Diacetamidodiazocin</b> .....	<b>312</b>
<b>4.14. Ergebnisse der Gleichgewichtsanalyse der PDLs für LD-CISS-Systeme</b> .....	<b>313</b>
4.14.1. Azopyridinbasierter PDL <b>11a</b> .....	313
4.14.2. Azopyridinbasierter PDL <b>11b</b> .....	315
4.14.3. Azopyridinbasierter PDL <b>11c</b> .....	318
4.14.4. Phenylazopyridinbasierter PDL <b>12a</b> .....	320
4.14.5. Phenylazopyridinbasierter PDL <b>12b</b> .....	323
4.14.6. Phenylazopyridinbasierter PDL <b>12c</b> .....	326
4.14.7. Phenylazopyridinbasierter PDL <b>12d</b> .....	328
4.14.8. Phenylazopyridinbasierter PDL <b>12e</b> .....	330
4.14.9. Phenylazopyridinbasierter PDL <b>12f</b> .....	333
4.14.10. Phenylazopyridinbasierter PDL <b>12g</b> .....	335
4.14.11. Phenylazopyridinbasierter PDL <b>13</b> .....	337



<b>5.</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>340</b>
5.1.	Berechnung der freien Reaktionsenthalpie der Vanadat Kondensation in Gegenwart von Zinkbenzylcyclen (6) .....	340
5.2.	Näherungsweise analytische Behandlung einfacher PDL-Systeme .....	341
5.3.	Inhalt der Daten-CD .....	347
<b>6.</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>348</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>349</b>



## 1. Einleitung

### 1.1. Wissenschaftlicher Hintergrund

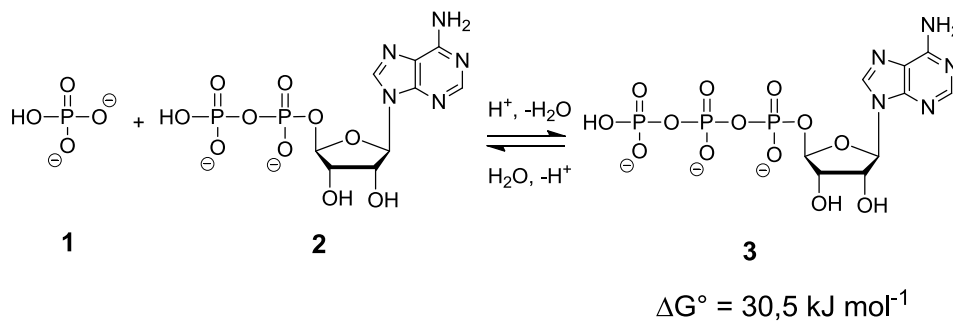
#### 1.1.1. Energiekonversion durch lichtgetriebene Synthese

Gegenstand dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Entwicklung eines supra-molekularen chemischen Systems zur Konversion von Lichtenergie in chemische Energie zu leisten. Die Konversion von Lichtenergie in chemische Energie gehört zu den wichtigsten biochemischen Grundfunktionen. Der für die belebte Natur bedeutendste Prozess, der diese Aufgabe erfüllt, ist die Photosynthese in den Algen an der Meeresoberfläche und in den Blättern grüner Pflanzen. Fast die gesamte in der belebten Natur benötigte Energie gelangt über diesen Prozess in die Biosphäre. Auf molekularer Ebene ist der Mechanismus dieses Prozesses äußerst kompliziert und setzt sich aus einer Vielzahl einfacherer Prozesse zusammen, wie z. B. der Ladungstrennung an einer Membran, dem Aufbau eines Protonengradienten und dem Antreiben endergonischer Synthesen.<sup>[1]</sup> In den vergangenen dreißig Jahren wurden viele dieser Funktionen auch schon in synthetischen supramolekularen Systemen verwirklicht. So gelang es beispielsweise STEINBERG-YFRACH *et al.*<sup>[2,3]</sup> 1997, die lichtinduzierte Ladungstrennung in einem synthetischen Porphyrin für den Aufbau eines Protonengradienten über einer Membran zu nutzen. Ein weiteres bedeutendes Beispiel für die Energiekonversion in einem künstlichen supramolekularen System ist der von SHINKAI *et al.*<sup>[4-6]</sup> in den 1980er-Jahren entwickelte aktive Transport von Kationen. SHINKAI koppelte dabei die freie Reaktionsenthalpie einer Redoxreaktion mit Hilfe eines Lariatethers an die Energie eines Kationengradienten über einer organischen Phase.

Ein für die Supramolekulare Chemie besonders interessanter Prozess in der Photosynthese ist jedoch die von dem Enzym ATP-Synthase vermittelte energetische Kopplung zwischen einem Protonengradienten über einer Membran und dem chemischen Gleichgewicht zwischen ATP (**3**), ADP (**2**) und Monophosphat (**1**, P<sub>i</sub>). An der Funktion dieses enzymatischen Systems orientiert sich das seit 2001 von HERGES<sup>[7-13]</sup> verfolgte Konzept der Energiekonversion durch lichtgetriebene

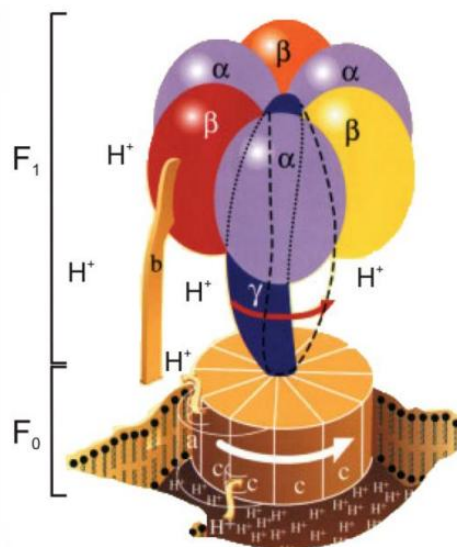
Synthese. Zur Entwicklung dieses Konzepts soll auch diese Arbeit beitragen. Daher sei der von der ATP-Synthase vermittelte Mechanismus hier kurz skizziert:

Das ATP-ADP-P<sub>i</sub>-System ist als das universelle Energieverteilungssystem in allen lebenden Organismen anzutreffen. Durch die Umsetzung von ADP (**2**) und P<sub>i</sub> (**1**) in ATP (**3**) können jeweils 30,5 kJ/mol gespeichert oder durch die Rückreaktion wieder freigesetzt werden (Schema 1).



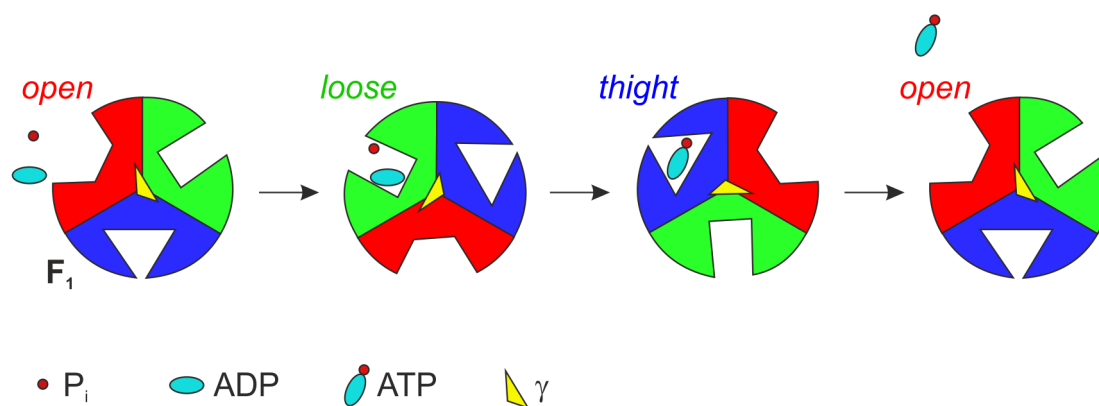
**Schema 1:** Im ATP/ADP, P<sub>i</sub>-Gleichgewicht weist die Kondensation eine hohe freie Standardreaktionsenthalpie auf.

Die Struktur der ATP-Synthase ist in Abbildung 1 schematisch wiedergegeben.



**Abb. 1:**<sup>[14]</sup> Schematische Skizze der ATP-Synthase mit ihren wesentlichen Struktureinheiten.

Die Struktur der ATP-Synthase besteht im Wesentlichen aus einem membran-durchspannenden Teil  $F_0$  und einem in das Zellmedium hineinragenden Teil  $F_1$ . Beide Teile sind über eine Art asymmetrischer Achse  $\gamma$  und einer Art Stator  $b$  miteinander verbunden. Ein Protonenfluss durch den  $F_0$ -Teil setzt die Achse  $\gamma$  in Rotation. Diese Rotation der Achse induziert im  $F_1$ -Teil eine zyklische Abfolge von Konformationsänderungen, auf der der sogenannte Bindungswechselmechanismus der ATP-Synthase beruht.<sup>[1]</sup> Seine Funktionsweise ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.



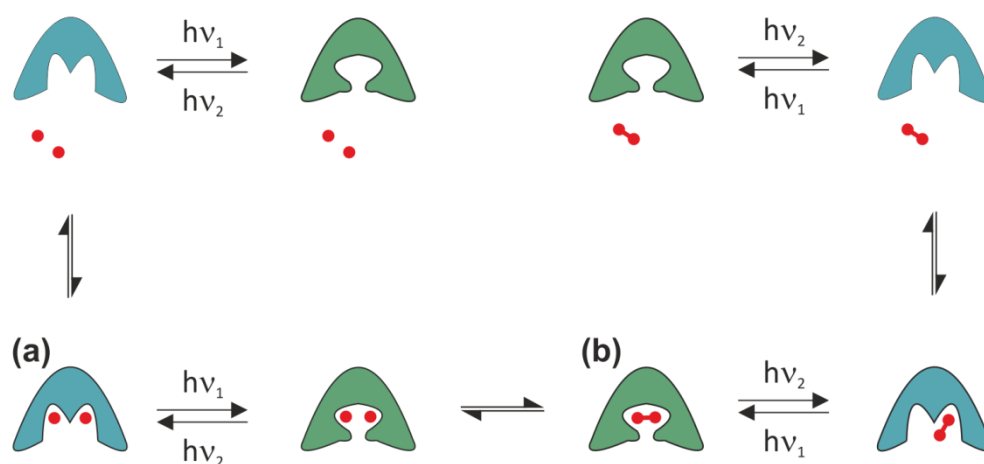
**Abb. 2:** Schema des Bindungswechselmechanismus an der  $F_1$ -Einheit der ATP-Synthase. Zur besseren Übersichtlichkeit ist der Mechanismus nur für die Bindungsstelle im oberen linken Drittel dargestellt.

Der  $F_0$ -Teil weist drei Bindungsstellen auf, die jeweils mit der Rotation der Achse  $\gamma$  zyklisch von einer „loose“ in eine „tight“ und von dieser in eine „open“ genannte Konformation wechselt. Dabei wird in der „loose“-Konformation selektiv ADP (2) und  $P_i$  (1) nebeneinander in der Bindungstasche gebunden. Beim Übergang in die „tight“-Konformation wird die kinetische Hemmung einer Kondensationsreaktion zwischen dem Monophosphat (1) und dem ADP (2) herabgesetzt und das freiwerdende Wassermolekül räumlich von den Reaktanden getrennt. In der „tight“-Konformation wird nun das energiereiche Produkt ATP (3) durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen stabilisiert. Mit dem anschließenden Wechsel in die das ATP (3) nicht mehr bindende „open“-Konformation wird das energiereiche Kondensationsprodukt freigesetzt. Diese Abspaltung des ATPs (3) ist der einzige für sich endergonische Reaktionsschritt im gesamten Syntheseverlauf. Durch den parallelen Ablauf von drei Konformationswechseln im  $F_1$ -Teil, bei dem an jeweils

zwei Bindungsstellen exergonische Reaktionen ablaufen, die den Energieaufwand dieses Schrittes teilweise kompensieren, wird die Abspaltung jedoch erleichtert.

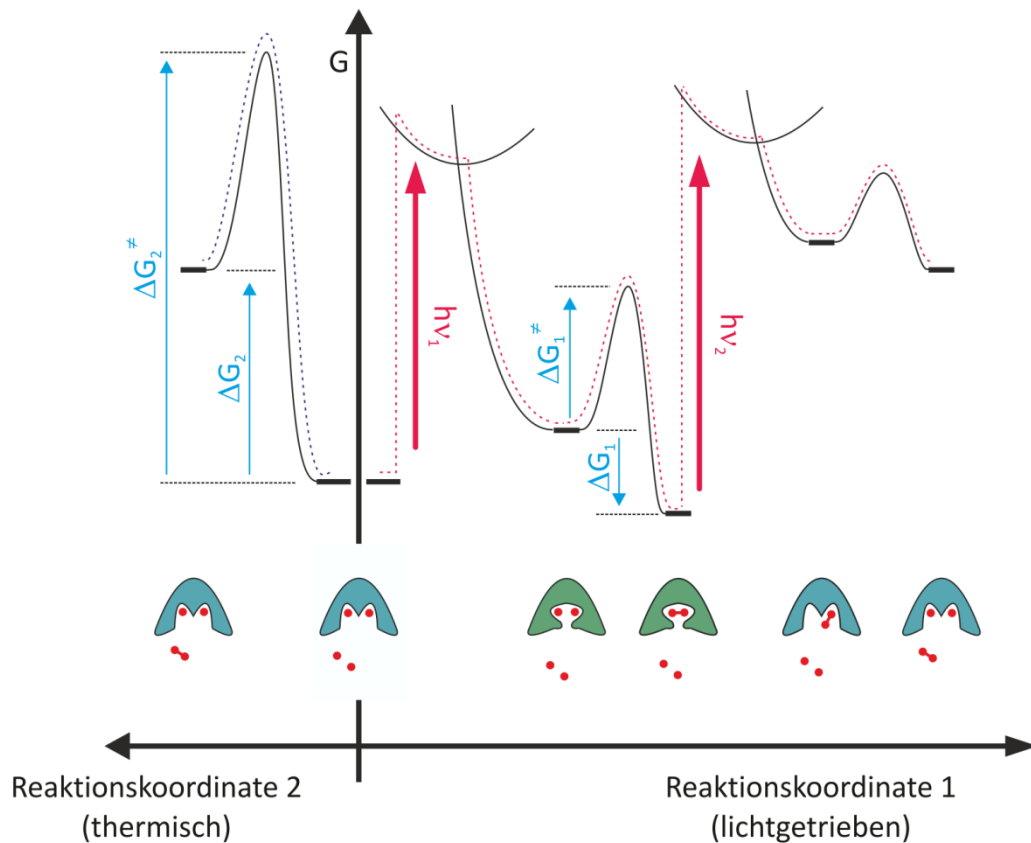
Das von HERGES *et al.*<sup>[11]</sup> vorgestellte Konzept zur lichtgetriebenen Synthese zielt nun darauf ab, den Bindungswechselmechanismus in einem synthetischen photoschaltbaren Rezeptor nachzubilden. Die in einem Photoisomerisierungsprozess des Rezeptors absorbierte Lichtenergie soll dabei zum Antrieb einer endergonischen Reaktion zwischen gebundenen Substratmolekülen genutzt werden.

Das einfachste Design für ein solches System besteht dabei aus einem symmetrischen, ditopen Rezeptor, der in Form von zwei Photoisomeren vorliegen kann, sowie Substratmolekülen, die in einer einfachen Reaktion dimerisiert werden können. Bindet nun das eine Photoisomer des Rezeptors selektiv zwei monomere Substratmoleküle und das andere Photoisomer selektiv das Dimer, so kann durch die Photoisomerisierung des Rezeptorkomplexes mit zwei Monomereinheiten (a in Abb. 3) in das dimerbindende Isomer die Dimerisierung der gebundenen Monomere induziert werden. Aus dem so gebildeten Dimer-Rezeptor-Komplex (b in Abb. 3) kann das Dimer nun durch eine weitere Photoisomerisierung des Rezeptors zurück in die monomerbindende Konformation freigesetzt werden. In Abbildung 3 ist dieser Prozess schematisch dargestellt.



**Abb. 3:** Schematische Darstellung des Mechanismus der lichtgetriebenen Synthese mit einem photoschaltbaren Rezeptor.

Die energetischen Verhältnisse auf der Reaktionskoordinate für eine lichtgetriebene, rezeptorvermittelte endergonische Dimerisierung sind in Abbildung 4 dargestellt. Zum Vergleich zeigt diese Abbildung zusätzlich den Energieverlauf der gleichen Reaktion außerhalb des photoschaltbaren Rezeptors (Reaktionskoordinate 2).



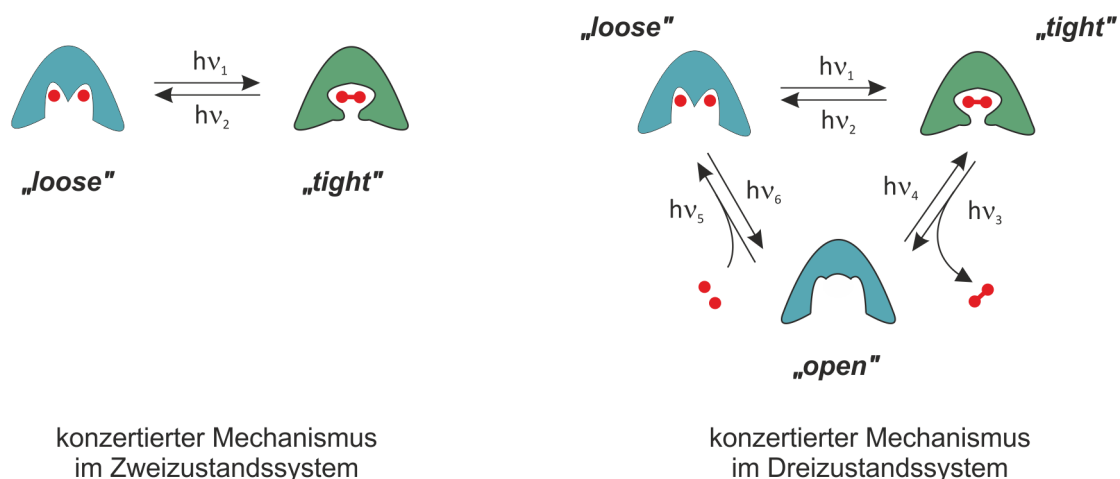
**Abb. 4:** Die energetischen Verhältnisse auf der Reaktionskoordinate mit (Reaktionskoordinate 1) und ohne (Reaktionskoordinate 2) Einbeziehung des photoschaltbaren Rezeptors.

Bei der Betrachtung des Energieschemas in Abbildung 4 werden die Bedingungen für das Funktionieren dieses Systems deutlich: Die Reaktion muss ohne Rezeptor bzw. außerhalb des Rezeptors endergonisch sein. Darüberhinaus muss die Aktivierungsbarriere für die Rückreaktion hoch genug sein, damit das Produkt nicht sofort wieder zerfällt. Innerhalb des Liganden in der produktbindenden Konfiguration muss die Reaktion dagegen exergonisch, d.h. spontan verlaufen ( $\Delta G_1 < \Delta G_2$ ). Dazu muss der Rezeptor das Produkt in der produktbindenden Konfiguration deutlich besser binden als die Edukte. Das erfordert ein Rezeptor-

design, welches auf die Bindung des Produktes optimiert ist. Des Weiteren muss die Bindungsbildung durch den Liganden in der produktbindenden Konfiguration katalysiert werden ( $\Delta G_1^\ddagger < \Delta G_2^\ddagger$ ). Der Grund ist folgender: Wenn, wie oben erwähnt, die Zerfallsreaktion außerhalb des Liganden eine Aktivierungsbarriere besitzt, die hoch genug ist, um einen spontanen Zerfall zu verhindern, dann ist die Aktivierungsbarriere für die Bildung des Produktes noch höher. Diese Aktivierungsbarriere muss durch die katalytische Wirkung des Liganden soweit gesenkt werden, dass die Produktbildung unter den gegebenen Bedingungen stattfinden kann. In der eduktbindenden Konfiguration muss das Produkt schlechter gebunden werden als die Edukte, sodass nach der Photoisomerisierung der produktbindenden Form des Rezeptors eine spontane Freisetzung des Produktes stattfindet.

Ausgehend von diesem einfachen Design können auch kompliziertere Systeme entworfen werden. So sind beispielsweise auch Rezeptoren mit mehr als zwei Photoisomeren denkbar. Genauso können nicht-symmetrische Rezeptorstrukturen in Betracht gezogen werden, die auch die Umsetzung unterschiedlicher Gastmoleküle miteinander ermöglichen. Die Verwendung von Rezeptoren mit mehr als zwei Konformationen hätte beispielsweise den Vorteil, dass die Produktabspaltung auf einem anderen Wege als der Umkehrung der Produktbildung ablaufen kann, wie es beim Bindungswechselmechanismus der ATP-Synthase möglich ist. Der in ihm verwendete Ablauf der Reaktionsvermittlung über das gerichtete Durchlaufen eines Zyklus aus den drei Konformationen „loose“, „tight“ und „open“ schließt die Gefahr der Umkehrung der Produktbildung im Zuge der Abspaltung aus. Beim Wechsel zwischen nur zwei Zuständen „loose“ und „tight“ hingegen kann durch diese Reaktion die Ausbeute vermindert werden, wenn Rezeptorisomerisierung und Substratumwandlung konzertiert ablaufen (Abbildung 5).





**Abb. 5:** Im Falle einer mit der Rezeptorisomerisierung konzertiert ablaufenden Substratumwandlung kann die Produktausbeute in einem Zweizustandssystem sehr gering sein. Die Verwendung eines Dreizustandssystems ermöglicht die Umgehung der Rückreaktion in einem gerichteten Prozess.

Die Verwendung nicht-symmetrischer Rezeptoren könnte für die Realisierung einer Katalysfunktion in der produktbindenden Konformation vorteilhaft sein. Ein Beispiel für die Katalyse des Aufbaus der Phosphorsäureanhydridbindung in ATP (**3**) haben LEHN *et al.*<sup>[15-19]</sup> in den 1980er Jahren veröffentlicht. Ihnen gelang es, mit Hilfe eines katalytischen Systems ATP (**3**) aus Acetylphosphat und ADP (**2**) herzustellen.

#### Lichtgetriebene Synthese mit photoschaltbaren Vanadatzeptoren

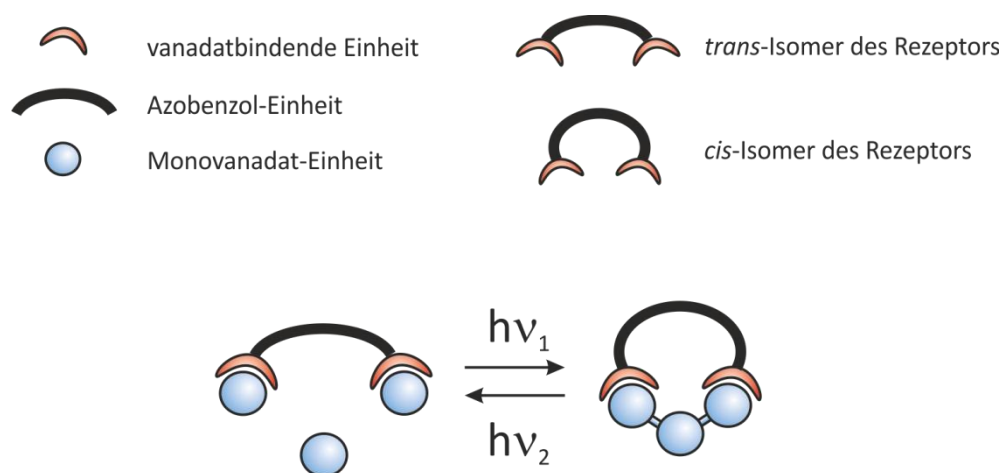
Von HERGES *et al.*<sup>[7-12]</sup> wird nun als erster naheliegender Schritt in der Entwicklung eines Systems zur lichtgetriebenen, rezeptorvermittelten Synthese nach dem Vorbild des Bindungswechselmechanismus der ATP-Synthase der Einsatz eines photoschaltbaren Vanadiumoxoanionenrezeptors verfolgt. Die Vanadiumoxoanionen eignen sich als Substratmoleküle besonders gut, da sie eine Reihe von Isopolybasen bilden, die durch Bildung oder Hydrolyse von Anhydridbindungen zwischen zwei tetraedrischen  $\text{VO}_4$ -Einheiten ineinander umgewandelt werden können (Kapitel 2.1.1).<sup>[20]</sup> Diese Umwandlungen laufen bei Raumtemperatur ohne Katalysator ab, sodass sich das thermodynamische Gleichgewicht im Substratsystem schnell einstellt.<sup>[20]</sup> Die guten NMR-spektroskopischen Eigenschaften des  $^{51}\text{V}$ -NMR-Kerns ( $I=7/2$ , Häufigkeit: 99,75%,  $T_1=0.4 - 5.4$  ms in Vanadiumoxoanionen<sup>[21-23]</sup>)

ermöglichen dabei auch bei niedrigen Konzentrationen eine komfortable experimentelle Untersuchung des Substratsystems.

In einem photoschaltbaren Vanadiumoxoanionenrezeptor, dessen eines Photoisomer ein Vanadiumoxoanion höheren Aggregationsgrades besser bindet als das andere, ist die thermodynamische Bedingung für die lichtgetriebene, rezeptorvermittelte Synthese erfüllt: Die freie Reaktionsenthalpie der anzutreibenden Reaktion zwischen den Substratmolekülen innerhalb des produktbindenden Komplexes ist niedriger als außerhalb ( $\Delta G_1 < \Delta G_2$  in Abb. 4). Kinetisch stabile Produkte lassen sich bei der Verwendung von Vanadaten allerdings nicht synthetisieren.

Auf Grund der großen Ähnlichkeit, die die Vanadiumoxoanionen in Bezug auf Struktur und Ladungsverteilung mit ihren Hauptgruppenanaloga, den Phosphaten, aufweisen, stellt die rezeptorvermittelte Umsetzung der Vanadiumoxoanionen zudem ein Modell für die entsprechende Umsetzung der Phosphaete dar.<sup>[24,25]</sup> Die Entwicklung eines photoschaltbaren Vanadiumoxoanionenrezeptors ist daher ein Schritt hin zur Entwicklung entsprechender Phosphatrezeptoren, die auch die Synthese kinetisch stabiler Produkte ermöglichen würden. Durch den Ersatz der Phosphate durch die Vanadate kann jedoch in diesem Entwicklungsschritt der thermodynamische Aspekt der Produktstabilisierung unabhängig von dem kinetischen Aspekt der Katalyse bearbeitet werden. Zugleich ergibt sich damit die Möglichkeit die Vorteile zu nutzen, die die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie für die Analytik bietet.<sup>[21,23]</sup>

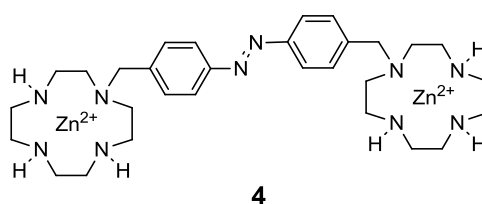
Ein einfaches Design für einen solchen photoschaltbaren Vanadiumoxoanionenrezeptor besteht aus einer photoisomerisierbaren Azobenzoleinheit, die mit zwei gleichen vanadatbindenden Einheiten zu einem ditopen, symmetrischen Rezeptor erweitert wird. Wegen der unterschiedlichen Abstände der anionenbindenden Einheiten in *trans*- und *cis*-Isomer ist zu erwarten, dass beide Isomere jeweils selektiv Vanadatanionen eines anderen Kondensationsgrades binden. Da die Hydrolyse bzw. Kondensationsreaktionen bei den Vanadaten schon bei Raumtemperatur ablaufen,<sup>[20]</sup> sollte die Photoisomerisierung der Vanadatkomplexe mit dem Rezeptor auch ohne die Verwendung eines Katalysators die Hydrolyse bzw. Kondensation der gebundenen Vanadatoxoanionen bewirken (Abbildung 6).



**Abb. 6:** Allgemeine schematische Illustration der lichtgetriebenen Vanadat-kondensation mit einem photoschaltbaren Rezeptor, bei dem das *cis*-Isomer des Rezeptors ein höheres Vanadataggregat bindet als das *trans*-Isomer.

Ein Beispiel für eine derartige - allerdings nicht lichtgetriebene - rezeptorvermittelte Kondensation von Vanadaten veröffentlichten WOGGON *et al.*<sup>[26]</sup> im Jahre 2005. Hierbei wurde durch die Zugabe eines selektiv Divanadat bindenden Rezeptors zu einer Monovanadatlösung die Kondensation des Monovanadats zu Divanadat induziert (Kapitel 2.1.4.).

Die analoge Form und Ladungsverteilung von Phosphaten und Vanadaten erlaubt es, beim Design eines aggregatselektiven Vanadaterezeptors auf die umfangreichen Vorarbeiten in der Fachliteratur über die aggregatselektive Bindung von Phosphoroxoanionen zurückzugreifen (Kapitel 2.1.2.).<sup>[27-38]</sup> Auf der Grundlage des Designprinzips der photochemisch variierbaren Abstände phosphoroxoanionenbindender Einheiten beruht auch die Struktur des neuesten von HERGES *et al.* eingesetzten photoschaltbaren auf Zinkcycleneinheiten basierenden Vanadiumoxoanionenrezeptors (**4**) (Schema 2).



**Schema 2:** Struktur des von HERGES *et al.* eingesetzten photoschaltbaren Oxoanionenrezeptors **4**.

Dieser Rezeptor wurde von BUCHHEIM-STEHN<sup>[8,10,12]</sup> und GEHL<sup>[8,10,12]</sup> synthetisiert und seine Wechselwirkungen mit Vanadium(V)-Oxoanionen <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopisch untersucht.

Von diesem Stand der Forschung aus sollen nun anhand NMR-spektroskopischer Daten thermodynamische Modelle entwickelt werden, die die Wechselwirkung von Vanadiumoxoanionen mit Rezeptoren beschreiben. Auch wird die Entwicklung einer neuen Rezeptorgeneration mit verbesserter Selektivität und Photoschaltbarkeit angestrebt.<sup>[39]</sup> In diesen neuen Rezeptorstrukturen soll die Azobenzoleinheit durch eine Diazocineinheit und die Benzylcycleneinheiten durch benzomakrozyklische Einheiten ersetzt werden. Die Verwendung der Diazocineinheit wird durch die dem Azobenzol überlegenen photochromen Eigenschaften nahegelegt.<sup>[40]</sup> In Kombination mit benzomakrozyklischen Strukturen zur Oxoanionenbindung ergeben sich zusätzlich besser vororganisierte Rezeptorstrukturen, von denen eine höhere Affinität und Selektivität der Rezeptoren erwartet werden kann.

## 1.2. Aufgabenstellung

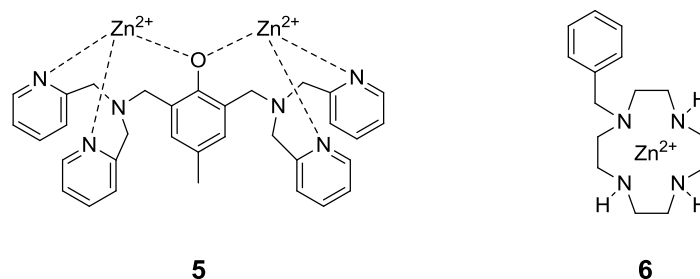
Diese Arbeit soll einen Beitrag leisten zu einem vom gegenwärtigen Stand der Forschung aus naheliegenden Schritt in Richtung auf die Entwicklung eines künstlichen Systems zur lichtgetriebenen endergonischen Synthese: der Herstellung photoschaltbarer Vanadiumoxoanionenrezeptoren, deren verschiedene Konformationen jeweils Oxoanionen unterschiedlichen Aggregationsgrades binden. Das molekulare Design dieser Rezeptoren soll auf einer Kombination von photoschaltbaren Einheiten mit schon aus der Literatur bekannten phosphatbindenden Strukturmotiven beruhen.

Neben dem Design und der Synthese dieser Rezeptoren sollen ihre Komplexbildungseigenschaften mit Vanadiumoxoanionen untersucht werden. Diese Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften macht die Analyse der chemischen Gleichgewichte in einem Multikomponentensystem notwendig.

Mit der Methode zur Gleichgewichtsanalyse in Multikomponentensystemem sollen ebenso Systeme zur sogenannten lichtgetriebenen koordinationsinduzierten Spinschaltung in Nickelporphyrinen (LD-CISSS, **L**ight-**D**riven - **C**oordination-**I**nduced **S**pin-**S**tate **S**witching)<sup>[41,42]</sup> untersucht werden.

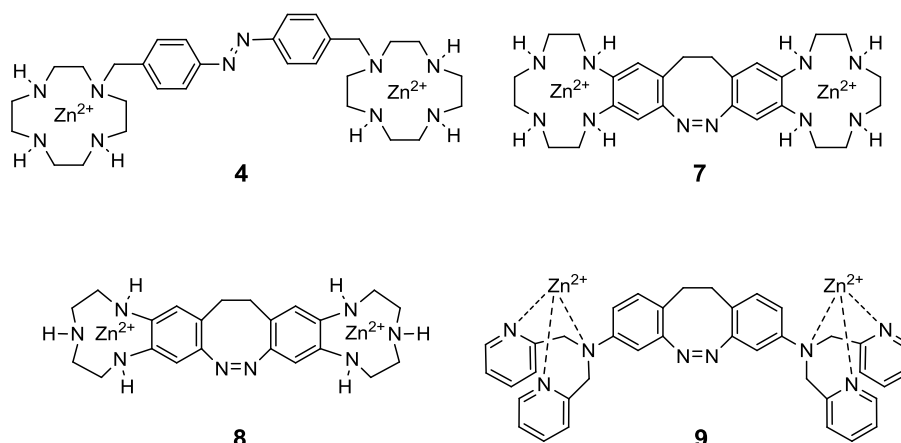
### 1.2.1. Vanadiumoxoanionenrezeptoren

Zuerst soll an möglichst einfachen Systemen die Wechselwirkung phosphatbindender Einheiten mit Vanadaten untersucht werden. Die Untersuchungen an diesen Systemen sollen einerseits dazu dienen, eine Analysemethode für die Rezeptor-Vanadat-Gleichgewichte zu erarbeiten, und andererseits Aufschluss darüber geben, ob von den bekannten Wechselwirkungen der Rezeptoren mit Phosphaten auf die Wechselwirkungen mit den analogen Vanadaten geschlossen werden kann. Zu diesem Zweck sollen der phenoxoverbrückte Zink-dpa-Komplex **5** und der zinkcyclenbasierte Rezeptor **6** verwendet werden (Schema 3).



**Schema 3:** In einem ersten Schritt soll die Rezeptor-Vanadat-Wechselwirkung der nicht photoschaltbaren Rezeptoren **5** und **6** untersucht werden.

In einem weiteren Schritt sollen dann Systeme mit photoschaltbaren Rezeptoren untersucht werden. Das Design dieser ersten Generation photoschaltbarer Vanadat-rezeptoren (**4**, **7**, **8**, **9**) geht aus der Struktur der im ersten Schritt untersuchten Phosphatrezeptoren hervor, indem diese durch Einfügen einer photoschaltbaren Azobenzoleinheit zu symmetrischen, ditopen Rezeptoren erweitert werden (Schema 4).



**Schema 4:** Das Design der photoschaltbaren Vanadiumoxoanionenrezeptoren beruht auf symmetrischen dinuklearen Zink-Amin-Komplexen, deren Geometrie von der Konformation einer Azobenzoleinheit bestimmt wird.

Der erste photoschaltbare Rezeptor **4** besteht aus einer Azobenzoleinheit, an dessen Benzylstellungen in *para*-Position zur Azogruppe jeweils ein Zinkcyclenkomplex substituiert ist.

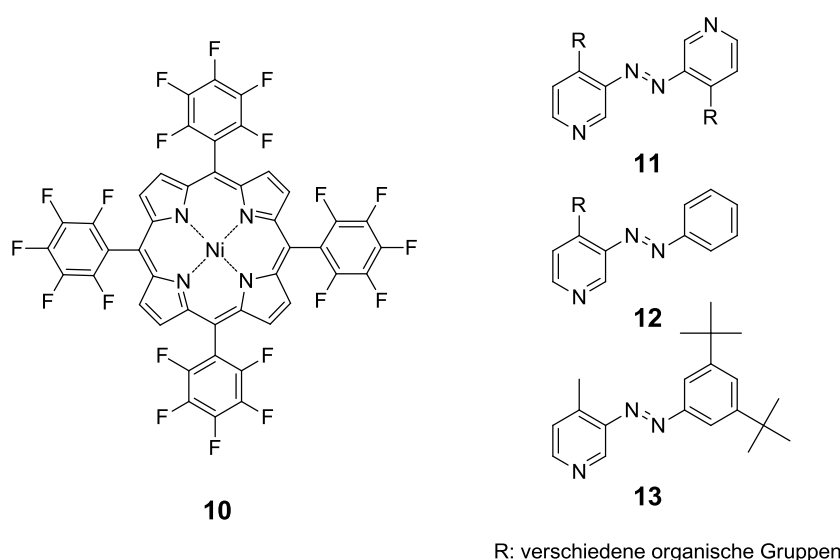
Beim Rezeptor **7** handelt es sich ebenfalls um einen ditopen, zinkcyclenbasierten Rezeptor, jedoch findet hier eine Diazocineinheit als photoschaltbare Einheit Verwendung. Zudem sind die Cycleneinheiten direkt an den Phenylring in Form von Benzocycleneinheiten substituiert. Durch die Einführung der Ethylenbrücke zwischen den Phenylringen und dem Austausch der Benzylcycleneinheiten gegen Benzocycleneinheiten weist der Rezeptor **7** eine gegenüber dem Rezeptor **4** stark herabgesetzte konformationelle Freiheit auf.

Der Rezeptor **8** unterscheidet sich vom Rezeptor **7** nur durch die Verwendung der Benzotriazacyclononaneinheiten an Stelle der Benzocycleneinheiten. Diese Variation führt zu einer schwächeren Bindung der Zink(II)-Zentren an das zyklische Amin, bietet jedoch am Metallzentrum so jeweils eine Koordinationsstelle mehr für die Bindung des Vanadates.

Der Rezeptor **9** leitet sich vom dpa-basierten Rezeptor **5** ab. Statt einer Phenoxo-Brücke zwischen den Zink(II)-Zentren befindet sich hier jedoch eine Diazocineinheit. Zudem ist die dpa-Einheit nicht über eine Aminobenzyleinheit mit dem Phenylring verbunden, sondern direkt an den Phenylring substituiert. Die Bindung des Zink(II)-Zentrums an das Alkylamin ist in diesem Rezeptor also etwas schwächer.

### 1.2.2. Gleichgewichtsanalyse in LD-CISSS-Systemen

Außer auf dem Gebiet der Vanadiumoxoanionenrezeptoren soll die Methode zur Analyse der chemischen Gleichgewichte in Multikomponentensystemen zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Komplexe von Nickel-tetra(pentafluorophenyl)porphyrin (Ni-TPFP, **10**) mit photoschaltbaren Azopyridinliganden (**11** bis **13**) angewendet werden. Bei diesen Komplexen handelt es sich um molekulare Magneten, deren Paramagnetismus sich gemäß dem LD-CISSS<sup>[41,42]</sup> genannten Prinzip an- und ausschalten lässt (Schema 5).



**Schema 5:** Nickel-tetra(pentafluorophenyl)porphyrin (Ni-TPFP, **10**) selbst ist diamagnetisch, seine Komplexe mit ein oder zwei stickstoffhaltigen Liganden in den axialen Positionen des Nickelzentrums hingegen paramagnetisch.<sup>[42]</sup> Die Azopyridinliganden (**11**, **12**, **13**) weisen für ihre Photoisomere unterschiedliche Assoziationskonstanten auf, sodass der Paramagnetismus ihrer Lösungen mit Ni-TPFP (**10**) durch Licht beeinflusst werden kann.

Die Stärke des Magnetismus und die Effizienz des Schaltprozesses hängen hierbei wesentlich von den Stabilitäten der einzelnen Komplexe ab. Diese Stabilitäten sollen für verschiedene Liganden (**11** bis **13**) bestimmt werden und zur Charakterisierung ihrer LD-CISSS-Eigenschaften herangezogen werden.

## 2. Hauptteil

### 2.1. Übersicht über die relevanten Vorarbeiten aus der Literatur

#### 2.1.1. Das Vanadat-Protonen-Gleichgewicht

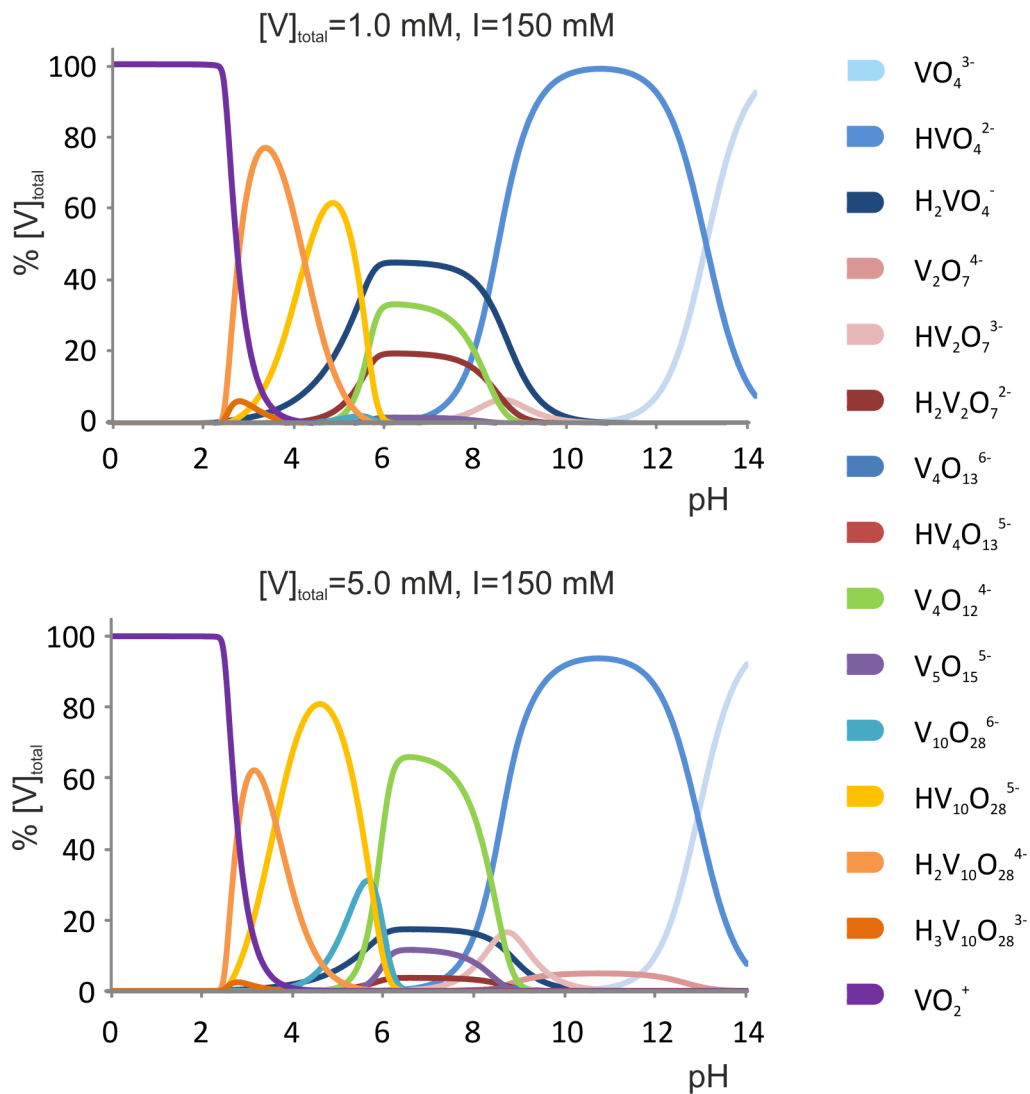
Die Kondensations- und Protonierungsgleichgewichte der Vanadium(V)-Oxoanionen in wässrigen Lösungen waren über einen langen Zeitraum Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung und Diskussion. Die Aufklärung dieser Gleichgewichte nahm ihren Anfang mit den konduktometrischen Untersuchungen DÜLLBERGS aus dem Jahre 1903.<sup>[43]</sup> Der Weiterentwicklung der Untersuchungsmethoden folgend wurde in den nachfolgenden achtzig Jahren die Existenz verschiedener Spezies postuliert.<sup>[9]</sup> Erst in den Jahren 1983<sup>[44]</sup> und 1985<sup>[45]</sup> konnten PETTERSSON *et al.* durch Kombination potentiometrischer Titrations und <sup>51</sup>V-NMR-Messungen mit computergestützter Datenanalyse<sup>[46]</sup> ein thermodynamisches Modell aufstellen, das bis heute Bestand hat. In Tabelle 1 sind die auftretenden Spezies und ihre Stabilitätskonstanten in Bezug auf die Bildung aus den Komponenten VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und H<sup>+</sup> angegeben. Die Speziesverteilung im System hängt hauptsächlich vom pH-Wert der Lösung und der Vanadiumtotalkonzentration ([V]<sub>t</sub>) ab. Bedingt durch die zum Teil hohen Ladungen der beteiligten Spezies liegt zudem eine nicht unbedeutende Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung vor. Hinzu kommt die Abhängigkeit von der Temperatur, die bislang aber noch nicht zum Gegenstand einer systematischen Untersuchung gemacht worden ist.



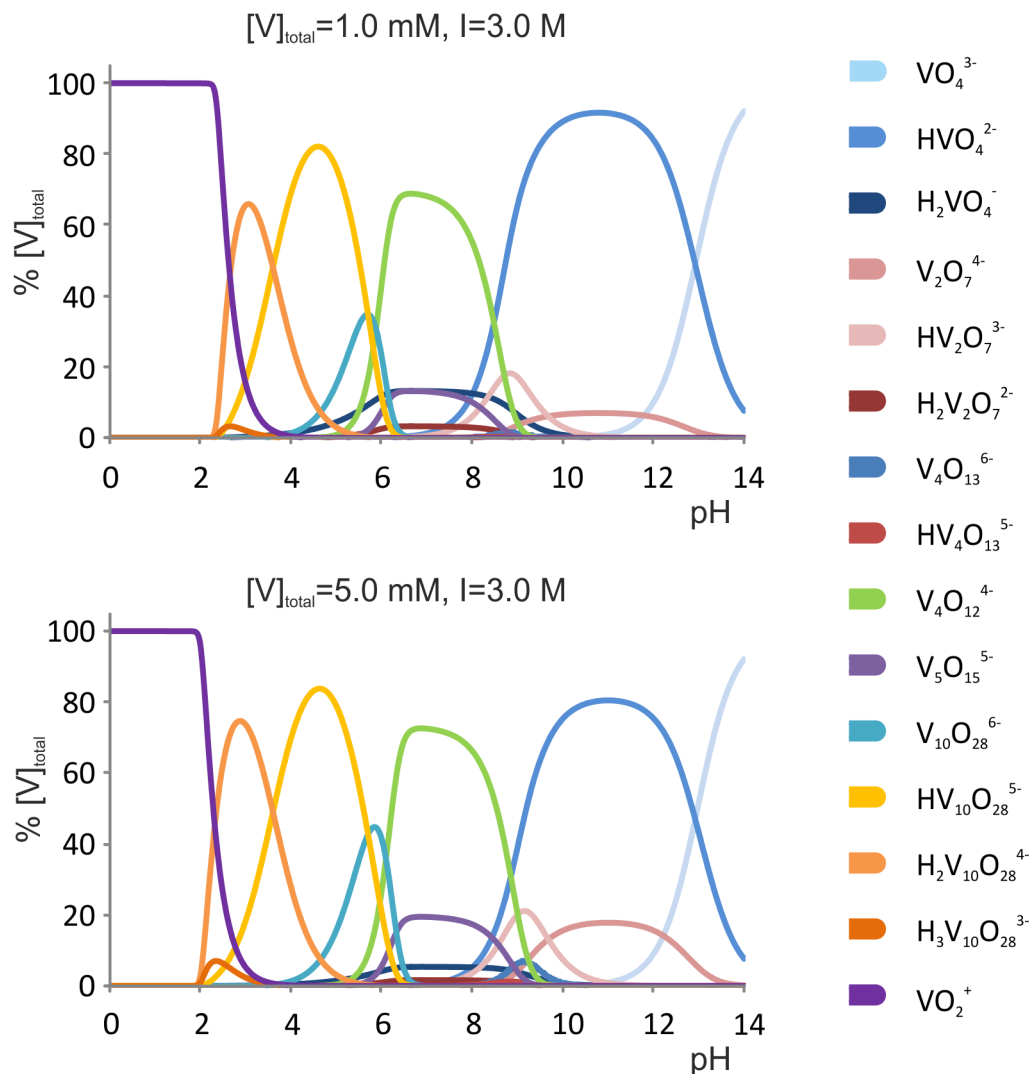
**Tab. 1:** Die Vanadium(V)-Oxoanionen in wässriger Lösung mit ihren Stabilitätskonstanten in Bezug auf die Komponenten  $\text{VO}_4^{3-}$  und  $\text{H}^+$ :  
 $p \text{H}^+ + q \text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{H}_p(\text{VO}_4)_q^{(3q-p)-}$ .

Formel	$p,q$	$\log \beta_{pq}^{[47]}$ I = 150 mM	$\log \beta_{pq}^{[45]}$ I = 3.0 M
$\text{VO}_4^{3-}$	0,1	-	-
$\text{HVO}_4^{2-}$	1,1	12.82 <sup>[48]</sup>	14.35 <sup>[48]</sup>
$\text{H}_2\text{VO}_4^-$	2,1	21.07	20.92
$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	2,2	25.99	27.28
$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$	3,2	36.33	36.96
$\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$	4,2	44.83	44.64
$\text{HV}_4\text{O}_{13}^{6-}$	6,4	74.38	76.41
$\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{13}^{5-}$	7,4	83.73	84.68
$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	8,4	93.60	94.92
$\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$	10,5	116.62	118.74
$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	24,10	261.18	266.30
$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	25,10	267.80	272.00
$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	26,10	271.97	275.60
$\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$	27,10	273.83	277.10
$\text{VO}_2^{2+}$	4,1	28.09	28.52

Auf Grundlage der Daten aus Tabelle 1 wurden die Speziesverteilungen für verschiedene Vanadiumtotalkonzentrationen und Ionenstärken jeweils für den pH-Wertbereich von pH 0 bis pH 14 berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7 und 8 dargestellt.



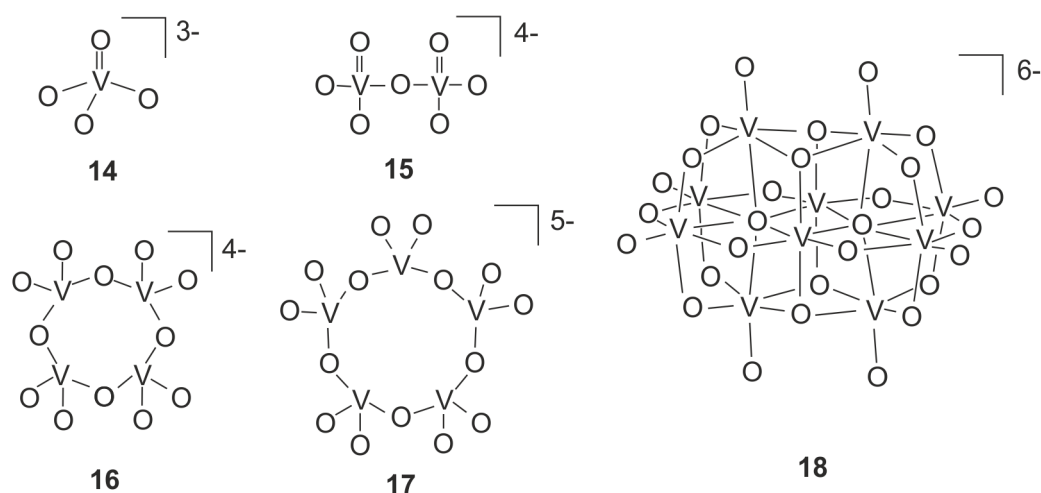
**Abb. 7:** Die Verteilung des Vanadiums auf die unterschiedlichen Oxoanionen in wässriger Lösung bei einer Ionenstärke von  $I = 150 \text{ mM}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Vanadiumtotalkonzentration  $[\text{VO}_4]_{\text{total}}$  beträgt  $1.0 \text{ mM}$  im oberen und  $5.0 \text{ mM}$  im unteren Diagramm.



**Abb. 8:** Die Verteilung des Vanadiums auf die unterschiedlichen Oxoanionen in wässriger Lösung bei einer Ionenstärke von  $I = 3.0 \text{ M}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Vanadiumtotalkonzentration  $[\text{VO}_4]_{\text{total}}$  beträgt  $1.0 \text{ mM}$  im oberen und  $5.0 \text{ mM}$  im unteren Diagramm.

Es zeigt sich, dass bei höheren pH-Werten nur die kleineren Aggregate in ihren verschiedenen Protolysestufen vorliegen: das Monovanadat ( $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ) und das Divanadat ( $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Im neutralen Bereich treten jeweils höhere Anteile des zyklischen Tetramers ( $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ) auf. Während in diesen Spezies die Vanadium(V)-Zentren tetraedrisch koordiniert sind, kommt es im sauren Bereich mit den Dekavanadaten ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$ ,  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ ,  $\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$ ) zur Bildung höher kondensierter Spezies, in denen das Vanadium(V) oktaedrisch koordiniert vorliegt. Bei weiterer Abnahme des pH-Wertes unterliegen letztere der

Hydrolyse zum Vanadylkation ( $\text{VO}_2^+$ ), in dessen Aquakomplex das Vanadium(V) ebenfalls sechsfach koordiniert ist. Einige Spezies wie z.B. das lineare Tetramer ( $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ ,  $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$ ) und das zyklische Pentamer ( $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$ ) haben unter keinen Bedingungen einen größeren Anteil am Gemisch. Sowohl mit Zunahme der Vanadiumtotalkonzentration als auch mit Zunahme der Ionenstärke nimmt der Anteil höher kondensierter Spezies zu. So ist beispielsweise bei einer Vanadiumtotalkonzentration ( $[\text{V}]_t$ ) von 1.0 mM bei pH 7 und einer Ionenstärke von 150 mM das Monovanadat das dominierende Aggregat, wohingegen bei einer Vanadiumtotalkonzentration ( $[\text{V}]_t$ ) von 5.0 mM das Tetravanadat vorherrscht. Ebenso wird bei einer Vanadiumtotalkonzentration ( $[\text{V}]_t$ ) von 1.0 mM im Zuge einer Zunahme der Ionenstärke von 150 mM auf 3.0 M bei pH 7 das Monovanadat als dominierendes Aggregat vom Tetravanadat abgelöst. Eine Übersicht über die Strukturen der Vanadium(V)-Oxoanionen gibt das Schema 6.



**Schema 6:** Übersicht über die Strukturen der Vanadium(V)-Oxoanionen.

Die kinetischen Eigenschaften dieses Systems konnten auf Grund seiner hohen Komplexität noch nicht im Detail untersucht werden. Die in sauren Lösungen vorliegenden gelben Dekavanadate weisen jedoch eine wesentlich höhere kinetische Stabilität auf als die kleineren Aggregate. Einmal gebildet werden sie bei Raumtemperatur erst im Laufe mehrerer Stunden vollständig hydrolysiert.<sup>[49]</sup> Die Hauptreaktionspfade für den Übergang von Vanadium(V)-Ionen zwischen den kleineren Aggregaten wurden 1990 von CRANS *et al.*<sup>[50]</sup> mit Hilfe von  $^{51}\text{V}$ -EXSY-NMR-

Messungen untersucht. Es zeigte sich dabei, dass das Monomer hauptsächlich auf dem Wege der Hydrolyse des Divanadats gebildet wird und das Tetramer durch die Kondensation von einem Dimer mit zwei Monomeren. Das Dimer ist das kinetisch labilste aller untersuchten Aggregate. Für seine Hydrolyse zum Monomer ermittelten CRANS *et al.* eine Ratenkonstante von  $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem 1966 von EYRING *et al.*<sup>[51]</sup> in einem Temperatursprungexperiment ermittelten Wert von  $3.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  überein. Im Jahre 1996 konnten ANDERSSON *et al.*<sup>[47]</sup> zudem mit Hilfe von  $^{17}\text{O}$ -NMR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messungen Hinweise auf einen intramolekularen Vanadiumaustausch in den linearen Trimeren und Tetrameren finden.

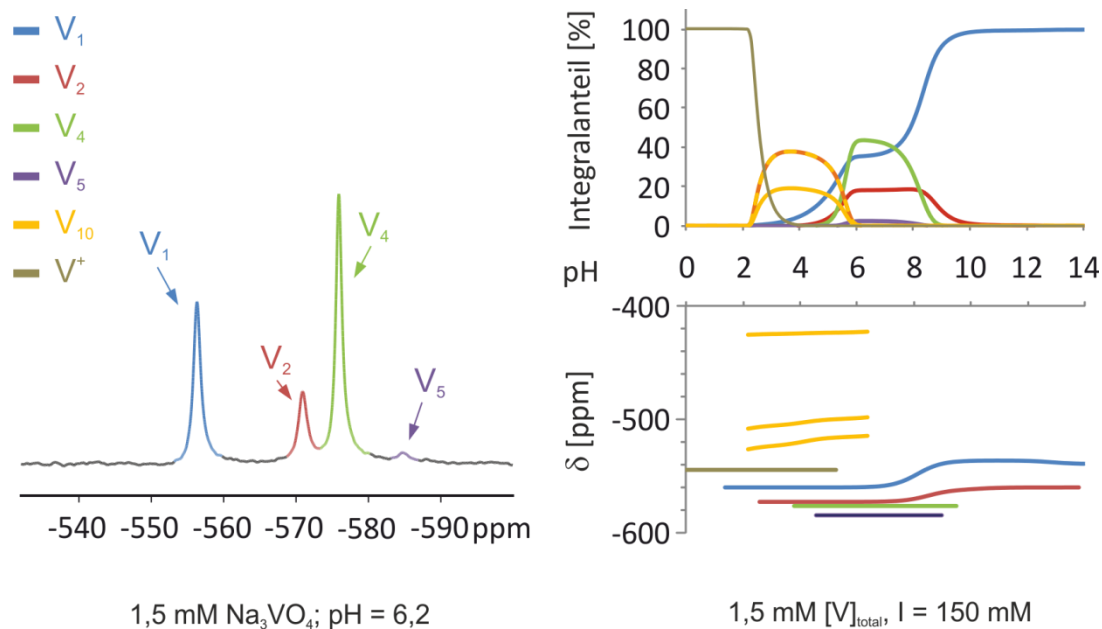
Die mächtigste Analysemethode, die für die Untersuchung der Vanadiumoxoanionengleichgewichte zur Verfügung steht, ist die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie. Der Spektralbereich, in dem Vanadium(V)-Verbindungen absorbieren, ist dabei mit +2570 ppm für  $\text{VSe}_4^{3-}$  bis -895 ppm für  $\text{VF}_5$  (in Bezug auf  $\text{VOCl}_3$ ) sehr breit im Vergleich zum Absorptionbereich der Vanadium(V)-Oxoanionen in wässriger Lösung, der von -418 ppm im Dekavanadat (**18**) bis zu -586 ppm im Pentavanadat (**17**) reicht.<sup>[22]</sup> Bei der Interpretation der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren von Vanadium(V)-Oxoanionengleichgewichten kann auf die von PETTERSSON *et al.*<sup>[44,45,52]</sup> durchgeführte Analyse der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren des Vanadat-Protonen-Gleichgewichts in wässrigen Lösungen zurückgegriffen werden. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale in den verschiedenen Vanadiumoxoanionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tab. 2:** Chemische Verschiebungen der Signale der Vanadium(V)-Oxoanionen im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum.<sup>[44]</sup>

<b>Anion</b>	<b><math>\delta</math> [ppm] (<math>^{51}\text{V}</math>-NMR)</b>
$\text{VO}_4^{3-}$	-540
$\text{HVO}_4^{2-}$	-537
$\text{H}_2\text{VO}^-$	-560
$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	-560
$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$	-562
$\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$	-573
$\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$	-566 - -574
$\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$	
$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	-576,4
$\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$	-584,5
$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	a) -422, b) -496, c) -513
$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	a) -424, b) -500, c) -516
$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	a) -425, b) -506, c) -524
$\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$	a) -427, b) -515, c) -534
$\text{VO}_2^+$	-545

Die Lage und Intensität der auftretenden  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale werden dabei durch die unterschiedliche Größenordnung der Geschwindigkeiten der in einem Vanadium-oxoanionengleichgewicht vorliegenden dynamischen Prozesse bestimmt. So ergeben die unterschiedlichen Protolysestufen eines Oxoanions ein einziges koaleszentes  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signal, da die Protonenübertragungen schnell im Vergleich zur  $^{51}\text{V}$ -NMR-Zeitskala sind. Die Kondensations- und Hydrolysereaktionen zwischen den verschiedenen Aggregationsstufen hingegen sind langsam im Vergleich zur  $^{51}\text{V}$ -NMR-Zeitskala, sodass sich für jedes Aggregat ein separates Signal ergibt. In Abbildung 9 ist zur Illustration das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum einer 1,5 mM Natriumvanadatlösung bei pH 6,2 wiedergegeben. Ebenso zeigt die Abbildung die

Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Integralanteile der einzelnen  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale einer 1,5 mM Vanadatlösung in Wasser.



**Abb. 9:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum einer 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in Wasser bei pH 6,2 (links) und die Abhängigkeit der Signalparameter (Integralanteil und chemische Verschiebung) vom pH-Wert (rechts). Die Indizes der Signalbezeichnungen geben die Anzahl der Vanadiumatome in den Spezies wieder, die zur Absorption beitragen. Das Dekavanadat (**18**) ergibt dabei auf Grund seiner Struktur drei Signale ( $\text{V}_{10}$ ). Das Signal für das Vanadylkation ( $\text{VO}_2^+$ ) wird als  $\text{V}^+$  bezeichnet.

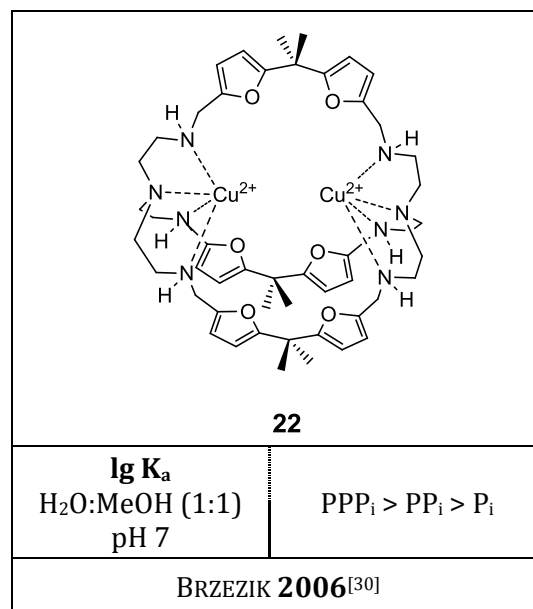
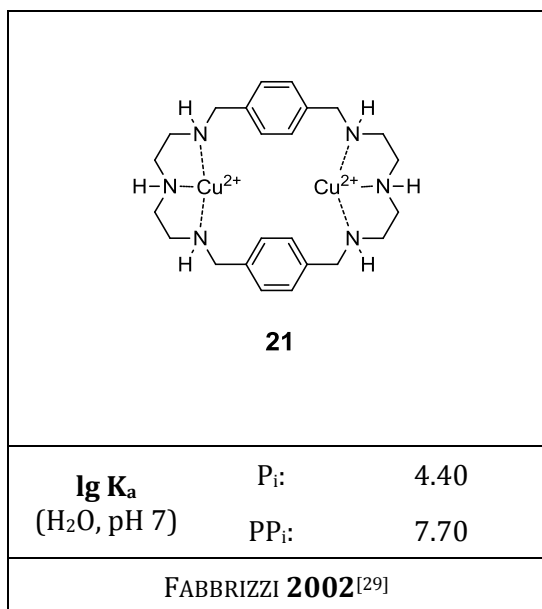
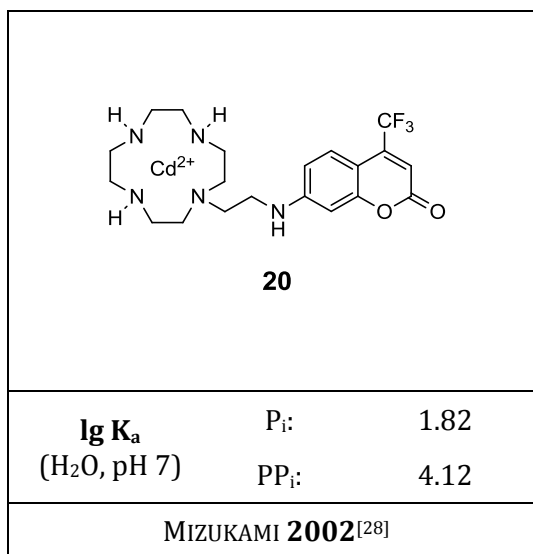
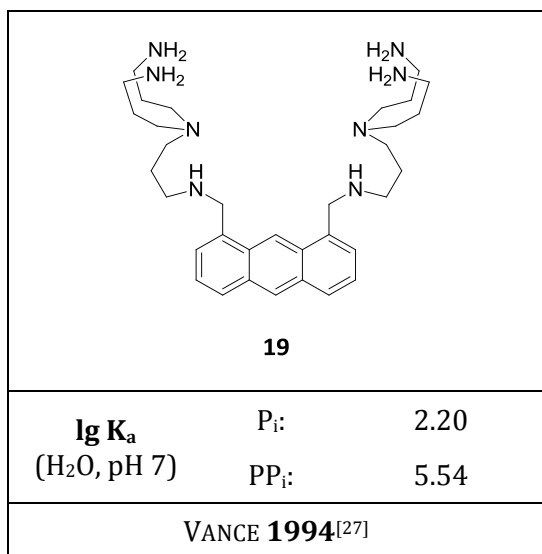
### 2.1.2. Rezeptoren für die selektive Bindung bestimmter Phosphataggregate

Auf Grund der großen Bedeutung der Phosphate und phosphathaltiger Biomoleküle in lebenden Organismen wurden schon viele molekulare Sensoren entwickelt, mit denen selektiv bestimmte Phosphate neben anderen nachgewiesen werden können.<sup>[27-38]</sup> Diese Funktion beruht auf der selektiven Bindung des nachzuweisenden Phosphatanions auch in Gegenwart der anderen Phosphor(V)-Oxoanionen. Die auf diesem Gebiet zur Anwendung kommenden substratbindenden Struktur-motive stabilisieren also in einem Rezeptor-Substrat-Komplex eine bestimmte Aggregationsstufe des Phosphats besonders gut.

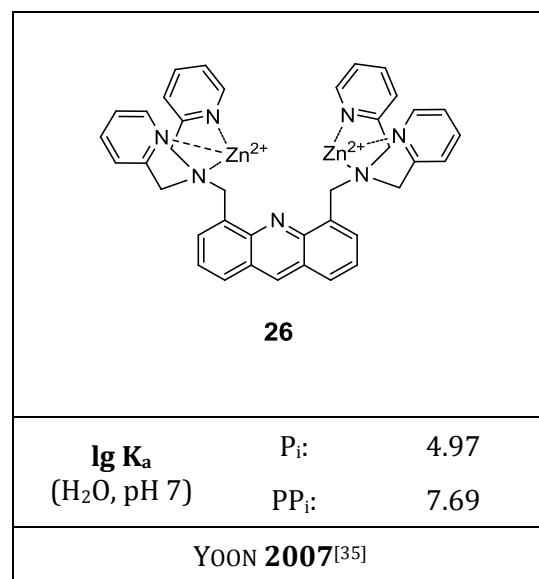
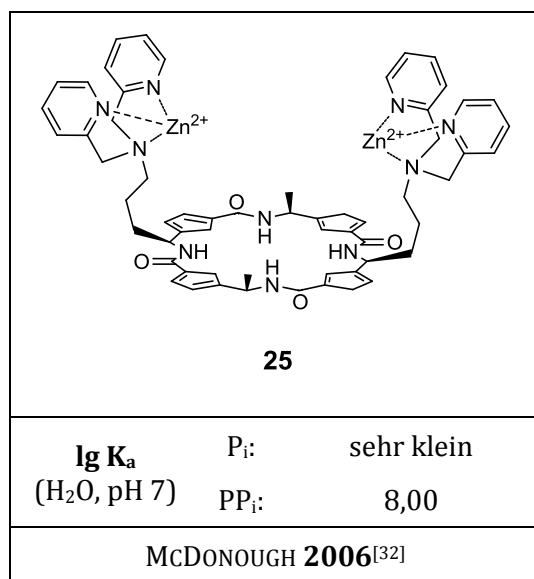
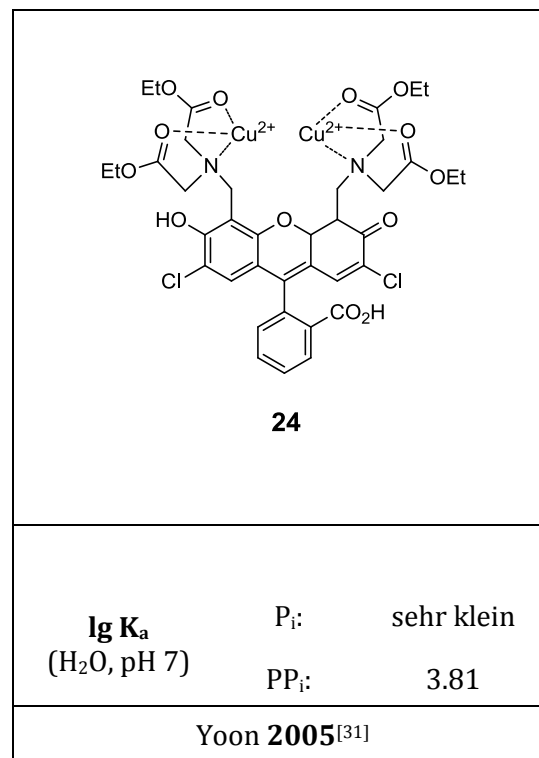
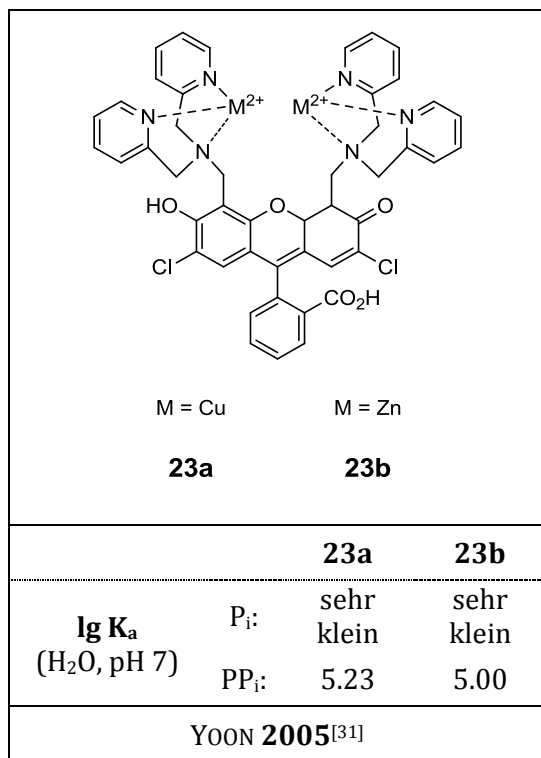
Durch geschickte Ergänzung dieser Rezeptorstrukturen mit photoschaltbaren Einheiten sollte es also möglich sein, zum Design eines photoschaltbaren

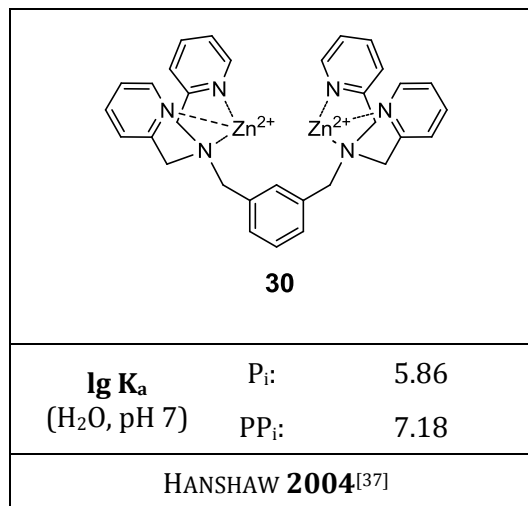
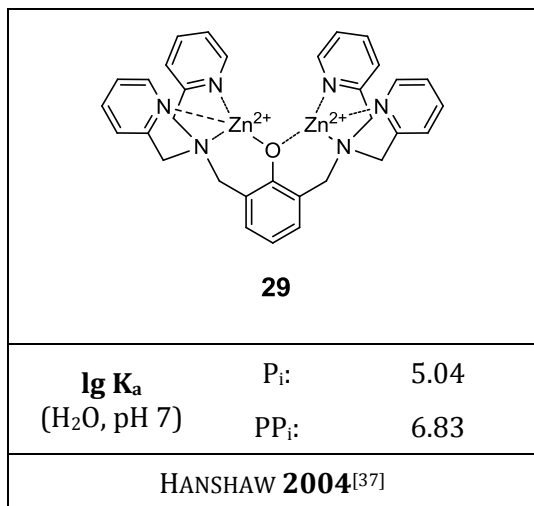
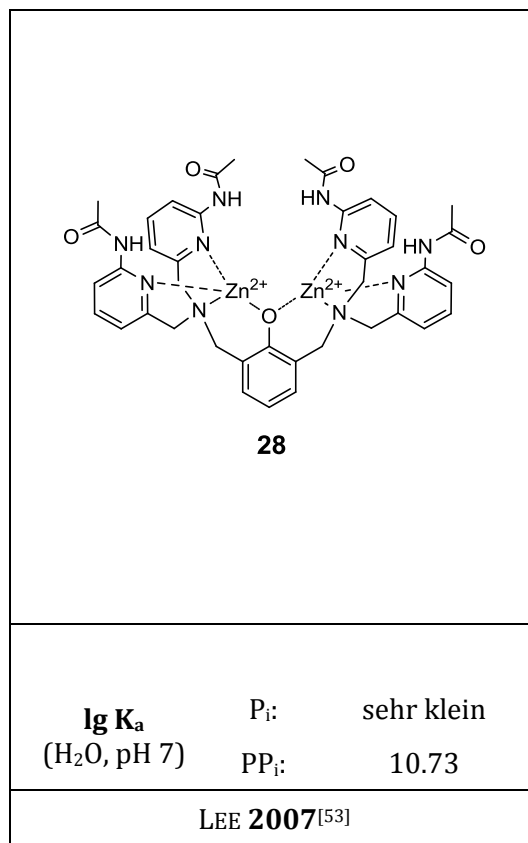
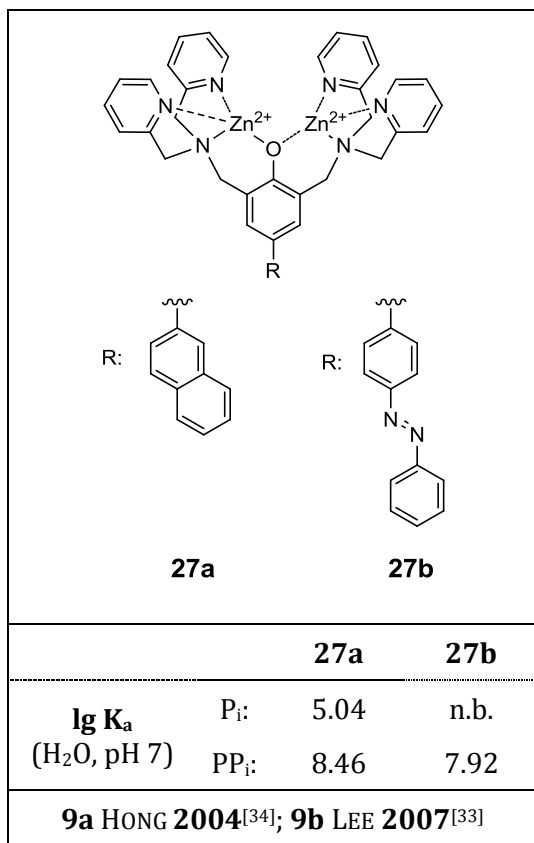
Vanadium(V)-Oxoanionenrezeptors zu gelangen, dessen Photoisomere unterschiedliche Selektivitäten in Bezug auf die Stabilisierung verschiedener Vanadium(V)-Oxoanionen aufweisen.

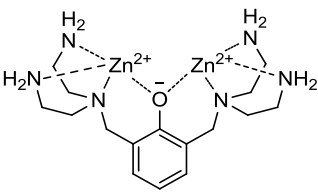
Einen Überblick über wichtige Phosphatrezeptoren, die selektiv ein bestimmtes Phosphor(V)-Oxoanion binden, gibt die folgende tabellarische Aufstellung.

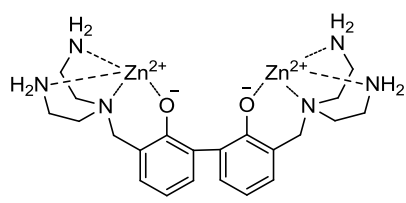


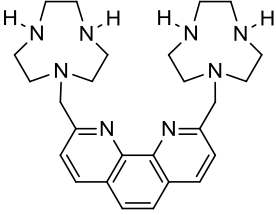


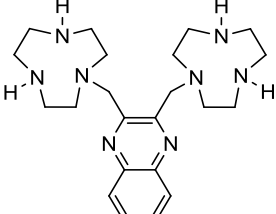


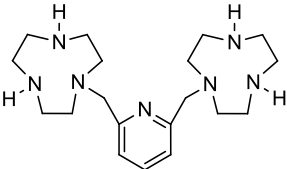


 <b>31</b>			
		<b>31</b>	<b>31(OH<sup>-</sup>)</b>
<b>lg K<sub>a</sub></b> (H <sub>2</sub> O)	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	4.46	3.39
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> :	2.00	
	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> :	3.32	1.96
	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> :	2.78	
AMBROSI 2009 <sup>[38]</sup>			

 <b>32</b>					
		<b>(H)32</b>	<b>32</b>	<b>32(OH<sup>-</sup>)</b>	<b>32(OH<sup>-</sup>)<sub>2</sub></b>
<b>lg K<sub>a</sub></b> (H <sub>2</sub> O)	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	2.22	3.18	2.87	
	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> :		5.07	3.94	3.48
	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> :		3.52		
AMBROSI 2009 <sup>[38]</sup>					

				
<b>33</b>				
		$H_2(33)^{2+}$ :	$H_3(33)^{3+}$ :	$H_4(33)^{4+}$ :
<b>lg K<sub>a</sub></b> (H <sub>2</sub> O)	$P_2O_7^{4-}$ :	2.55		
	$HP_2O_7^{3-}$ :	3.82	4.41	
	$H_2P_2O_7$ :	4.02	4.48	4.55
	$P_3O_{10}^{4-}$ :	5.4		
	$HP_3O_{10}^{4-}$ :	5.29	5.02	
	$H_2P_3O_{10}^{3-}$ :	4.97	6.26	
	$H_3P_3O_{10}^{2-}$ :		6.05	
BAZZICALUPI 2011 <sup>[36]</sup>				

					
<b>34</b>					
		$H(34)^{2+}$ :	$H_2(34)^{2+}$ :	$H_3(34)^{3+}$ :	$H_4(34)^{4+}$ :
<b>lg K<sub>a</sub></b> (H <sub>2</sub> O)	$HPO_4^{2-}$ :	3.57	4.70		
	$H_2PO_4^-$ :		4.77	4.90	5.20
	$P_2O_7^{4-}$ :		4.0		
	$HP_2O_7^{3-}$ :		3.6	3.4	
	$H_2P_2O_7$ :		3.5	3.7	
	$P_3O_{10}^{5-}$ :		3.74		
	$HP_3O_{10}^{3-}$ :		3.52		
	$H_2P_3O_{10}^{3-}$ :		3.4	4.03	
	$H_3P_3O_{10}^{3-}$ :			3.93	
BAZZICALUPI 2011 <sup>[36]</sup>					

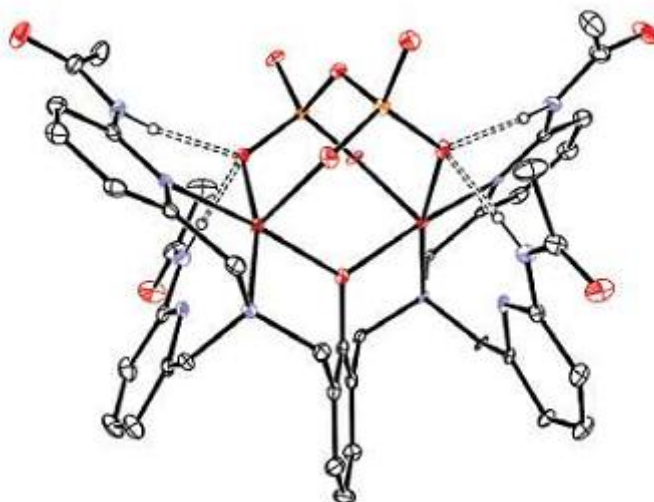
 <b>35</b>				
	H(35) <sup>+</sup> :	H <sub>2</sub> (35) <sup>2+</sup> :	H <sub>3</sub> (35) <sup>3+</sup> :	H <sub>4</sub> (35) <sup>4+</sup> :
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	3.27	3.27	
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> :	3.72	3.72	4.45 4.90
	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> :		3.93	
	HP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> :		3.73	
<b>lg K<sub>a</sub></b> (H <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> :		5.02	4.7
	H <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> :			4.00
	P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup> :		4.4	
	HP <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>3-</sup> :		4.1	
	H <sub>2</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>3-</sup> :		4.0	4.5
	H <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>3-</sup> :			5.1
BAZZICALUPI 2011 <sup>[36]</sup>				

Der Rezeptor **20** von MIZUKAMI *et al.*<sup>[28]</sup> geht auf Vorarbeiten von KIMURA<sup>[54-56]</sup> zurück, der die Eigenschaften des Zinkcyclenmotivs in Bezug auf die Phosphatbindung untersuchte. MIZUKAMI *et al.* verwendeten in ihrem cyclenbasierten Rezeptor Cadmium(II) als metallisches Zentrum, da im analogen Zink(II)-Komplex der brachiale Ligand einen zu starken Konkurrenten für Phosphor(V)-Oxoanionen darstellt.<sup>[28]</sup> Wenn auch die auf Metall-Cyclen-Komplexen basierenden Oxoanionenrezeptoren weite Verbreitung gefunden haben,<sup>[54-57]</sup> ist die Arbeit von MIZUKAMI *et al.* dennoch die einzige, in der die Pyrophosphatselektivität dieses Motivs nachgewiesen und genutzt wurde.

Die Arbeit über die Rezeptoren **23** und **26** von YOON *et al.* stellt die besondere Phosphataffinität von Dipicolylamin(dpa)-Metallionen-Komplexen von Liganden ähnlicher Architektur heraus.<sup>[31,33]</sup> Insgesamt stellt das Zink-dpa-Motiv das am häufigsten zur Phosphatbindung genutzte Motiv in der synthetischen Chemie dar.<sup>[58]</sup> Wie die Rezeptoren **26** von YOON *et al.* und **25** von McDONOUGH *et al.* zeigen, ergibt

sich durch eine geeignete Anordnung von zwei Metallion-dpa-Einheiten ein Bindungsmotiv mit hoher Pyrophosphatselektivität.<sup>[32,33]</sup>

Von diesem Zink-dpa-Motiv ausgehend lässt sich die Pyrophosphatselektivität noch steigern, indem beide Zinkzentren über einen  $\mu$ -Phenoxoliganden zu einer stärker vororganisierten Einheit verknüpft werden. Der Vergleich der Assoziationskonstanten der Rezeptoren **29** und **30** von HANSHAW *et al.*<sup>[37]</sup> zeigt jedoch, dass die Einführung der Phenoxobrücke zugleich zu einem leichten Rückgang der allgemeinen Phosphor(V)-Oxoanionenaffinität führt. Dieser Effekt kann indessen durch die Erweiterung der dpa-Einheit mit Acetamidgruppen in der 2-Position der Pyridinliganden überkompensiert werden. LEE *et al.*<sup>[35]</sup> konnten mit dem so beschaffenen Rezeptor **28** die bisher höchste Bindungskonstante für Pyrophosphat in Wasser ( $5.39 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$ ) erreichen und dabei zugleich die Pyrophosphatselektivität wahren. Diese außerordentliche Affinität des Rezeptors geht auf eine Beteiligung der Acetamidgruppen durch Wasserstoffbrücken an der Substratbindung zurück, wie die Kristallstruktur zeigt (Abbildung 10.).



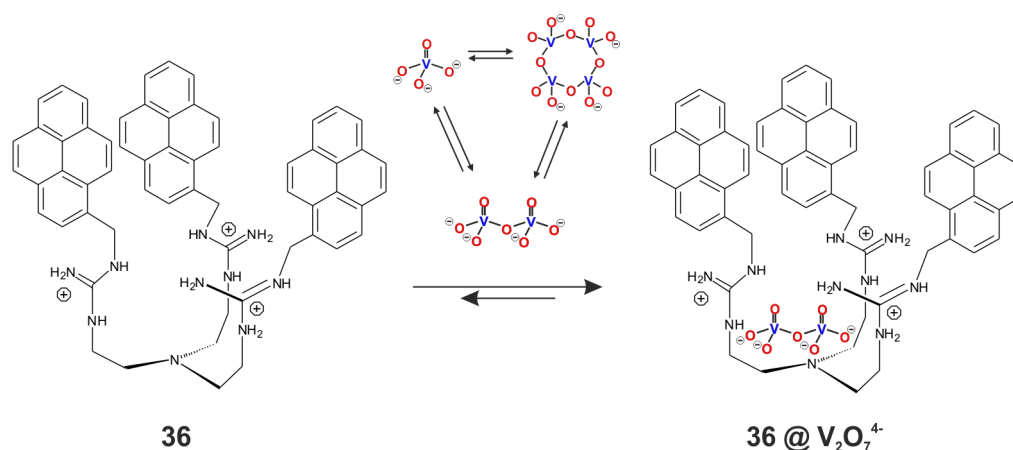
**Abb. 10:**<sup>[35]</sup> Röntgenkristallstruktur des phenoxoverbrückten, dinuklearen, dpa-basierten Rezeptors **28**. Neben den koordinativen Wechselwirkungen zwischen  $\text{Zink}^{2+}$  und den Sauerstoffatomen des Pyrophosphats treten auch Wasserstoffbrücken mit den Amidprotonen der Acetamidgruppen auf.

Besonders interessant sind in Hinblick auf die Entwicklung eines Oxoanionenrezeptors mit schaltbarer Selektivität die Rezeptoren **31** und **32** von AMBROSI *et al.*<sup>[38]</sup> Beide Rezeptoren sind in ihrer Struktur ähnlich, weisen jedoch eine entgegengesetzte Selektivität in Bezug auf Mono- und Diphosphat auf. Dieser Beobachtung nach ist es also möglich, durch eine kleine Variation im Abstand der Zink-dpa-Einheiten in einem ditopen Rezeptor unterschiedliche Oxoanionen in einem Komplex zu stabilisieren.

### 2.1.3. Nicht-lichtgetriebene, rezeptorvermittelte Vanadat Kondensation

Hinweise darauf, dass ein Phosphatrezeptor mit einer Selektivität für ein bestimmtes Phosphor(V)-Oxoanion tatsächlich eine Kondensationsreaktion von Vanadiumoxoanionen induzieren kann, indem er einen besonders stabilen Komplex mit dem analogen Vanadium(V)-Oxoanion bildet, fanden WOGGON *et al.*<sup>[26,59]</sup> im Jahre 2005. Der von der Gruppe um WOGGON synthetisierte guanidinbasierte Rezeptor **36** weist in Acetonitril mit Diphosphat eine Assoziationskonstante von  $1.5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  auf. Die Bildungskonstanten der Komplexe mit Monophosphat wurden nicht bestimmt, waren aber offensichtlich deutlich niedriger als die des Diphosphatkomplexes. Die Ergebnisse der Titration einer Tetrabutylammoniumhydrogenvanadatlösung ( $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{HVO}_4$ ) in Acetonitril mit diesem Rezeptor ließen sich qualitativ mit der Bildung eines 2:1-Komplexes aus Vanadat und Rezeptor erklären.

Durch ergänzende  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messungen in einem DMSO-Wasser-Gemisch kamen WOGGON *et al.* zu dem Schluss, dass das Vanadium in diesem Komplex in Form des Divanadatanions ( $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ) gebunden vorliegt (Abbildung 11).

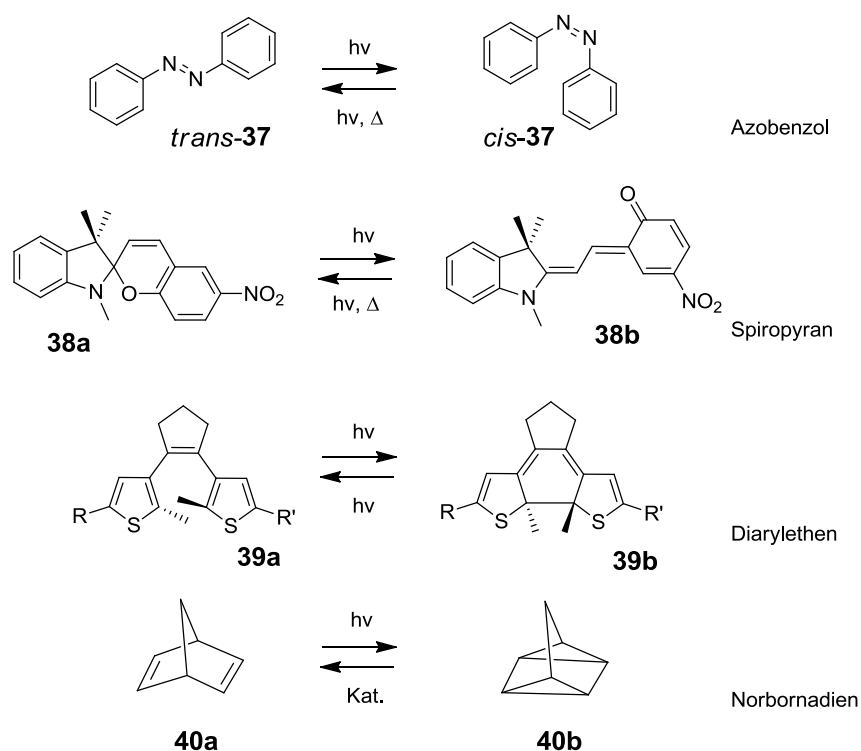


**Abb. 11:** Schema für die Komplexbildung des guanidinbasierten Rezeptors **36** von WOGGON *et al.*<sup>[26]</sup> Die Gleichgewichtsanalyse mit Hilfe von Fluoreszenz- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie deutet auf die Bindung des Vanadats in Form eines Komplexes mit dem Pyrovanadatanion  $V_2O_7^{4-}$  (**15**) hin.

#### 2.1.4. Photoschaltbare Moleküle und Rezeptoren

Die meisten organischen, photochromen Systeme beruhen auf drei grundlegenden Mechanismen: der photochemisch induzierten *cis-trans*-Isomerisierung, dem elektrozyklischen Ringschluss und der Cycloaddition. Die vermutlich am häufigsten eingesetzten molekularen Photoschalter sind die Azobenzole (**37**), die einer licht-induzierten *cis-trans*-Isomerisierung an ihrer Azogruppe unterliegen. Auf dem elektrozyklischen Ringschluss beruht die Schaltung der Spiropyrane (**38**) und der Diarylethene (**39**) und auf der Cycloaddition die der Norbornadiene (**40**). Typische Vertreter dieser molekularen Photoschalter mit ihren Photoisomeren sind in Schema 7 wiedergegeben.

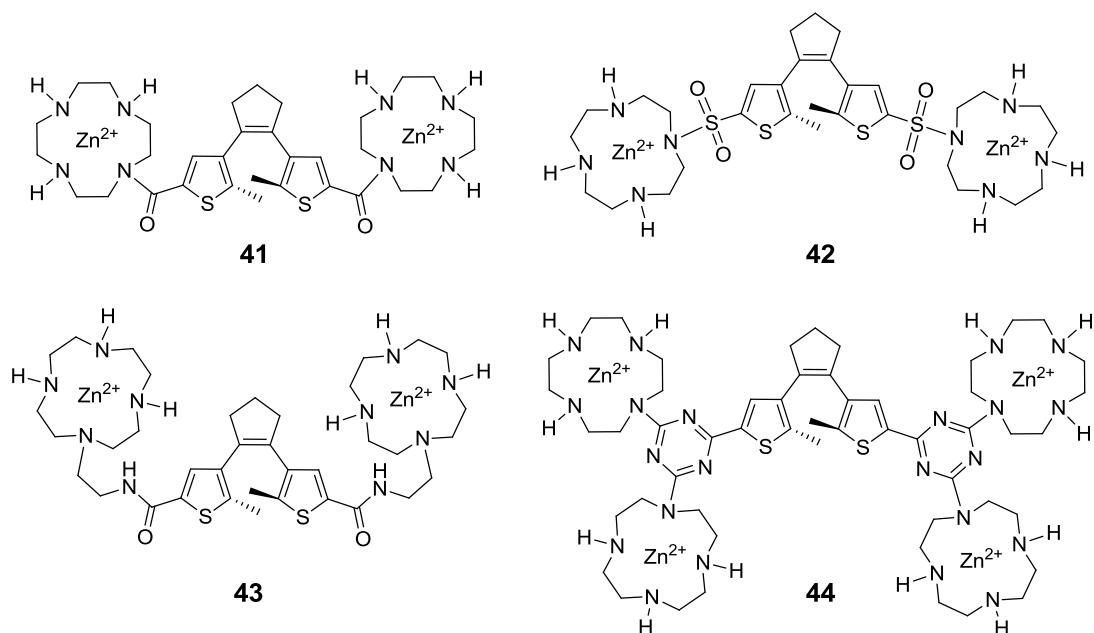




**Schema 7:** Die Photoisomere wichtiger photoschaltbarer Einheiten: Azobenzole (37), Spiropyrane (38), Diarylethene (39) und Norbornadiene (40).

Die geringsten synthetischen Schwierigkeiten bereiten im Allgemeinen die Azobenzole (37), welche sich zudem nur in sehr geringem Maße bei Bestrahlung mit UV-Licht zersetzen. Dies hat sie zu den am weitesten verbreiteten photoschaltbaren Einheiten in der organischen Chemie werden lassen. Die Diarylethene (39) haben demgegenüber allerdings den Vorteil, dass sie bei Raumtemperatur keiner thermischen Rückisomerisierung unterliegen.

Einige Moleküle, in denen photoschaltbare Einheiten mit phosphatbindenden kombiniert sind, wurden schon hergestellt. So nutzten z.B. KÖNIG *et al.*<sup>[60,61]</sup> die Zinkcyclen-diarylethene (41 - 44) als photoschaltbare Phosphatrezeptoren (Schema 8).

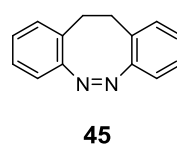
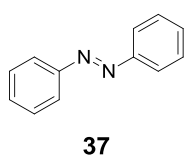


**Schema 8:** Diarylethen-cyclenbasierte Phosphatrezeptoren von KÖNIG *et al.* [60,61]

Die Selektivität eines Rezeptormoleküls gegenüber einem bestimmten Substrat beruht vor allen Dingen auf der passenden Vororganisation seiner Bindungsstellen. Um bei einem photoschaltbaren Oxoanionenrezeptor eine unterschiedliche Bindungsstärke seiner Photoisomere für verschiedene Aggregationsstufen des Oxoanions zu erreichen, sollten diese sich vor allen Dingen in ihrer Konfiguration unterscheiden. Diese Anforderung legt die Verwendung von Azobenzol als photoschaltbarer Einheit beim Design eines solchen Rezeptors nahe.

#### 2.1.4.1. Die Eigenschaften von Azobenzol und Diazocin

Unter den Azobenzolen gibt es zwei Stammsysteme, die sich sowohl in ihren photochemischen als auch in ihren strukturellen Eigenschaften stark unterscheiden: das Azobenzol und das Diazocin.



**Schema 9:** Beim Diazocin (45) ist im Gegensatz zum Azobenzol (37) das *cis*-Isomer thermodynamisch stabiler. Es lässt sich mit sichtbarem Licht schalten.

Beim Azobenzol ist das *trans*-Isomer das thermodynamisch stabilere. Es ist planar, und die beiden Protonen in *para*-Stellung zur Azogruppe haben einen Abstand von 12.1 nm.<sup>[62]</sup> Sein UV-Vis-Spektrum zeigt eine starke Absorptionsbande mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 325 nm und eine wesentlich schwächere mit einem Maximum bei 435 nm. Das erstere kann dem  $\pi\pi^*$ -Übergang der Azogruppe zugeordnet werden, das letztere dem symmetrieverbotenen  $n\pi^*$ -Übergang. Durch Einstrahlung mit Licht in die  $\pi\pi^*$ -Absorptionsbande kann eine Isomerisierung zum *cis*-Isomer induziert werden. Im *cis*-Isomer sind die Phenylringe leicht gegeneinander verdreht, und der Abstand der Protonen in den *para*-Positionen zur Azogruppe ist im Vergleich zum *trans*-Isomer um 32 % auf 8.3 nm verringert.<sup>[63]</sup> Dieses Isomer ist thermodynamisch weniger stabil und unterliegt bei Raumtemperatur der thermischen Rückisomerisierung. Sein Absorptionsspektrum hat im UV-Vis-Bereich Absorptionsmaxima bei einer Wellenlänge von 305 nm, das dem  $\pi\pi^*$ -Übergang zuzuschreiben ist, und bei 445 nm, dem  $n\pi^*$ -Übergang zuzuordnen, das in diesem Isomer eine höhere Extinktion hat als im *trans*-Isomer.<sup>[64]</sup> Bei beiden Isomeren induziert eine Anregung des  $\pi\pi^*$ -Übergangs wie auch die des  $n\pi^*$ -Übergangs eine Photoisomerisierung. Die Rate dieses Prozesses bestimmt sich aus der durch das betreffende Isomer bei einer bestimmten Wellenlänge absorbierten Strahlung und der Quantenausbeute der Isomerisierung bei dieser Wellenlänge. Die Überlappung der Absorptionsbanden der jeweiligen  $\pi\pi^*$ - und  $n\pi^*$ -Übergänge von *trans*- und *cis*-Isomer bedingen daher, dass beim Azobenzol eine vollständige photochemische Konversion zwischen den beiden Isomeren nicht möglich ist. Es stellt sich jeweils nur ein photostationärer Zustand ein, in dem sich Hin- und Rückreaktion die Waage halten. Bei Einstrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm und 485 nm unterschieden sich die Raten der Hin- und Rückisomerisierung am stärksten, sodass im photostationären Zustand im ersteren Falle der Anteil des *cis*-Isomers und im letzteren Falle der Anteil des *trans*-Isomers maximal sind.

Das Diazocin unterscheidet sich vom Azobenzol in seiner Konstitution durch eine Ethylenverbrückung zwischen den Phenylringen an den zur Azogruppe *ortho*-ständigen Kohlenstoffatomen. Die Azogruppe wird dadurch Bestandteil eines achtgliedrigen Ringes und als solcher in die *cis*-Konfiguration gezwungen. Somit ist das *cis*-Isomer das thermodynamisch stabilere Photoisomer. Durch die Ethylenbrücke

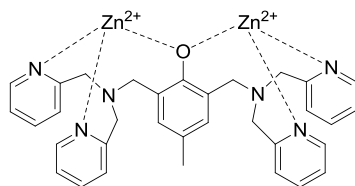
ist die konformationelle Freiheit im Vergleich zum Azobenzol stark reduziert, sodass die *cis-trans*-Isomerisierung zu einer pinzettenartigen Bewegung führt. Im Zuge dieser Bewegung wird der Abstand der Protonen in *para*-Position zur Azogruppe von 8.4 nm<sup>[40]</sup> (Kristallstruktur) im *cis*-Isomer um ungefähr 22% auf etwa 10.4 nm (Geometrieoptimierung auf DFT-B3LYP/6-31G\*) im *trans*-Isomer aufgeweitet. Im UV-Vis-Spektrum zeigt das *cis*-Isomer ein Absorptionsmaximum bei 404 nm, das *trans*-Isomer hingegen absorbiert bei dieser Wellenlänge fast gar kein Licht. Umgekehrt weist das letztere eine Absorptionsbande zwischen 480 nm und 550 nm mit einem Maximum bei 490 nm auf. In diesem Bereich wiederum absorbiert das *cis*-Isomer gar nicht. Beide Absorptionsbanden sind jeweils den  $n\pi^*$ -Übergängen zuzuordnen. Ihre Absorption bei unterschiedlichen Wellenlängen erlaubt es nun, selektiv jeweils nur eines der Isomere anzuregen: bei einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm fast nur das *cis*-Isomer, bei 520 nm selektiv allein das *trans*-Isomer. Diese selektive Anregung erlaubt die fast vollständige photochemische Konversion der Isomere ineinander. Bei einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm liegt das Diazocin im photostationären Zustand zu 92 % in der *trans*-Form vor, wohingegen es im photostationären Zustand bei Bestrahlung mit 520 nm zu 100 % in der *cis*-Form vorliegt. Die Unterschiedlichkeit der Wellenlängen der  $n\pi^*$ -Übergänge erlauben es im Gegensatz zum Azobenzol zudem, bei der Photoschaltung auf eine Einstrahlung mit UV-Licht in die  $n\pi^*$ -Banden zu verzichten. So können auch Derivate mit UV-sensiblen Substituenten ohne Zerstörung des Moleküls geschaltet werden. Die thermische Stabilität des thermodynamisch ungünstigeren *trans*-Isomers ist mit einer Halbwertszeit von 4.5 h bei 28.5°C in *n*-Hexan zwar geringer als die des Azobenzols, sollte aber die Nutzbarkeit als Photoschalter in den meisten Anwendungen nicht einschränken.

Die thermische Stabilität des thermodynamisch instabileren Isomers hängt bei Azobenzolen jedoch wesentlich von der Art und Position der Substituenten an den Phenylringen ab.<sup>[65]</sup> Beim Design neuer Photoschalter sind diese Effekte mit ins Kalkül zu ziehen. Während über diese Einflüsse beim Azobenzol schon viele Erkenntnisse vorliegen, ist dies beim Diazocin, dessen Bedeutung als Photoschalter erst im Jahre 2008 entdeckt wurde,<sup>[40]</sup> noch nicht der Fall.

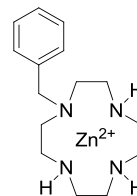
## 2.2. Synthesen der einzelnen Rezeptoren

Die Diazocineinheit soll in einer neuen Generation photoschaltbarer Oxoanionenrezeptoren zur rezeptorvermittelten, lichtgetriebenen Vanadiumoxoanionen-kondensation das Azobenzol als photoschaltbare Einheit ablösen. In der Entwicklung eines Systems zur rezeptorvermittelten, lichtgetriebenen Vanadiumoxoanionen-kondensation steht am Anfang die Verwirklichung einer nicht-lichtgetriebenen Kondensation. Hierzu werden zunächst die nicht-photoschaltbaren Oxoanionenrezeptoren **5** und **6** benötigt. Im Rahmen dieses ersten Schrittes soll zudem eine Methode zur Aufklärung der Vanadiumoxoanionen-Rezeptor-Wechselwirkung erarbeitet werden. Diese Methode soll im Anschluss daran auch bei der Untersuchung der Wirkung der photoschaltbaren Oxoanionenrezeptoren Anwendung finden. In diesem zweiten Arbeitsabschnitt wird der photoschaltbare azobenzolbasierte Rezeptor **4** verwendet. Erst an diesen Schritt schließt sich die Synthese und Untersuchung einer neuen Generation photoschaltbarer Oxoanionenrezeptoren an, in denen eine Diazocineinheit das Azobenzol als photoschaltbare Einheit ersetzt. Die Zielmoleküle dieses Arbeitsabschnitts sind die diazocinbasierten Rezeptoren **7**, **8** und **9** (Schema 10).

nicht-photoschaltbare Rezeptoren:

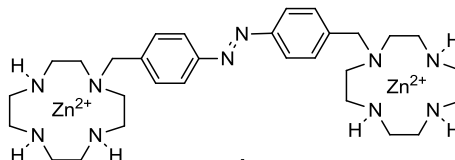


5



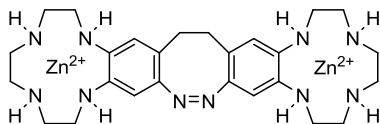
6

azobenzolbasierter, photoschaltbarer Rezeptor:

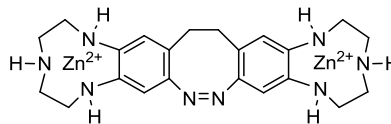


4

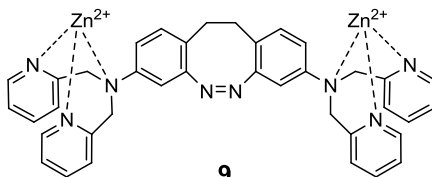
diazocinbasierte, photoschaltbare Rezeptoren:



7



8



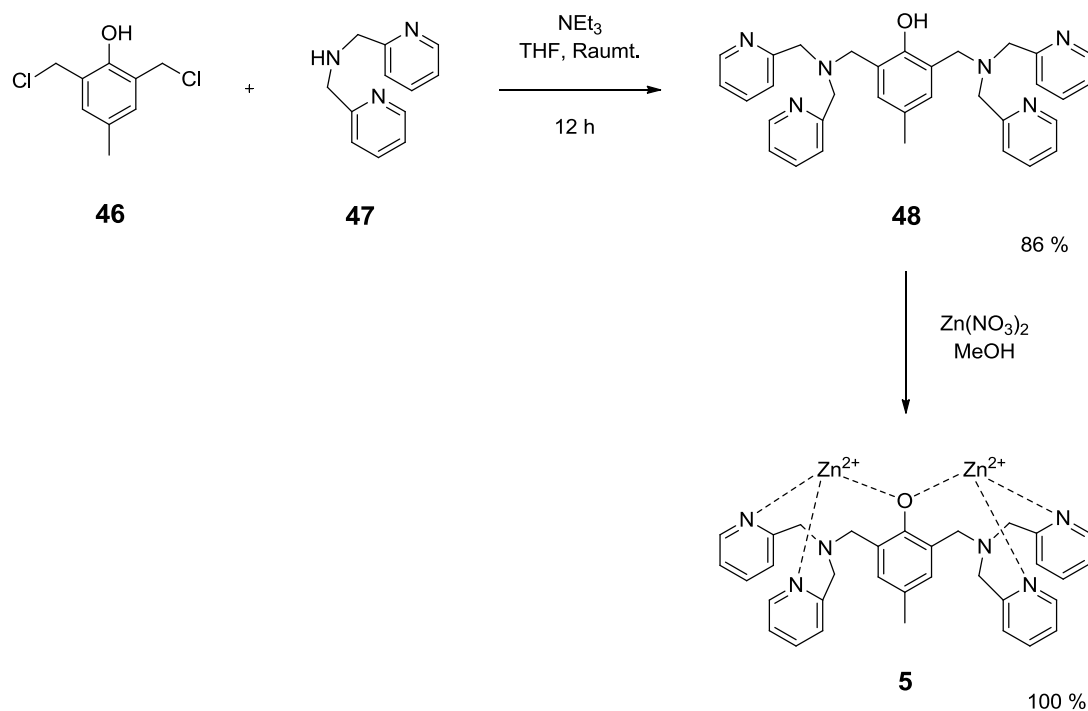
9

**Schema 10:** Die Strukturen der Oxoanionenrezeptoren **4** bis **9**.

Im Folgenden werden die Synthesen dieser Vanadiumoxoanionenrezeptoren in der Reihenfolge **5**, **6**, **4**, **7**, **8**, **9** beschrieben.

### 2.2.1. Synthese des phenoxoverbrückten, Zink-dpa-basierten Rezeptors **5**

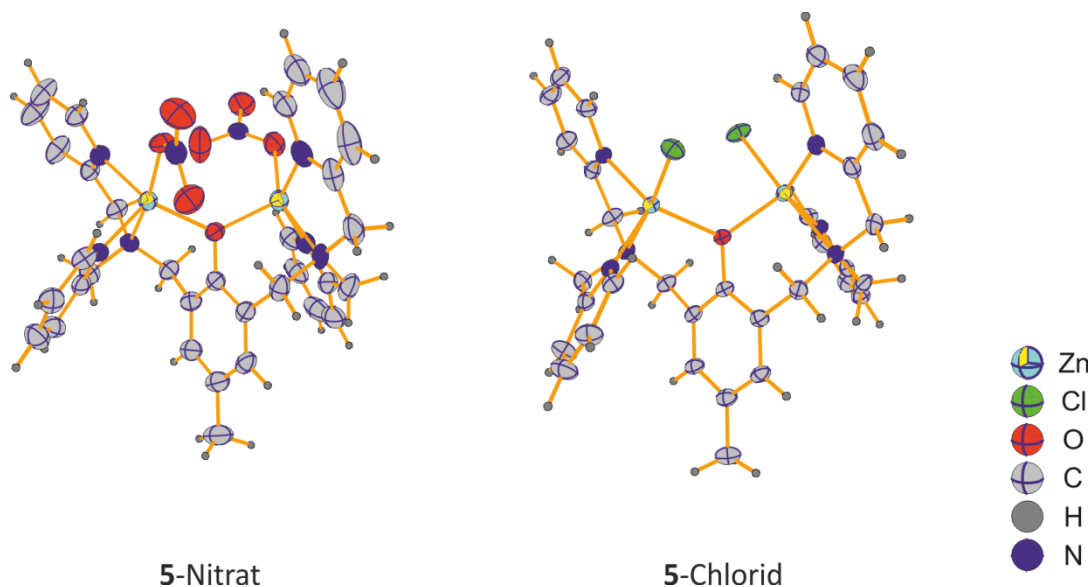
Die Synthese des phenoxoverbrückten, zink-dpa-basierten Rezeptors **5** geht auf die Synthese von TORELLI *et al.*<sup>[66]</sup> aus dem Jahre 2000 zurück. In dieser Arbeit wurde jedoch statt des Perchloratsalzes des komplexen Kations  $[\text{Zn}_2(\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O})]^{3+}$  dessen Nitratsalz hergestellt (Schema 11).



**Schema 11:** Synthese des phenoxoverbrückten, zink-dpa-basierten Rezeptors **5** nach einer Vorschrift von TORELLI *et al.*<sup>[66]</sup>

Die Synthese nach TORELLI *et al.* geht vom kommerziell erhältlichen 2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol (**46**) aus. Dieses wird in einer nukleophilen Substitution an der Benzylposition mit Dipicolylamin (dpa, **47**) umgesetzt, die das Phenol **48** als den organischen Liganden für die Komplexbildung **5** in einer Ausbeute von 86 % liefert. Die Umsetzung mit Zinknitrat führt dann quantitativ zum Nitratsalz des Rezeptors **5**.

Das Nitratsalz konnte aus ethanolischer Lösung in Form von Einkristallen erhalten werden, die sich zur röntgenkristallographischen Strukturaufklärung eignen. Aus konzentrierter wässriger Kaliumchloridlösung wurden ebenso Einkristalle des Chloridsalzes erhalten (Abbildung 12).



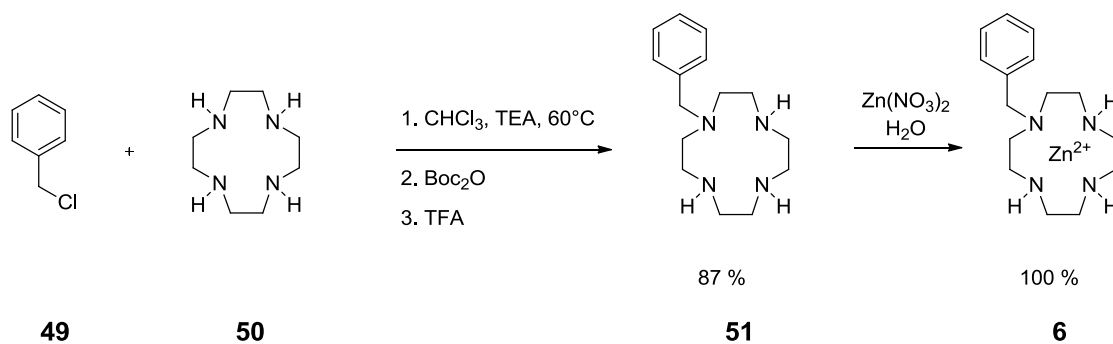
**Abb. 12:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen des Nitrat- und des Chloridsalzes des phenoxoverbrückten, zink-dpa-basierten Rezeptors **5**. In beiden Fällen sind die Zink(II)-Zentren fünffach koordiniert, wobei jeweils Gegenionen des kationischen Rezeptors direkt an das Metallzentrum gebunden sind.

Die Kristallstrukturen zeigen, dass die Struktur des Rezeptors kaum von den Gegenionen beeinflusst wird. Sowohl im Nitrat- als auch im Chloridsalz sind die Zink(II)-Zentren fünffach koordiniert, wobei je ein Ligand zu den Gegenionen des Rezeptors gehört. Die geringe Länge der Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen im Nitrat verhindert die Bindung des Nitrats als verbrückendem Liganden zwischen den beiden Zink(II)-Zentren. Eine verstärkte Bindung dieses Oxoanions an den Rezeptor durch einen kooperativen Effekt der Zink(II)-Zentren ist also nicht zu erwarten, sodass das Nitrat bei Studien zur Bindung von größeren Oxoanionen als inert betrachtet werden kann.



### 2.2.2. Synthese des Rezeptors Zinkbenzylcyclen (ZnBnCyc, 6)

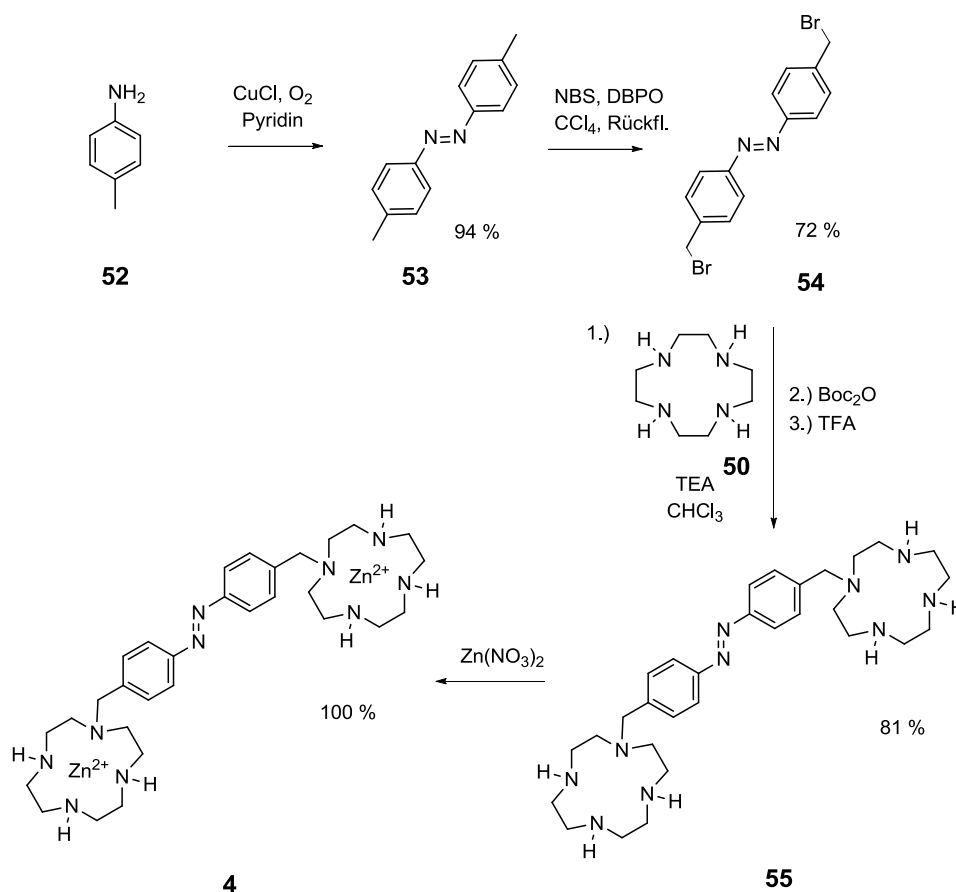
Der Rezeptor **6** (Zinkbenzylcyclen, ZnBnCyc) wurde von GEHL<sup>[11,12]</sup> im Rahmen ihrer Dissertation hergestellt (Schema 12).



**Schema 12:** Schema der von GEHL durchgeführten Synthese des Rezeptors **6** (Zinkbenzylcyclen, ZnBnCyc)<sup>[11,12]</sup>. Zur Erleichterung der chromatographischen Aufreinigung des Zwischenproduktes **51** wurden *tert*-Butyloxymethyl-Gruppen (Boc) eingesetzt.

### 2.2.3. Synthese des auf Azobenzol und Zinkcyclen basierenden Rezeptors **4** („Ohrwärmer“)

Der als „Ohrwärmer“ bezeichnete Rezeptor **4** wurde ebenfalls von GEHL<sup>[12]</sup> im Rahmen ihrer Dissertation hergestellt. Um den Rezeptor in ausreichender Menge zu erhalten, wurde dazu eine von BUCHHEIM-STEHN<sup>[8]</sup> konzipierte Synthese weiterentwickelt (Schema 13).



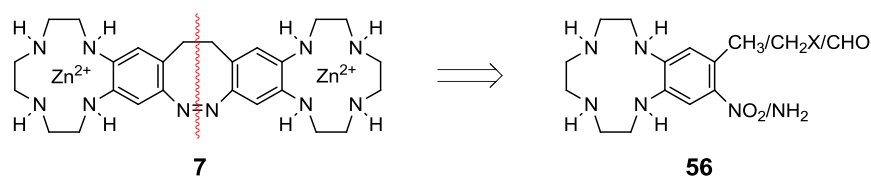
**Schema 13:** Schema der von GEHL<sup>[12]</sup> durchgeführten Synthese des auf Azobenzol und Zinkcyclen basierenden Rezeptors **4** - des sogenannten „Ohrwärmers“. Die Synthese stellt eine Weiterentwicklung des von BUCHHEIM-STEHN<sup>[8]</sup> konzipierten Zugangs dar.

Diese unterscheidet sich wesentlich von der seit 2006 literaturbekannten Synthese von **4** durch MAIE *et al.*,<sup>[67]</sup> die vom *para*-Nitrobenzaldehyd ausgeht und neben einer wesentlich ineffizienteren reduktiven Azokupplung zusätzlich den Austausch des Benzylsubstituenten erfordert.

### 2.2.4. Synthese des auf Benzocyclen und Diazocin basierenden Rezeptors 7

Für die diazocinbasierten Rezeptoren sind noch keine Synthesen aus der Literatur bekannt, sodass zuerst eine Strategie für die Synthese dieser Verbindungen konzipiert werden muss.

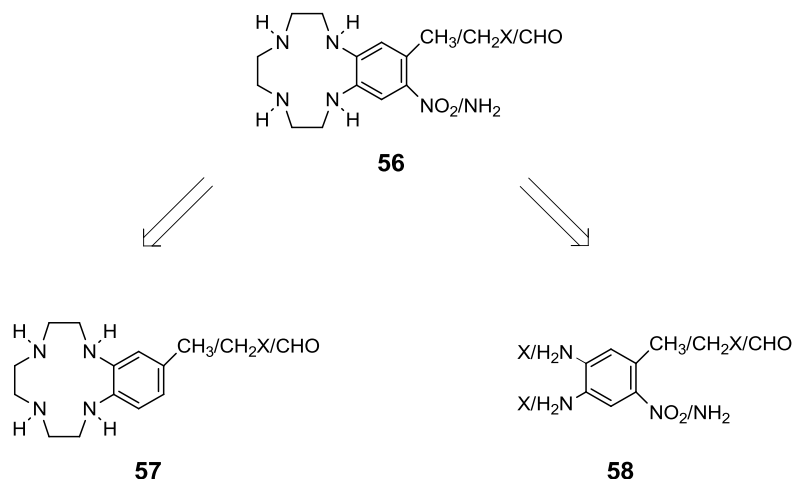
Um die Vorteile eines konvergenten Syntheseansatzes nutzen zu können, muss bei der retrosynthetischen Analyse die Symmetrie der Zielverbindung berücksichtigt werden. Die Struktur des benzocyclen-diazocinbasierten Rezeptors **7** weist eine Spiegelebene auf, die durch die Mitte der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen den beiden Benzylkohlenstoffatomen und der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Azogruppe verläuft. Eine erste retrosynthetische Zerlegung des Moleküls entlang dieser Bindungen führt also zu einem konvergenten Syntheseansatz, der über eine Zwischenstufe verläuft, die strukturell in die Klasse der Benzocyclene **56** fällt (Schema 14).



**Schema 14:** Die Entwicklung eines konvergenten Syntheseansatzes erfordert die retrosynthetische Zerlegung des benzocyclen-diazocinbasierten Rezeptors **7** entlang der Spiegelebene zwischen den Stickstoffatomen seiner Azogruppe.

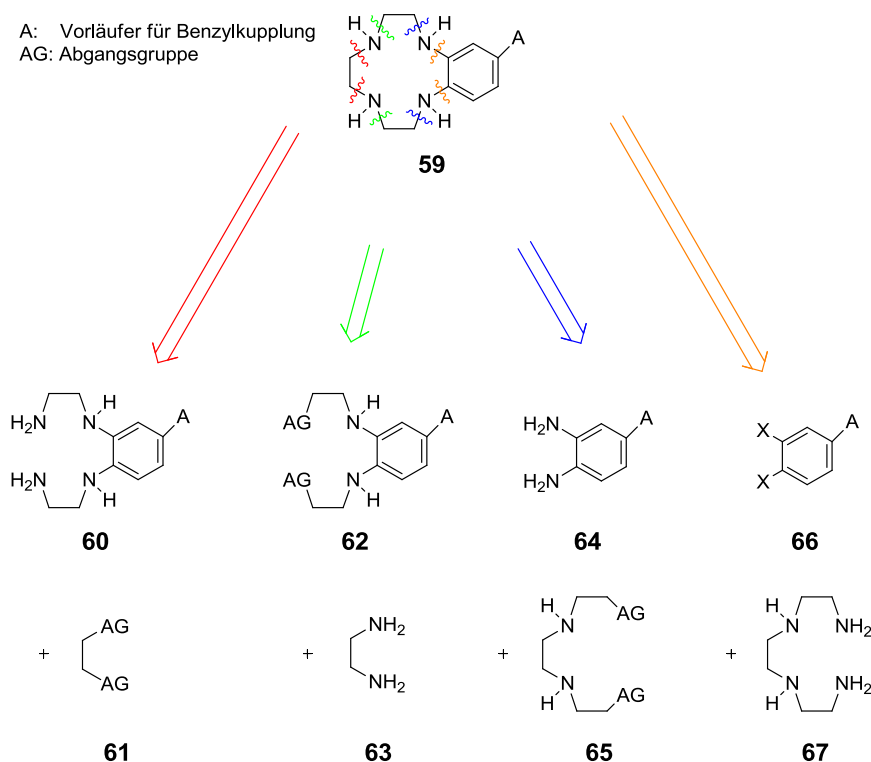
Die weitere retrosynthetische Zerlegung dieser Zwischenstufe **56** bezieht sich auf den Aufbau der Benzocycleneinheit und auf die Einführung des stickstoffhaltigen Substituenten, aus dem die Azogruppe der Diazocineinheit hervorgehen soll. Hierbei sind beide Reihenfolgen dieser Schritte denkbar: dass die Einführung des stickstoffhaltigen Substituenten auf den Aufbau der Benzocycleneinheit folgt oder, umgekehrt, dass die Benzocycleneinheit erst nach der Einführung des stickstoffhaltigen Substituenten aufgebaut wird. Im ersteren Falle gelangt man zu einer Zwischenstufe der Strukturklasse **57**, im letzteren zu einer der Klasse **58**. Da jedoch die Ausbeuten beim Aufbau von Makrozyklen wie dem zwölfgliedrigen Ring des Cyclens im Allgemeinen gering sind, sollte die Einführung der stickstoffhaltigen Gruppe vor

dem Aufbau der Benzocycleneinheit erfolgen. Diese Reihenfolge würde sicherstellen, dass nicht ein größerer Anteil des auf Grund der geringen Ausbeute wertvollen Makrozyklusses verloren geht (Schema 15).



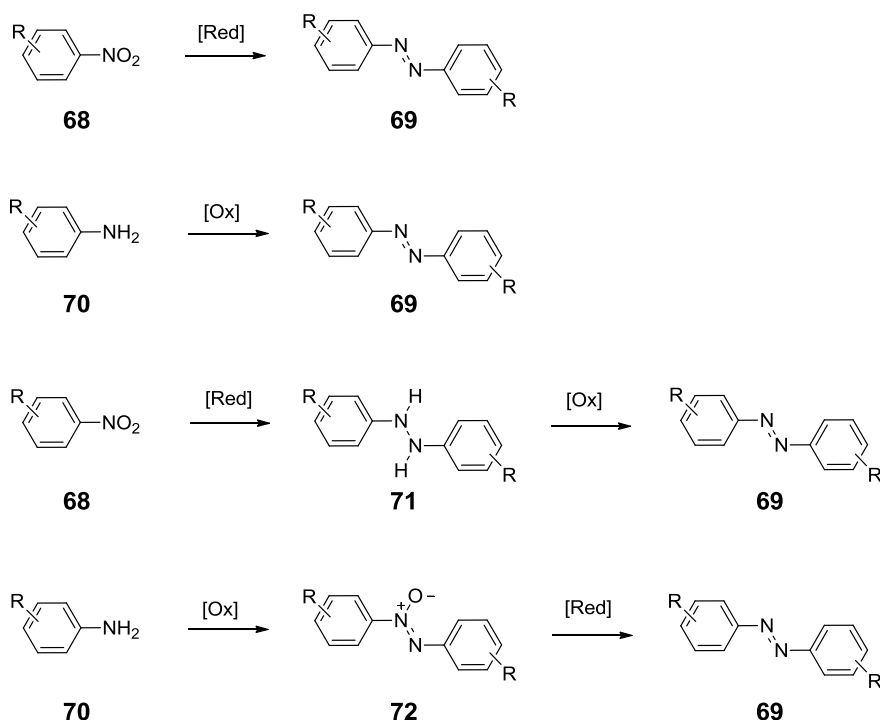
**Schema 15:** Die weitere Zerlegung der Zwischenstufe **56** kann den Aufbau der Benzocycleneinheit vor die Einführung des stickstoffhaltigen Vorläufers der Azogruppe stellen oder dahinter.

Auch für den Aufbau der Benzocycleneinheit bieten sich unterschiedliche Wege an. Einmal kann der erste retrosynthetische Schritt an den beiden Stickstoff-Alkylkohlenstoff-Bindungen erfolgen - dann gelangt man als Vorstufe zu Phenylendiaminen der Struktur **64** und Bis(ethanol)ethylendiaminderivaten **65**. Zum Anderen kann der Retrosyntheschnitt an den Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen der Stickstoffatome der sekundären Alkylamine gemacht werden. Je nachdem welche dieser Bindungen gebrochen wird, führt die Synthese dann über eine Tetraazazwischenstufe **60** und eine Glykoleinheit **61** oder über die Phenylendiaminzwischenstufe **62** und eine Ethylendiamineinheit **63**. Außer an den Alkylkohlenstoff-Stickstoff-Bindungen ist auch eine retrosynthetische Zerlegung an den Stickstoff-Phenylkohlenstoff-Bindungen möglich. In diesem Falle würde die Syntheseroute über eine rein alkyliche Tetraazaeinheit **67** führen und die Benzoeinheit über eine Substitutionsreaktion am Aromaten **66** eingeführt (Schema 16).



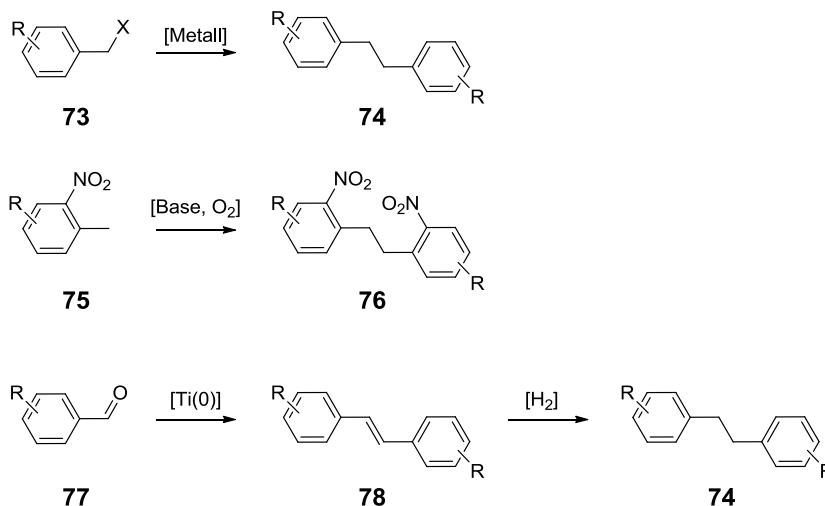
**Schema 16:** Der Aufbau der Benzocycleneinheit kann in retrosynthetischer Hinsicht auf vier verschiedene Weisen erfolgen.

Die einzelnen Schritte einer diesen Grundzügen folgenden Synthese des Rezeptors **7** sollten sich nach Möglichkeit an schon aus der Literatur bekannten Synthesen orientieren. Für den symmetrischen Aufbau einer Azogruppe durch die Knüpfung einer Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung zwischen zwei gleichen funktionellen Gruppen gibt es sowohl oxidative Verfahren als auch reduktive.<sup>[68]</sup> Die reduktiven Verfahren nehmen ihren Ausgang von Nitrogruppen, die durch die Anwendung eines Reduktionsmittels meist direkt in die Azoverbindung überführt werden. Im Zuge der oxidativen Verfahren hingegen wird die Azogruppe aus den entsprechenden Aminoverbindungen gewonnen. Neben den rein oxidativen und rein reduktiven Verfahren gibt es auch kombinierte Verfahren, bei denen in einem ersten Schritt zur Azoxygruppe oxidiert oder zur Hydrazogruppe reduziert wird. Diese Zwischenstufen werden dann erst in einem zweiten Schritt zur Azogruppe umgewandelt (Schema 17).



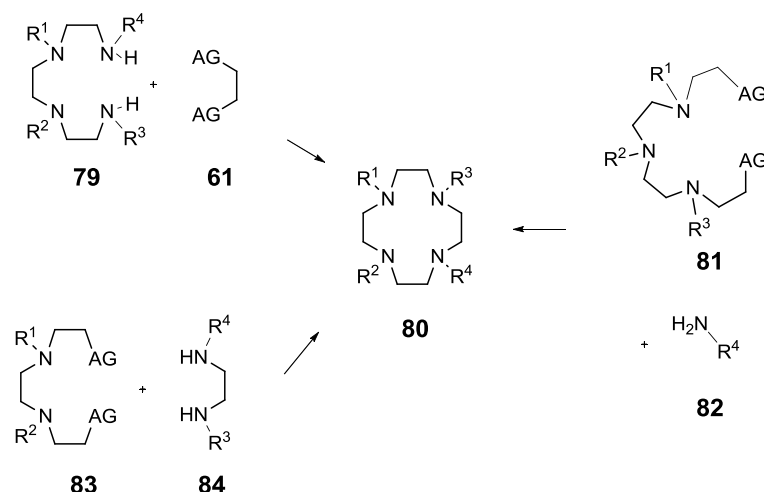
**Schema 17:** Gängige Methoden für die Synthese symmetrischer Azobenzole durch Oxidation oder Reduktion.

In der Literatur sind viele Beispiele für die Verknüpfung zweier Phenylringe über eine Ethylenbrücke bekannt. Der symmetrische Zugang über die Knüpfung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen zwei Benzylkohlenstoffatomen geht dabei fast ausschließlich von Benzylhalogeniden **73** aus,<sup>[69,70]</sup> die reaktiv mit elementaren Metallen umgesetzt werden. Befindet sich in der *ortho*-Position zum Methylsubstituenten eine Nitrogruppe, so kann die Kupplung auch von der unsubstituierten Methylgruppe ausgehen. Hierbei wird die Ausgangsverbindung **75** durch eine starke Base an der Benzylposition zum Anion deprotoniert, welches dann *in situ* oxidativ gekuppelt wird.<sup>[71]</sup> Vereinzelt wurde die Ethylenbrücke auch vom Benzaldehyd ausgehend über eine McMURRY-Kupplung mit anschließender Hydrierung des entstehenden Stilbens **78** hergestellt (Schema 18).<sup>[72]</sup>



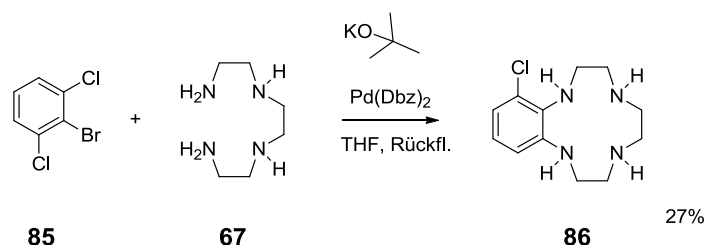
**Schema 18:** Übliche symmetrische Zugänge zu einer Ethylenbrücke zwischen zwei Phenylringen.

Für den Aufbau einer Cycleneinheit **80** sind in der Literatur im Wesentlichen drei verschiedene Arten von Makrozyklisierungen bekannt: die Zyklisierung aus einer Tetraazatriethyleneneinheit **79** und einer Ethyleneinheit **61**,<sup>[73-75]</sup> die Umsetzung einer Triazatetraethyleneneinheit **81** und einem Ammoniakderivat **82**<sup>[76]</sup> sowie die Herstellung des Makrozyklus aus einer Diazatriethyleneneinheit **83** und einer Diazaethyleneneinheit **84** (Schema 19).<sup>[77]</sup>



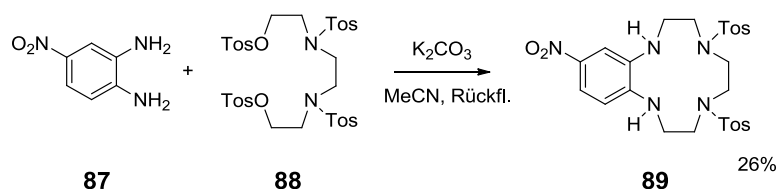
**Schema 19:** In der Synthese von Cycleneinheiten (**80**) übliche Makrozyklisierungen.

Die einzigen literaturbekannten Synthesen einer Benzocycleneinheit stammen von BELETSKAYA<sup>[78]</sup> und GEHL.<sup>[10]</sup> Die Synthese von BELETSKAYA führt über die Umsetzung einer Tetraazatriethyleneinheit **67** mit einem *ortho*-Phenylendihalogenid **85** in einer BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion (Schema 20).



**Schema 20:** Die von BELETSKAYA durchgeführte Synthese einer Benzocycleneinheit über eine BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion.<sup>[78]</sup>

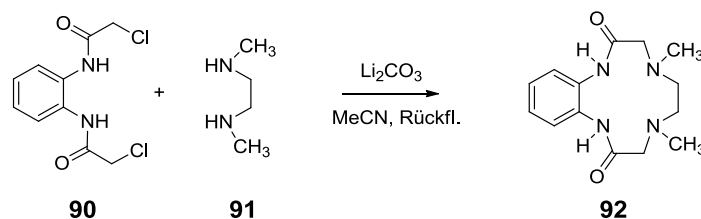
Die alternative Methode von GEHL erfolgt über die Umsetzung einer Diazatriethyleneinheit **88** mit einem *ortho*-Phenyldiamin **87** (Schema 21).



**Schema 21:** Die von GEHL durchgeführte Synthese einer Benzocycleneinheit über die nukleophile Substitution durch Phenylaminogruppen.<sup>[10]</sup>

Darüberhinaus stellen die aus der Literatur bekannten Amidobenzocyclene **92** eine mögliche Vorstufe für die Synthese einer Benzocycleneinheit dar.<sup>[79,80]</sup> Aus ihnen können durch eine Reduktion der Amide die entsprechenden Amine erhalten werden. Die Amidobenzocyclene **92** werden aus einer Benzodiamidodiethyleneinheit **90** und einer Etyhlendiamineinheit **91** hergestellt (Schema 22).



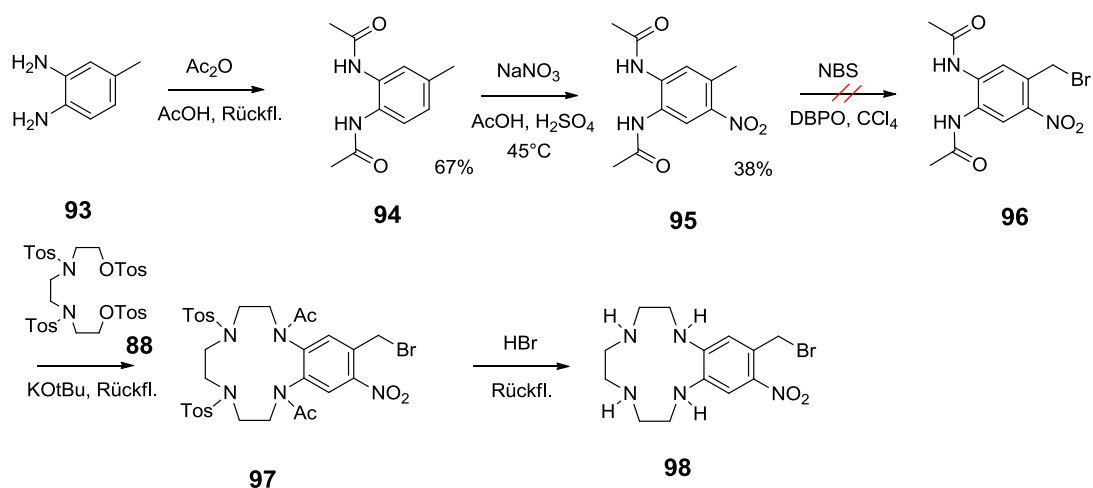


**Schema 22:** Von SHARMA<sup>[79,80]</sup> durchgeführte Synthese einer Amidobenzocycleneinheit. Durch Reduktion der Amide mit Boran sollte aus diesen Vorstufen auch Benzocycleneinheiten hergestellt werden können.

### 2.2.4.1. Verfolgte Synthesepäne

Sowohl die Synthese der Benzocycleneinheit nach GEHL als auch der Zugang über die Amidobenzocyclene führen über die *ortho*-Phenylendiamineinheit **58**. Eine Substanz, die am Phenylring das Substitutionsmuster der *ortho*-Phenylendiaminzwischenstufe **58** aufweist, ist mit dem Nitro-*ortho*-toluoldiacetamid **95** schon in der Literatur bekannt.<sup>[81]</sup> Auf Grund der vielseitigen Möglichkeiten, die sie für den Aufbau der Benzocycleneinheit bietet, und der schon literaturbekannten Synthese stellt das Nitro-*ortho*-toluoldiacetamid **95** einen geeigneten Ausgangspunkt für die Synthese des benzocyclen-diazocinbasierten Rezeptors **7** dar.

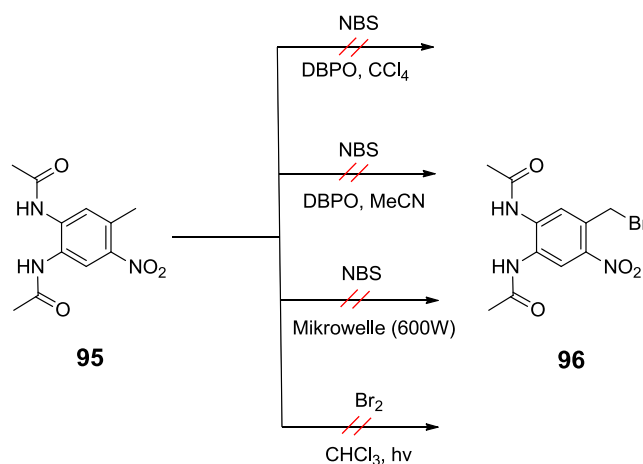
Der einfachste Syntheseansatz folgt dabei der Methode von GEHL beim Aufbau der Benzocycleneinheit und geht vom 3,4-Diaminotoluol (**93**) aus (Schema 23).



**Schema 23:** Syntheseplan für die Herstellung des Benzocyclens **98** als Vorstufe für den diazocinbasierten Rezeptor **7**.

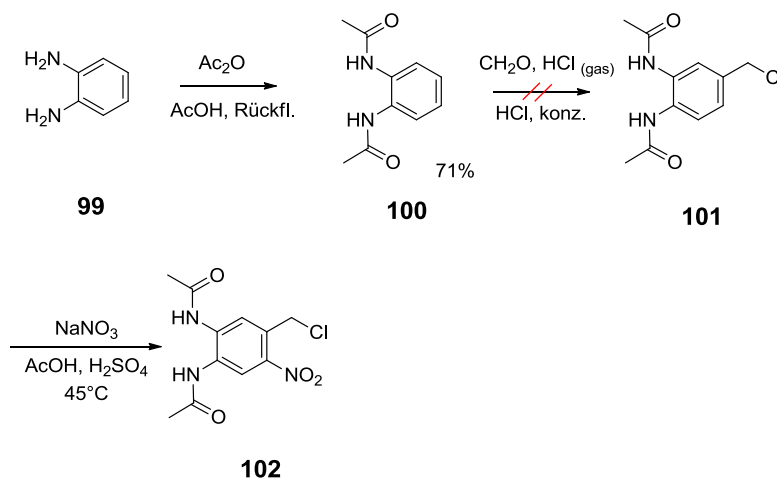
Im ersten Schritt wird das 3,4-Diaminotoluol (**93**) mit Essigsäureanhydrid in das Diacetamid **94** umgesetzt. Dies schafft die Voraussetzung für die regioselektive Nitrierung des Phenylrings in der zur Methylgruppe *ortho*-ständigen und zu den Acetamidgruppen *para*- bzw. *meta*-ständigen Position. Nach der erfolgten Nitrierung wird die Verbindung radikalisch an der Benzylposition bromiert. Der Aufbau des zwölfgliedrigen Ringes erfolgt in einer anschließenden Makrozyklisierung, die über eine nukleophile Substitution der Tosylatgruppen am tosylierten Diethanol-diethyldiamin **88** durch die deprotonierten Acetamidgruppen des Diacetamids **96** verläuft. Durch die saure Hydrolyse der Tosyl- und Acetamide soll das Benzocyclen **98** freigesetzt werden.

Die Acetylierung des 3,4-Diaminotoluols (**93**) verlief dabei mit 67%. Die anschließende Nitrierung gelang nur mit einer mäßigen Ausbeute von 38%. Der Hauptgrund für diese niedrige Ausbeute scheint die Bildung des Benzimidazols zu sein, der *ortho*-Phenylacetamide in der Wärme unter sauren Bedingungen unterliegen.<sup>[81]</sup> Da diese Reaktion jedoch am Anfang der Synthesesequenz steht, stellt diese Nebenreaktion kein Hindernis für die Gesamtsynthese des Rezeptors dar. Für die benzylische Bromierung eines Toluolderivats mit einem dem Nitrodiacetamid **95** vergleichbaren Substitutionsmuster sind in der Literatur noch keine Beispiele bekannt. Das Standardprotokoll für eine solche Umsetzung ist die radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS).<sup>[82]</sup> Dieser Ansatz führte jedoch zu keinerlei Umsetzung des Edukts. Da dies in der schlechten Löslichkeit des Nitrodiacetamids **95** in unpolaren Lösungsmitteln begründet liegen könnte, wurde die Reaktion auch in Acetonitril durchgeführt,<sup>[83]</sup> in dem die Ausgangsverbindung etwas besser löslich ist. Auch dieser Ansatz führte zu keiner Umsetzung des Eduktes. Um das Löslichkeitsproblem gänzlich zu umgehen, wurde eine lösungsmittelfreie Methode von JEREB *et al.*<sup>[84]</sup> angewandt, welche in mikrowellengestützten Synthesen zur Verbesserung einiger bekannter Bromierungen geführt hat. Ebenso blieb der Austausch von NBS durch elementares Brom<sup>[85]</sup> ohne Erfolg (Schema 24).



**Schema 24:** Es wurden verschiedene Varianten der radikalischen Bromierung an der Benzylposition angewandt. Keine führte zum Erfolg.

Da die Einführung eines Halogensubstituenten an der Benzylposition des nitrierten Diacetamidotoluols **95** nicht gelang, wurde versucht, in einer Variation des Syntheseansatzes den Halogenmethylsubstituenten als Ganzes in einer BLANC-Reaktion einzuführen (Schema 25).<sup>[86,87]</sup>

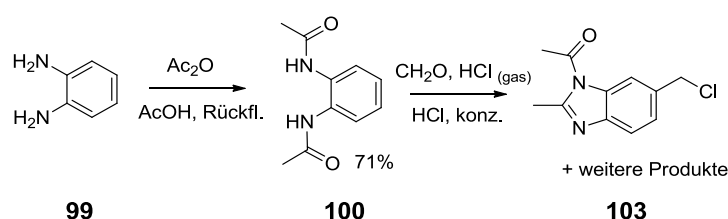


**Schema 25:** Herstellung der Vorstufe **102** über die Einführung des Chlormethylsubstituenten in einer BLANC-Reaktion.

Die Synthesesequenz geht dabei vom *ortho*-Phenyldiamin (**99**) aus. Um den Aromaten für eine elektrophile Substitution hinreichend zu aktivieren, werden in einem ersten Schritt die Aminogruppen in Acetamide überführt. Auf die Einführung der Chlormethylgruppe in der BLANC-Reaktion folgt die Nitrierung des Phenylrings. Die

Regioselektivität dieser Nitrierung ist durch den elektronegativen Chlorsubstituenten an der Benzylposition herabgesetzt.

Die Acetylierung der Phenylamine erfolgte mit Essigsäureanhydrid mit einer Ausbeute von 71%. In der anschließenden BLANC-Reaktion gelang zwar die Einführung der Chlormethylgruppe am Phenylring, jedoch wurde gleichzeitig die *ortho*-Diacetamidogruppierung vollständig in das Benzimidazol überführt. Auch die Verwendung der BLANC-Reaktion bietet daher keinen Zugang zum Halogenmethyl-nitro-diacetamid **102** (Schema 26).

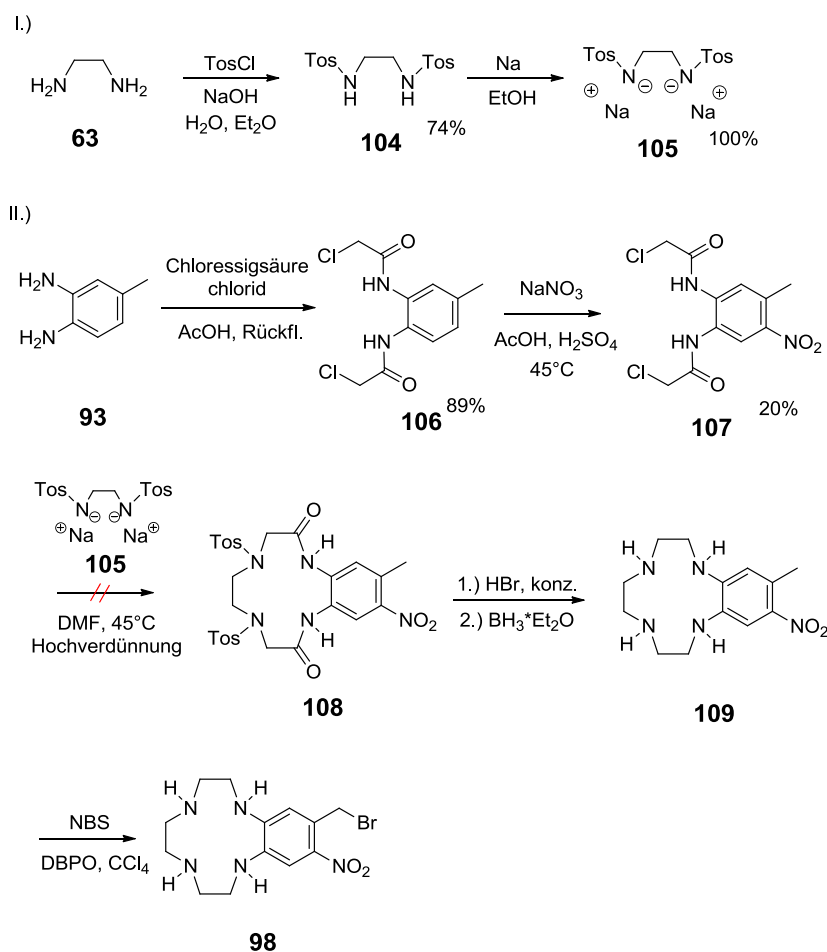


**Schema 26:** Unter den Bedingungen der BLANC-Reaktion kann die Bildung des Benzimidazols nicht vermieden werden.

#### 2.2.4.2. Zugang zur Benzocycleneinheit über Amidobenzocyclene

Sehr hohe Ausbeuten beim Aufbau einer zyklischen Benzo-tetraaza-triethylenstruktur lassen sich gemäß SHARMA<sup>[79,80]</sup> bei der Synthese von Amidobenzocyclenen erreichen. Der Nachteil dieses Syntheseansatzes gegenüber der Methode von GEHL liegt jedoch in einer höheren Anzahl nötiger Syntheseschritte.

Bei diesem Aufbau der Benzocycleneinheit über die Amidobenzocyclene nach SHARMA kann ebenfalls vom 3,4-Diaminotoluol (**93**) ausgegangen werden (Schema 27).

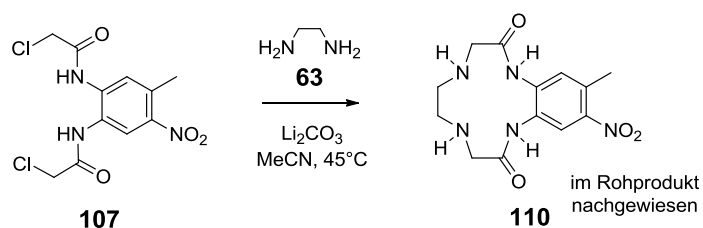


**Schema 27:** Synthesesequenz für den Aufbau der Vorstufe **98** über ein Amido-benzocyclen **108**.

Im ersten Schritt werden die *ortho*-ständigen Aminosubstituenten mit Chloressigsäurechlorid zu den Chloracetamiden umgesetzt. Das erhaltene Bis(chloracetamido)-toluol **106** wird in der zur Methylgruppe *ortho*-ständigen und zu den Chloracetamidgruppen *para*- bzw. *meta*-ständigen Position nitriert. Das Nitro-di(chloracetamido)-toluol **107** wird anschließend mit einer Diazaethyleneneinheit in einer Makrozyklisierung umgesetzt. Eine besonders reaktive Diazaethyleneneinheit stellt das Dinatriumsalz **105** des Ethylenditosylamids (**104**) dar. Aus literaturbekannten Synthesen geht hervor, dass derartige anionische Nucleophile in Makrozyklisierungen zu deutlich höheren Ausbeuten führen als ihre neutralen Analoga.<sup>[88]</sup> Das Ethylenditosylamid **104** ist durch die Tosylierung von Ethylendiamin (**63**) zugänglich und wird mit Natriumethanolat zu seinem Dinatriumsalz **105** umgesetzt. Die Makrozyklisierung führt zum Amidobenzocyclen **108**, dessen Tosylamidgruppen

sauer hydrolysiert werden können. Durch Reduktion mit Boran können im nächsten Schritt dessen Amidgruppen selektiv unter Erhalt der Nitrogruppen zu den sekundären Aminen reduziert werden. Anschließend kann die Benzylposition durch Oxidation oder Halogenierung funktionalisiert werden. Alternativ kann die Reduktion der Amidgruppen der Amidobenzocycleneinheit auch erst nach der Funktionalisierung und Benzylkupplung zum ethylenverbrückten Produkt erfolgen.

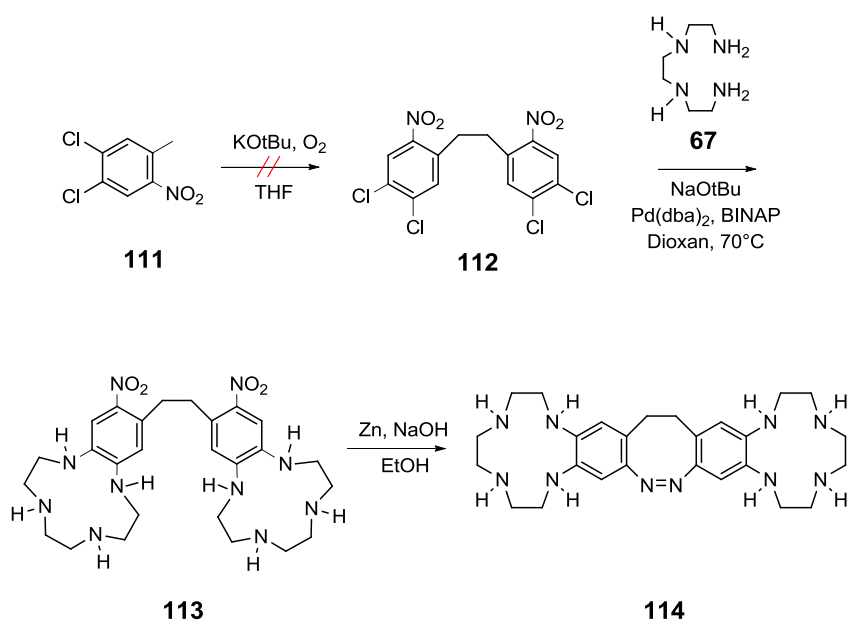
Die Synthese des Ditosylamids **104** des Ethylendiamins (**63**) mit Tosylchlorid erfolgte mit einer Ausbeute von 74%, deren Umsetzung zum Natriumsalz **104** quantitativ. Das Chloracetamid **106** des 3,4-Diaminotoluols (**93**) konnte mit einer Ausbeute von 89% erhalten werden. Die anschließende Nitrierung mit Kaliumnitrat in einem Essigsäure-Schwefelsäure-Gemisch gelang in ähnlich hohen Ausbeuten wie die des analogen Diacetamids **94**. In der Makrozyklisierung mit dem Natriumsalz des Ethylenditosylamids **104** konnte die Bildung des angestrebten Produktes jedoch nicht nachgewiesen werden. Eine Umsetzung des nitrierten Chloracetamids **107** mit Ethylendiamin (**63**) und Lithiumcarbonat führte hingegen zur Bildung des Makrozyklus **110**. Eine Isolierung des Produktes konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch noch nicht erreicht werden, sodass das Amidobenzocyclen **110** lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen wurde (Schema 28).



**Schema 28:** In Gegenwart von Lithiumionen als Templat gelingt die Makrozyklisierung des Bis-chloroacetamids **107** zum Amidobenzocyclen **110**.

### 2.2.4.3. Syntheseweg über die BELETSKAYA-Synthese der Benzocycleneinheit

Die durch die Nitrierung in Gegenwart zweier *ortho*-ständiger Acetamidsubstituenten und die Funktionalisierung der Benzylposition vor dem Aufbau der Ethylenbrücke verursachten Schwierigkeiten können sämtlich umgangen werden, wenn die Benzocycleneinheit über die BELETSKAYA-Synthese aufgebaut wird. In diesem Falle kann vom kommerziell erhältlichen 2-Nitro-4,5-dichlor-toluol (**111**) ausgegangen werden. Die zum Methylsubstituenten *ortho*-ständige Nitrogruppe am Phenylring erlaubt es hier, die Ethylenbrücke im ersten Schritt direkt ohne vorherige Funktionalisierung der Benzylposition aufzubauen.<sup>[71]</sup> Anschließend wird nach BELETSKAYA<sup>[78]</sup> die Benzocycleneinheit in einer BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion aufgebaut. Abschließend wird die zentrale Diazocineinheit durch eine reduktive Azokupplung gebildet (Schema 29).

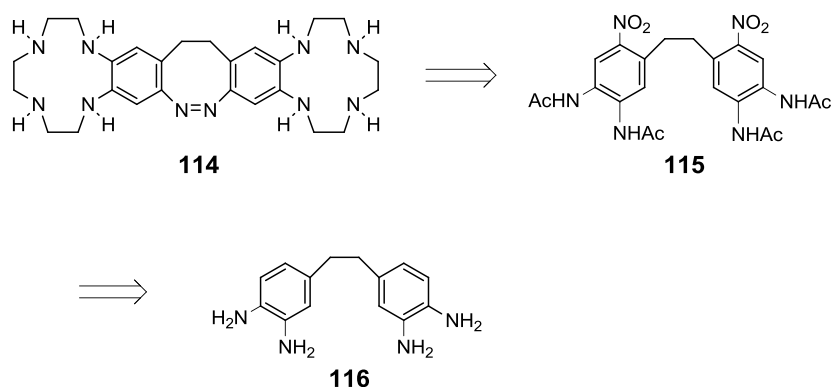


**Schema 29:** Vom Nitro-dichloro-toluol **111** ausgehend sollte das Zielmolekül **114** über eine BELETSKAYA-Synthese der Benzocycleneinheiten in nur drei Schritten zugänglich sein.

Nach der basisch-oxidativen Umsetzung der Ausgangsverbindung konnte das angestrebte ethylenverbrückte Zwischenprodukt **112** jedoch nicht im Rohprodukt nachgewiesen werden. Daher wurde dieser Syntheseansatz in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

#### 2.2.4.4. Durchführung nicht-konvergenter Synthesestrategien

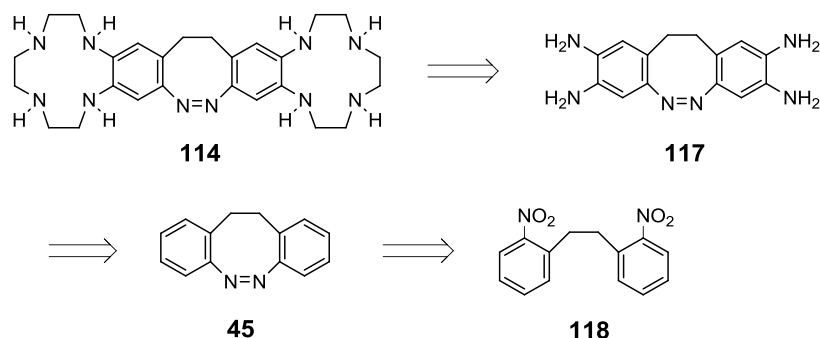
Eines der größten Hindernisse bei den vom *ortho*-Phenylendiamin **93** ausgehenden Synthesen ist die zur Knüpfung einer Bindung zwischen den Benzylkohlenstoffatomen notwendige vorhergehende Funktionalisierung der Benzylposition. Ist die Ethylenbrücke schon in der Ausgangsverbindung der Synthesesequenz vorhanden, kann diese Schwierigkeit umgangen werden. Jedoch müssen bei einem solchen Ansatz die beiden Benzocycleneinheiten notwendigerweise parallel zueinander aufgebaut werden. Den gleichen Synthesestrategien zum Aufbau der Benzocycleneinheit wie in den konvergenten Syntheseansätzen folgend gelangt man zum Dinitrotetraacetaminodibenzyl **115** als zentraler Zwischenstufe der Synthese. Diese sollte auf dieselbe Weise aus dem Tetraaminodibenzyl **116** zu erhalten sein wie das Nitrodiacetamidotoluol **95** aus dem Diaminotoluol **93** (Schema 30).



**Schema 30:** Denselben Syntheseansätzen zum Aufbau der Benzocycleneinheit folgend wie in den konvergenten Synthesewegen führt der Weg zum Zielmolekül **114** über das Dinitro-tetraacetamido-dibenzyl **115**, das aus der entsprechenden Tetraaminoverbindung **116** zu erhalten sein sollte.

Wird der erste retrosynthetische Schnitt nicht an der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung im Zentrum des Moleküls gemacht, sondern stellt man die Knüpfung dieser Bindung vor den Aufbau der Benzocycleneinheit, so gelangt man zu einer Syntheseroute, die über das Tetraamino-diazocin **117** verläuft. Dieses könnte auf dem Wege einer Funktionalisierung des Diazocins (**45**) erhalten werden (Schema 31).

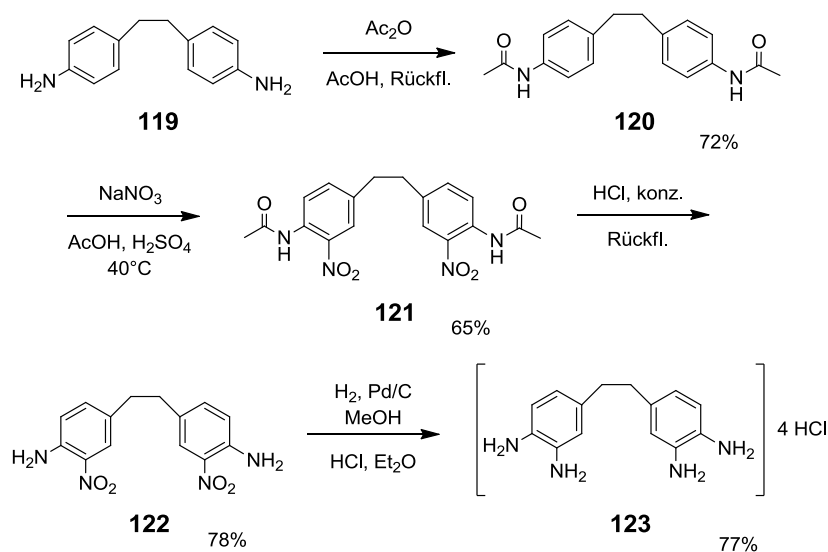




**Schema 31:** Wichtigste Zwischenstufen einer Synthese des Zielmoleküls **114** über die Funktionalisierung von Diazocin (**45**) unter Umgehung des Aufbaus der Ethylenbrücke.

#### 2.2.4.5. Über Tetraaminodibenzyl (**116**) verlaufende Synthesen

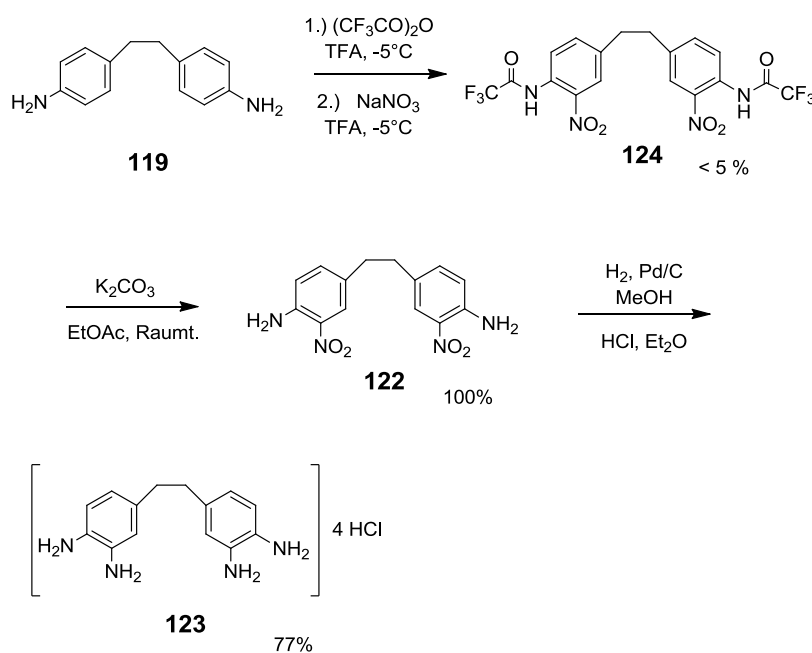
Sämtliche Synthesen, bei denen der Aufbau der Benzocycleneinheiten über die Methode von GEHL oder die Amidobenzocyclene nach dem Aufbau der Ethylenbrücke erfolgt, verlaufen über das Tetraaminodibenzyl **116**. Ausgehend vom 4,4'-Diaminodibenzyl (**119**) kann die Einführung der Aminogruppe in *meta*-Stellung zur Ethylenbrücke über die Nitrierung des Acetamids **120** der Ausgangsverbindung und anschließende Reduktion erfolgen. Die Hydrolyse des Acetamids **121** zum *ortho*-Nitroamin **122** und die anschließende Reduktion der Nitrogruppe führt zum Tetraaminodibenzyl **116**, das als Hydrochlorid **123** isoliert werden kann. (Schema 32).



**Schema 32:** Synthese des Hydrochlorids **123** des Tetraaminodibenzyls **116** als zentraler Zwischenstufe für die Synthese des diazocinbasierten Rezeptors **7**.

Bei der Durchführung der Synthesesequenz verlief die Acetylierung des 4,4'-Diaminodibenzyls (**119**) mit Essigsäureanhydrid mit einer Ausbeute von 72 %. Ebenso gelang die anschließende Doppelnitrierung mit einer Ausbeute von 65 %. Die saure Hydrolyse der Acetamidgruppe lieferte die Nitroverbindung **122** in einer 78%-igen Ausbeute. Reduktion und Fällung mit Chlorwasserstoff lieferten das Hydrochlorid **123** des Tetraaminodibenzyls **116** mit einer Ausbeute von 77 %.

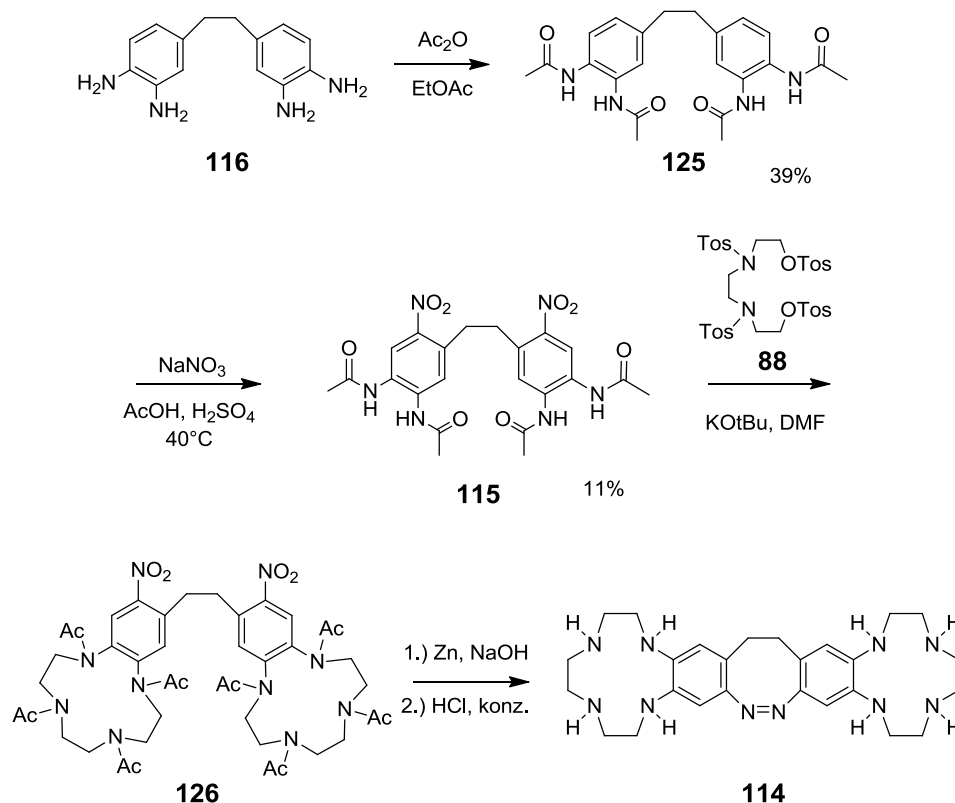
Eine andere Synthese dieses Tetraamins wird in einem Patent der Firma BRACCO INT. B.V. aus dem Jahre 2010 beschrieben.<sup>[89]</sup> Diese verläuft anstatt über das Acetamid **120** des 4,4'-Diaminodibenzyls (**119**) über das entsprechende Trifluoroacetamid **124**. Die Trifluoroacetamide lassen sich zwar nach der Nitrierung quantitativ basisch hydrolysieren, die Nitrierung des Bis-trifluoroacetamids **124** verlief allerdings nur mit Ausbeuten von unter 5 % (Schema 33).



**Schema 33:** Die Synthese des Hydrochlorids **123** des Tetraaminodibenzyls **116** nach einem Patent der Firma BRACCO INT. B.V. verläuft im Nitrierungsschritt mit nicht akzeptablen Ausbeuten und erfordert eine aufwändige chromatographische Aufreinigung.

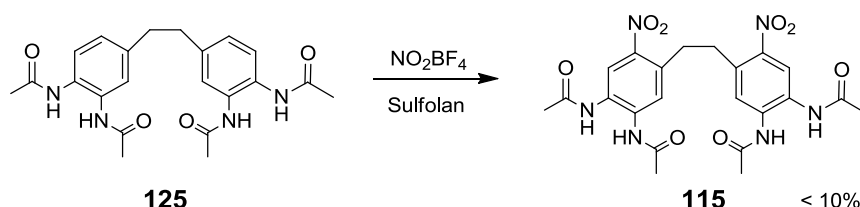
### 2.2.4.6. Aufbau der Benzocycleneinheiten mit der Methode nach GEHL

Beim Aufbau der Benzocycleneinheiten über eine Diazatriethyleinheit **88** wird diese mit einer *ortho*-Phenylendiamineinheit in einer Makrozyklisierung umgesetzt. Die für die Synthese der Azogruppe der Diazocineinheit benötigte stickstoffhaltige Gruppe wird vor dem Aufbau der Benzocyclenstruktur durch eine Nitrierung in das Tetraaminodibenzyl **116** eingeführt. Um diese Nitrierung regioselektiv in der Position *ortho* zur Ethenbrücke und *para* bzw. *meta* zu den Aminosubstituenten durchführen zu können, werden die Aminogruppen zuvor in Acetamidgruppen umgewandelt. Nach der Makrozyklisierung werden die Tosyl- und Acetamide sauer hydrolysiert. Durch anschließende Reduktion der Nitrogruppen zur Azogruppe wird der organische Bestandteil **114** des benzocyclendiazocinbasierten Rezeptors **7** erhalten (Schema 34).



**Schema 34:** Der Syntheseweg vom Tetraaminodibenzyl **116** zum Benzocyclendiazocin **114**. Die Nitrierungsreaktion verläuft mit zu niedrigen Ausbeuten, um in der anschließenden Doppelmakrozyklisierung genug Ausgangsstoff **126** für die abschließende Diazocinsynthese zu erhalten.

Das Tetraacetamid **125** wird mit Essigsäureanhydrid aus dem Tetraamin **116** mit einer Ausbeute von 39% erhalten. Die anschließende Nitrierung des Tetraacetamids **125** lieferte die Nitroverbindung **115** allerdings nur in einer Ausbeute von nicht mehr als 11%. Aufgrund dieser niedrigen Ausbeute ist es unmöglich, in der anschließenden Doppelmakrozyklisierung, für die ebenfalls sehr niedrige Ausbeuten zu erwarten sind, genug Ausgangsmaterial für die abschließende Diazocinsynthese zu erhalten. Auch die Verwendung von Nitroniumtetrafluoroborat als einem milden Nitrierungsmittel, dessen Anwendung kein saures Reaktionsmedium und erhöhte Temperaturen erforderlich macht, führte zu keiner Verbesserung der Ausbeute. Diese geringe Ausbeute ist wahrscheinlich auf die Nebenreaktion der Benzimidazolbildung aus den *ortho*-ständigen Phenylacetamiden zurückzuführen. Diese scheint nicht nur in sauren Medien bei erhöhter Temperatur abzulaufen, sondern in einem polaren Lösungsmittel wie Sulfolan auch schon in Gegenwart von geringen, im Laufe der Reaktion freigesetzten Säuremengen. Dieser hohe Ausbeuteverlust bei der Nitrierung verhindert die Herstellung einer für die folgenden Schritte ausreichenden Menge an der Benzodiacetamideinheit **115** (Schema 35).

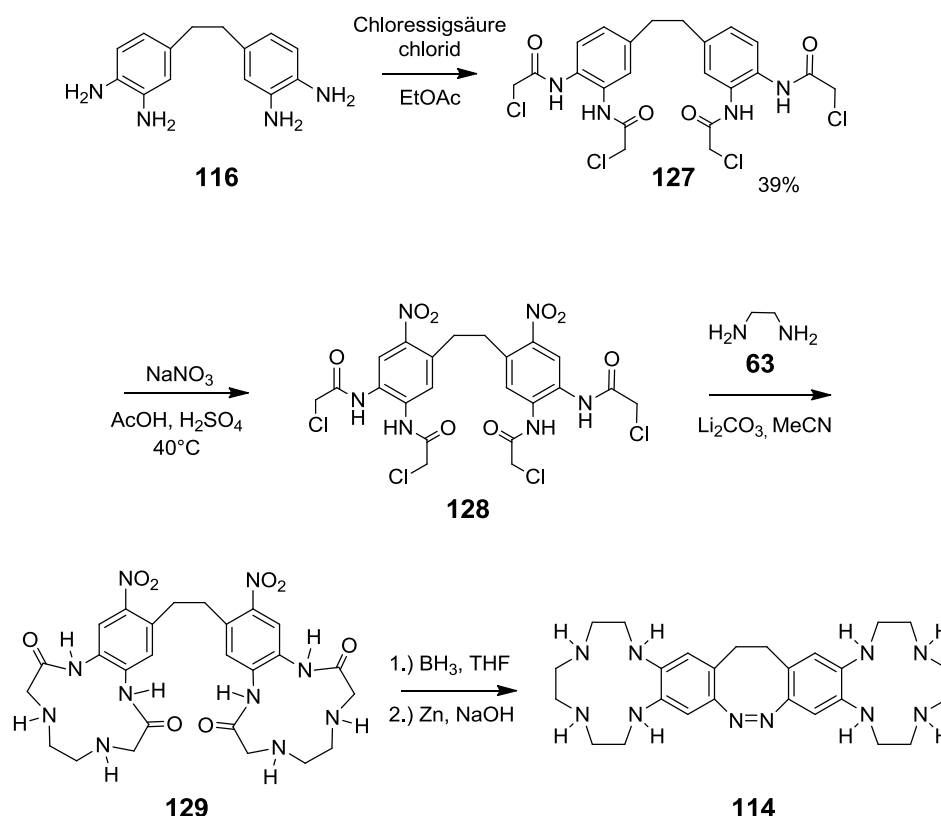


**Schema 35:** Die milde Nitrierung mit Nitroniumtetrafluoroborat in Sulfolan führt ebenfalls zu nur sehr geringen Ausbeuten am Doppelnitrierungsprodukt **115**.

#### 2.2.4.7. Aufbau der Benzocycleneinheiten über Amidobenzocyclene

Der Aufbau der Benzocycleneinheiten über Amidobenzocyclene erfolgt über die Makrozyklisierung einer Diazaethyleneneinheit **63** und einer Benzodiacetamidovorstufe **128**. Diese Vorstufe enthält schon einen stickstoffhaltigen Substituenten als Vorläufer der Azogruppe in der Diazocineinheit des Rezeptors. Er kann durch eine regioselektive Nitrierung des Chloracetamids **127** des Tetraaminodibenzyls **116** eingeführt werden. Nach der lithiumionengesteuerten Makrozyklisierung nach

SHARMA werden die Amide in Gegenwart der Nitrogruppen selektiv mit Boran in die sekundären Amine überführt. Die anschließende Reduktion der Nitrogruppen führt dann zum Benzocyclen-diazocin **114** (Schema 36).



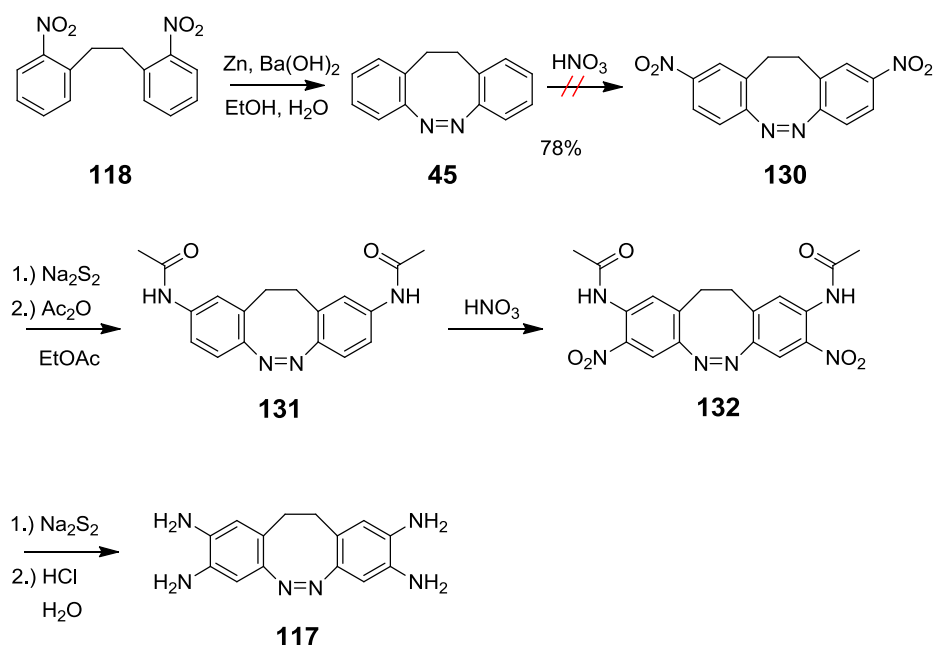
**Schema 36:** Bei der parallelen Synthese der Benzocycleneinheiten über die Amidobenzocycleneinheiten wird es bei der Nitrierung des Tetrachloracetamids **127** auch im großen Maße zur Bildung von Benzimidazolen kommen.

Die Synthese des Chloracetamids **127** des Tetraaminodibenzyls **116** mit Chlor-essigsäurechlorid gelang mit einer Ausbeute von 39%. Auf Grund des nicht gelösten Problems der Benzimidazolbildung aus den *ortho*-Diacetamidoverbindungen wurde diese Synthese im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

#### 2.2.4.8. Synthese über die Funktionalisierung von Diazocinen

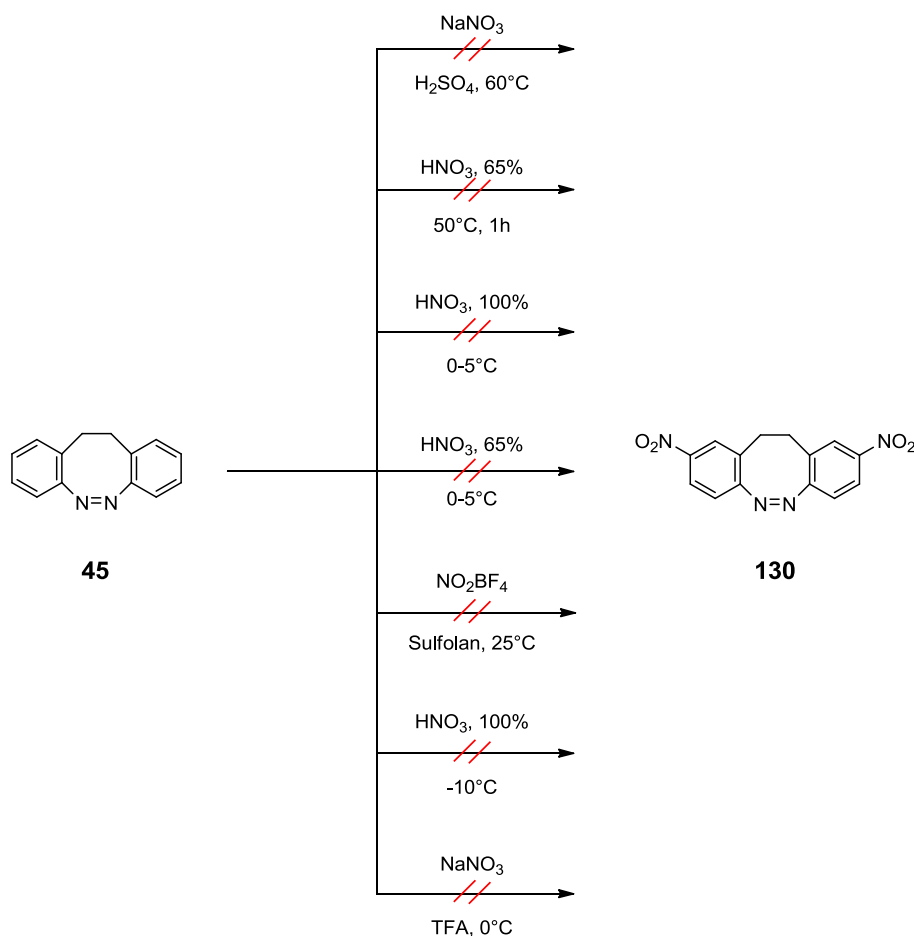
Wird die *ortho*-Phenylendiamingruppierung erst nach dem Aufbau der Azogruppe in *ortho*-Position zur Ethylenbrücke hergestellt, so kann die ineffiziente Nitrierung in Gegenwart zweier *ortho*-ständiger Acetamidgruppen vermieden werden. Die

Synthesesequenz über die Funktionalisierung des Diazocins (**45**) geht von 2,2-Dinitrodibenzyl (**118**) aus, das zum Diazocin (**45**) reduziert wird. Dessen Nitrierung führt zum Dinitrodiazocin **130**, das mit Ammoniumsulfid unter Erhalt der Azogruppe zum Amin reduziert werden kann.<sup>[90,91]</sup> Die anschließende Acetylierung schafft die Voraussetzungen für eine bevorzugte Nitrierung an der *para*-Position zur Ethylenbrücke. Erneute Reduktion mit Natriumsulfid und Hydrolyse des Acetamids **132** ergeben das Tetraaminodiazocin **117**, von dem aus sich die Benzocycleneinheiten des Rezeptors sowohl auf dem Wege der Umsetzung mit der Diazaethyleneneinheit Tetratosyldiethanoldiethylendiamin (**88**) als auch auf dem Wege über das Amidobenzocyclen nach SHARMA aufbauen lässt (Schema 37).



**Schema 37:** Synthese des Tetraamino-diazocins **117** als Vorstufe zum entsprechenden Dibenzocyclen-diazocin **114** über elektrophile aromatische Substitutionen an der Diazocineinheit.

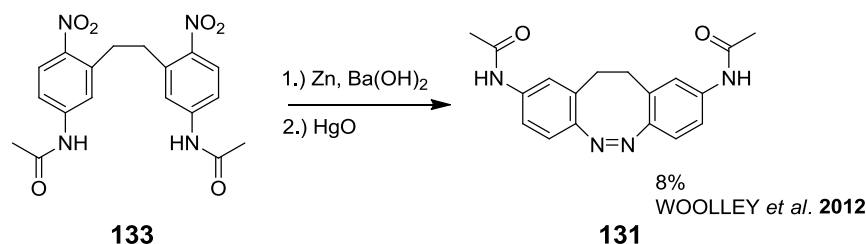
Die am Anfang der Synthesesequenz stehende Reduktion des 2,2'-Dinitrodibenzyls (**118**) verlief mit einer Ausbeute von 78 %. Das Diazocin ließ sich jedoch auf keine Weise mit Nitrierungsreagenzien zum angestrebten Produkt **130** umsetzen. Selbst die Reaktionsführung unter mildesten Bedingungen bei  $-40^\circ\text{C}$  führte zu augenblicklicher Zersetzung (Schema 38).



**Schema 38:** Auch milde Nitrierungsbedingungen führen in kurzer Zeit zum Abbau des Diazocins (**45**). Der direkte Zugang zu Nitrodiazocinen über eine elektrophile Substitution des Stammsystems scheint also nicht möglich zu sein.

Die außerordentliche Empfindlichkeit des Diazocins (**45**) lässt sämtliche Zugänge zu stickstofffunktionalisierten Diazocinen, die über eine Nitrierung an der Diazocineinheit verlaufen, ungeeignet erscheinen. Der Syntheseansatz über die Funktionalisierung des Diazocins wurde daher in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Für das 4,4'-Diacetamidodiazocin (**131**) wurde kürzlich eine Synthese von WOOLLEY *et al.*<sup>[92]</sup> veröffentlicht, in der die Substituenten vor dem Aufbau der Diazocineinheit durch reduktive Azokupplung eingeführt wurden (Schema 39).



**Schema 39:** In der von WOOLLEY *et al.*<sup>[92]</sup> durchgeführten Synthese des 4,4'-Diacetamodiazocin (**131**) werden die Substituenten vor dem Aufbau der Diazocineinheit eingeführt.

In einer Synthese des Tetraamino-diazocins **117**, die über dieses disubstituierte Diazocin **131** verläuft, müssten jedoch zwei weitere Substituenten über eine elektrophile Substitution eingeführt werden. Der Erfolg dieser Substitution ist jedoch nach den Erfahrungen mit der analogen Reaktion am unsubstituierten Diazocin **45** unwahrscheinlich, sodass von der weiteren Verfolgung dieses Syntheseansatzes abgesehen wurde.

#### 2.2.4.9. Fazit aus den Syntheseversuchen

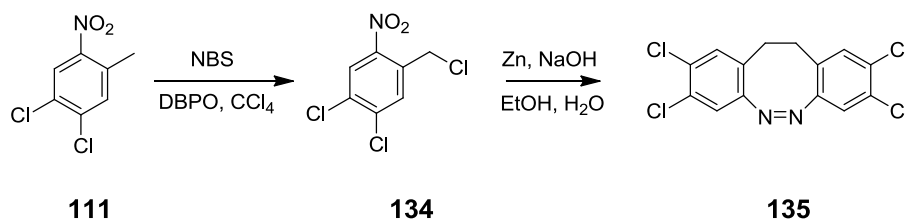
Als Hauptschwierigkeit bei einem konvergenten Syntheseansatz erwies sich die für die Bildung einer Ethylenbrücke notwendige Funktionalisierung der Benzylfunktion. Bei Syntheseansätzen, die von Edukten ausgingen, die diese Ethylenbrücke schon enthalten, stellte sich die regioselektive Nitrierung von *ortho*-Phenylendiacetamiden als großes Hindernis heraus. Die Synthese über eine Nitrierung einer Diazocineinheit, die diese Probleme umgehen würde, scheitert an der Zersetzung des Diazocins in Gegenwart von Nitrierungsreagenzien. Der Aufbau der Benzocycleneinheit über Amidobenzocyclene scheint hingegen ein gangbarer Weg zu sein, konnte aber aus Zeitgründen in dieser Arbeit nicht weiter besprochen werden.

Der Syntheseansatz, der die Benzocycleneinheiten nach einer Vorschrift von BELETSKAYA *et al.*<sup>[78]</sup> über eine BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion an *ortho*-Phenylen-dihalogeniden **58** aufbaut, scheiterte im Schritt der basisch-oxidativen Verknüpfung der unsubstituierten Benzylkohlenstoffatome des 2-Nitro-4,5-dichlorotoluols (**111**).

Von allen Synthesestrategien ist aufgrund der geringen Stufenzahl letztere über eine Benzocyclensynthese nach BELETSKAYA verlaufende die effizienteste. Das Problem

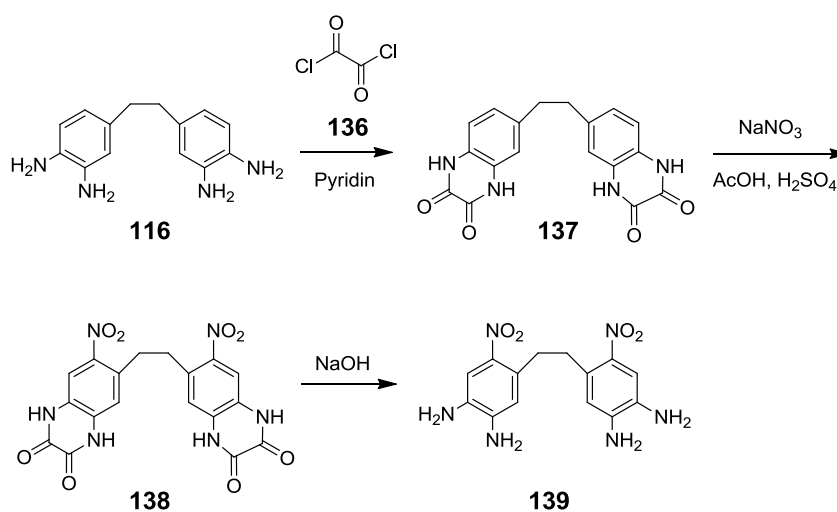


des Aufbaus der Ethylenbrücke könnte eventuell durch eine vorherige Bromierung der Benzylpositionen in der Ausgangsverbindung und eine anschließende reduktive Kupplung gelöst werden (Schema 40).



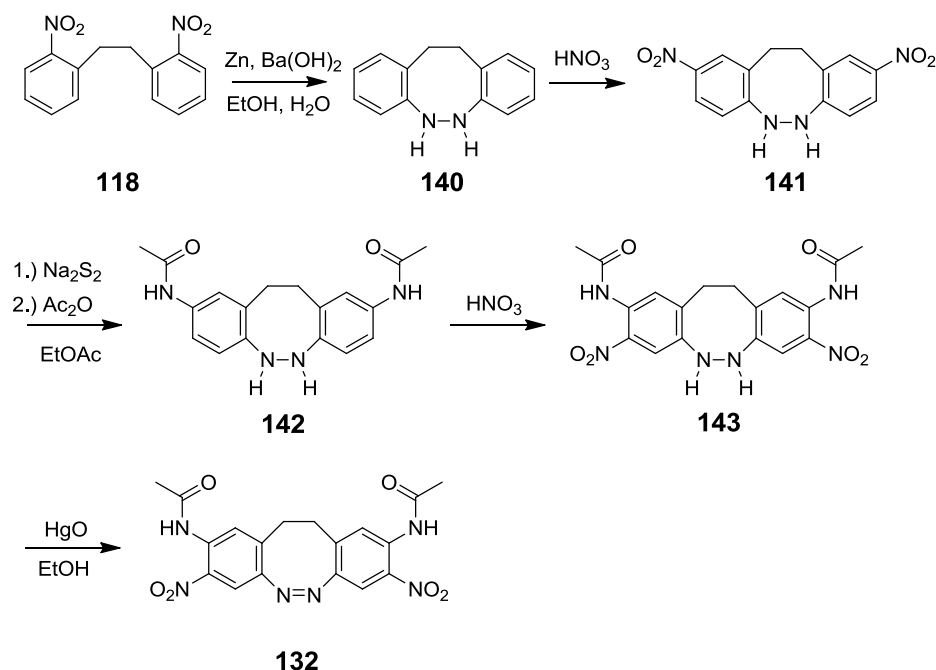
**Schema 40:** Alternative zur basisch-oxidativen Benzylkupplung an der Ausgangsverbindung **111**. Nach der Bromierung an der Benzylposition könnten Ethylenbrücke und Azogruppe in einem Schritt aufgebaut werden, sodass die Stufenzahl gegenüber derjenigen der ursprünglich geplanten Synthese nicht zunehmen würde.

Andere Möglichkeiten, die erwähnten Probleme zu beheben, liegen in der Verwendung von zyklischen Dioxalylphenylamiden **137** als Substrate für eine regioselektive Nitrierung. Für diese Schutzgruppe bestünde auf Grund ihrer eingeschränkten konformationellen Freiheit nicht die Gefahr der Benzimidazolbildung, die bei der Verwendung von Acetamiden zu hohen Ausbeuteverlusten geführt hatte. Gleichzeitig sollte die Regioselektivität der Nitrierung erhalten bleiben (Schema 41).



**Schema 41:** Durch die Verwendung von Oxalyl-Schutzgruppen könnte die Benzimidazolbildung aus *ortho*-ständigen Acetamiden umgangen werden.

Ebenso könnte eventuell die Nitrierung von Diazocinen ermöglicht werden, wenn diese zuvor in die Hydrazide überführt und nach der Nitrierung wieder in die Azophenyle oxidiert werden würden (Schema 42).<sup>[93]</sup>



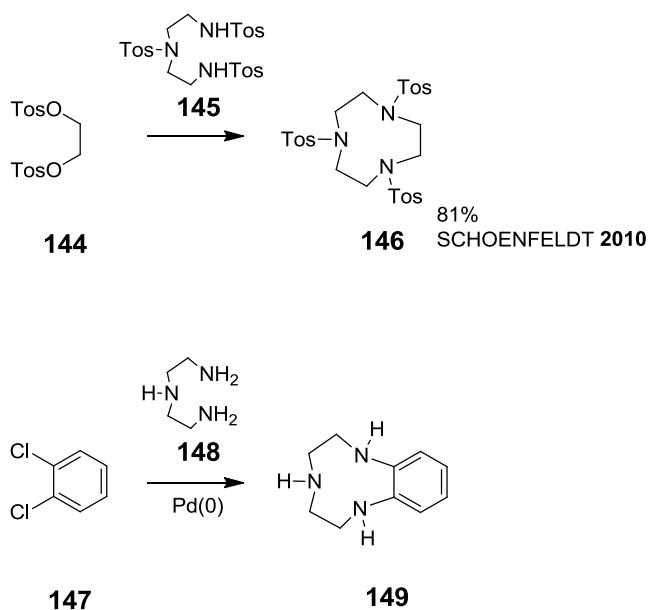
**Schema 42:** Die Schützung des zentralen achtgliedrigen Ringes im Diazocin durch Absättigung der Azogruppe als Hydrazogruppe könnte die Zersetzung der Diazocine unter den Bedingungen der elektrophilen aromatischen Nitrierung verhindern.

### 2.2.5. Synthese des benzotriazacyclononan-diazocinbasierten Rezeptors 8

Der Aufbau der Diazocineinheit in der Synthese des benzotriazacyclononan-diazocinbasierten Rezeptors **8** erfolgt wie in der Synthese des benzocyclen-diazocinbasierten Rezeptors **7**. Auch der Benzoazamakrozyklus kann analog zur Benzocycleneinheit im Rezeptor **7** aufgebaut werden. Eine Synthese für die Benzotriazacyclononaneinheit ist in der Literatur bislang unbekannt. Bei der Entwicklung einer Synthese dieses Strukturmotivs kann man sich jedoch an bekannten Synthesen alkylicher Triazacyclononanstrukturen orientieren.

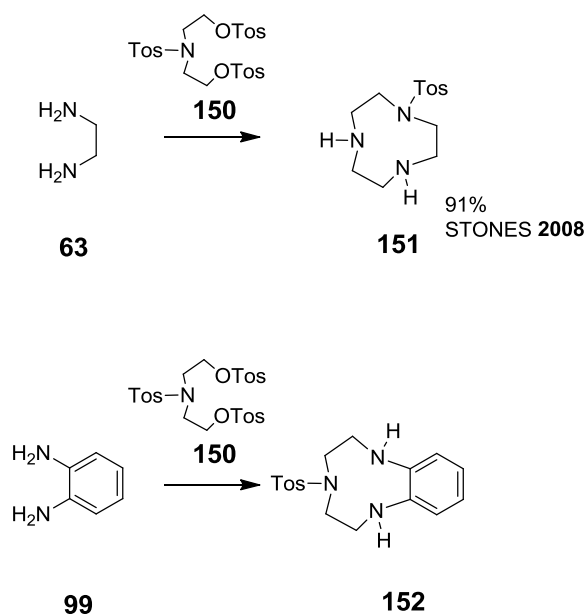
Erfolgen die ersten retrosynthetischen Schnitte an den Phenylkohlenstoff-Stickstoff-Bindungen, gelangt man zu einem *ortho*-Phenylendihalogenid **147** und einer Triazadiethyleinheit **148**. Diese Vorstufen können mit einer Substitutionsreaktion

am Aromaten zur Benzotriazacyclononanstruktur umgesetzt werden. In der literaturbekannten Synthese rein alkylicher Triazacyclononane entspricht dies strukturell der Umsetzung eines Triazadiethylens **145** mit Ethylenditosylat (**144**), mit der z.B. SCHOENFELDT *et al.*<sup>[94]</sup> die Triazacyclononanstruktur mit einer Ausbeute von 81% im Makrozyklisierungsschritt herstellen konnten (Schema 43).



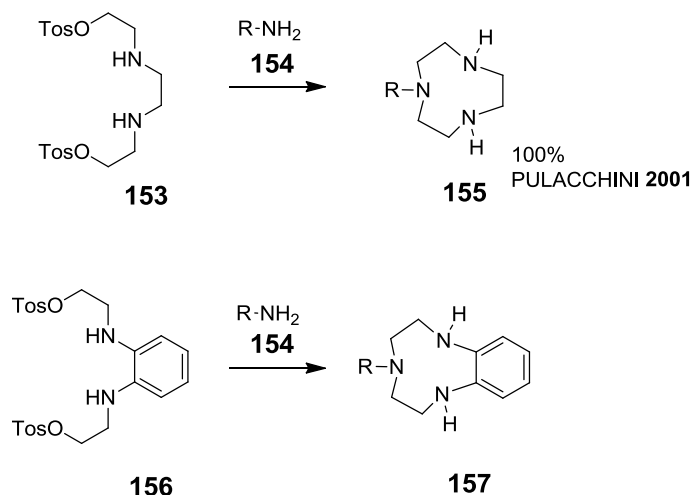
**Schema 43:** Prinzipielle Synthese für den Aufbau einer Benzotriazacyclononan-einheit aus einer elektrophilen Benzoeinheit **147** und einer Triazadiethylen-einheit **148**. Der Syntheseansatz entspräche dem rein alkylichen Analogon von SCHOENFELDT *et al.*<sup>[94]</sup> aus dem elektrophilen Ethylenditosylat (**144**) und dem nukleophilen Triazadiethylens **145**.

Die retrosynthetische Zerlegung der zyklischen Struktur an den Alkylkohlenstoff-Stickstoff-Bindungen der Phenylamine führt zu einem *ortho*-Phenylendiamin **99** und einer Monoazadiethyleneinheit **150**. Diese können in einer Makrozyklisierung über eine nukleophile Substitutionsreaktion an den terminalen Kohlenstoffatomen der Monoazadiethyleneinheit **150** zum Benzotriazacyclononan **152** umgesetzt werden. Strukturell entspricht diese Makrozyklisierung der in der Synthese von rein alkylichen Triazacyclononanen von STONES *et al.*<sup>[88]</sup> durchgeführten Umsetzung von Ethylendiamin (**63**) und Tritosyldiethanolamin (**150**). In dieser Umsetzung konnte die Triazacyclononanstruktur in einer Ausbeute von 91% erhalten werden (Schema 44).



**Schema 44:** Prinzipielle Synthese für den Aufbau einer Benzotriazacyclononaneinheit aus einer Phenylendiamineinheit **99** und einer Azadiethyleinheit **150**. Der Syntheseansatz entspräche dem rein alkylierten Analogon von STONES *et al.*<sup>[88]</sup>

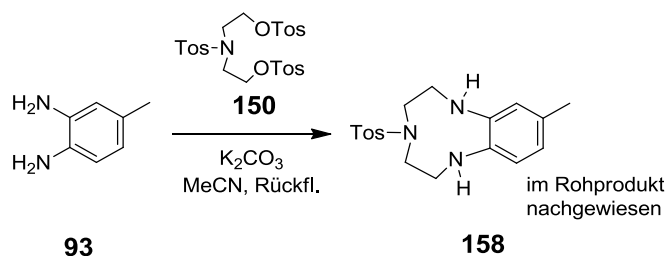
Ebenso ist eine Makrozyklisierung durch den Aufbau der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen am sekundären Amin denkbar. Diese Bindungen würden in einer nukleophilen Substitution an den terminalen Kohlenstoffatomen einer von einem *ortho*-Phenylenediamin **99** zugänglichen Benzodiazadiethyleinheit **156** durch ein Ammoniakderivat **154** geknüpft werden. PULACCHINI *et al.*<sup>[76]</sup> nutzten 2001 einen strukturell analogen Ansatz zur Synthese von rein alkyliertem Triazacyclononan mit einer Ausbeute von 100% in der Makrozyklisierungsreaktion (Schema 45).



**Schema 45:** Prinzipielle Synthese für den Aufbau einer Benzotriazacyclononaneinheit aus einer elektrophilen, auf Phenylendiamin basierenden Diazabenzodiethyleinheit **156** und einem Ammoniakderivat **154**. Der Syntheseansatz entspräche dem rein alkylierten Analogon von PULACCHINI *et al.*<sup>[76]</sup>

### 2.2.5.1. Aufbau der Benzotriazacyclononaneinheit über eine Diazadiethyleinheit

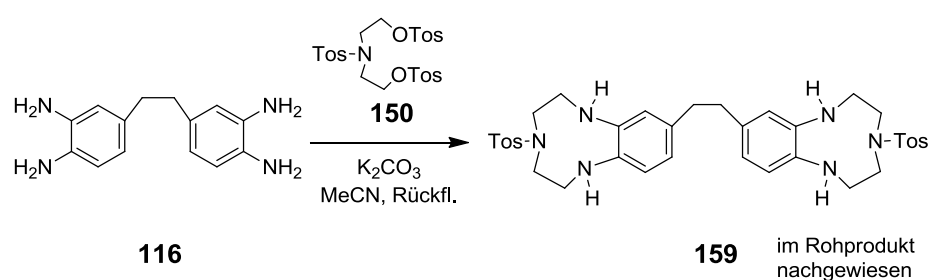
Die Synthese einer Benzotriazacyclononaneinheit ist bislang noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Einen sehr naheliegenden Zugang zu dieser Struktur stellt jedoch eine dem Aufbau der Benzocycleneinheit nach GEHL<sup>[10]</sup> analoge Synthese dar. Im Vergleich zur Synthese des alkylierten Analogons Triazacyclononan (TACN) entspricht dieser Zugang dem Ansatz von STONES *et al.*<sup>[88]</sup> Um die Gangbarkeit dieses Weges abschätzen zu können, wurde die Makrozyklisierung am kommerziell erhältlichen Diaminotoluol **93** getestet (Schema 46).



**Schema 46:** Prinzipiell kann die Benzotriazacyclononaneinheit analog zur Benzocycleneinheit mit der Methode von GEHL<sup>[10]</sup> hergestellt werden.

Die Herstellung des Tritosyl-diethanolamins **150** verlief mit Tosylchlorid mit einer Ausbeute von 37%. Die Makrozyklisierung wurde gemäß einer Vorschrift von GEHL durchgeführt.<sup>[10]</sup> Das angestrebte Produkt wurde massenspektrometrisch nachgewiesen, jedoch nicht isoliert. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Methode zur Herstellung von Benzocyclenen auch für die Synthese des neungliedrigen Makrozyklus Benzotriazacyclononan im Prinzip geeignet ist.

Ebenso wurde der parallele Aufbau zweier Benzotriazacyclononaneinheiten am Tetraaminodibenzyl **116** untersucht (Schema 47).



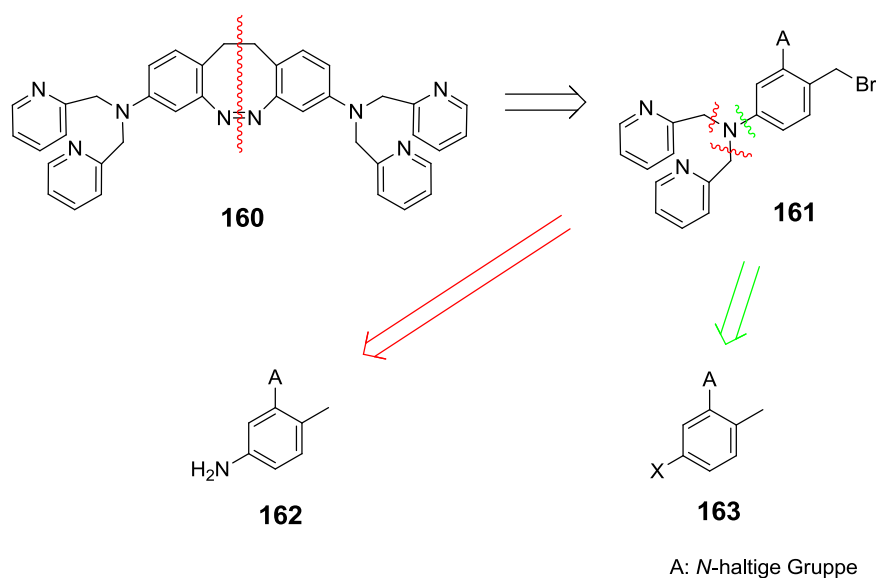
**Schema 47:** Auch der parallele Aufbau zweier Benzotriazacyclononaneinheiten in einer Reaktion analog zur Benzocyclensynthese von GEHL<sup>[10]</sup> scheint ein gangbarer Weg zu sein.

Auch in dieser Reaktion konnte der angestrebte Bimakrozyklus massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass prinzipiell auch der gleichzeitige Aufbau zweier Benzomakrozyklen an einer Dibenzylstruktur möglich ist. Damit kann in einer Synthesesequenz für benzomakrozyklische Diazocine der Aufbau der Ethylenbrücke auch vor dem Aufbau der Benzomakrozyklen erfolgen.

Voraussetzung für weitergehende Versuche zur Synthese des benzotriazacyclononanbasierten Rezeptors **8** ist die erfolgreiche Synthese einer entsprechend funktionalisierten Vorstufe der zentralen Diazocineinheit. Die Bearbeitung dieses Teils der Synthese wurde bei der Synthese des entsprechenden benzocyclenenbasierten Rezeptors **7** in Kapitel 2.2.4 beschrieben.

### 2.2.6. Synthese des dipicolyl-diazocinbasierten Rezeptors **9**

Auch die Synthesestrategie für die Herstellung des dipicolyl-diazocinbasierten Rezeptors **9** kann einem konvergenten Ansatz folgen. Bei einem solchen Ansatz wird das Zielmolekül zuerst an den Bindungen entlang seiner Symmetrieebene retrosynthetisch zerlegt. Dies führt zu einer Phenyl-dipicolylaminzwischenstufe **161**. Die weitere retrosynthetische Zerlegung dieser Zwischenstufe kann zum einen an den Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen dem Phenylamin und dem Benzylkohlenstoffatomen der Picolyleinheiten erfolgen und zum anderen an der Bindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Phenylkohlenstoffatom des Phenylrings. Die erste Zerlegung entlang der Stickstoff-Benzylkohlenstoff-Bindung führt zu der Phenylaminvorstufe **162**. Der Bruch der Stickstoff-Phenylkohlenstoff-Bindung hingegen führt zu der Phenylhalogenidvorstufe **163** (Schema 48).

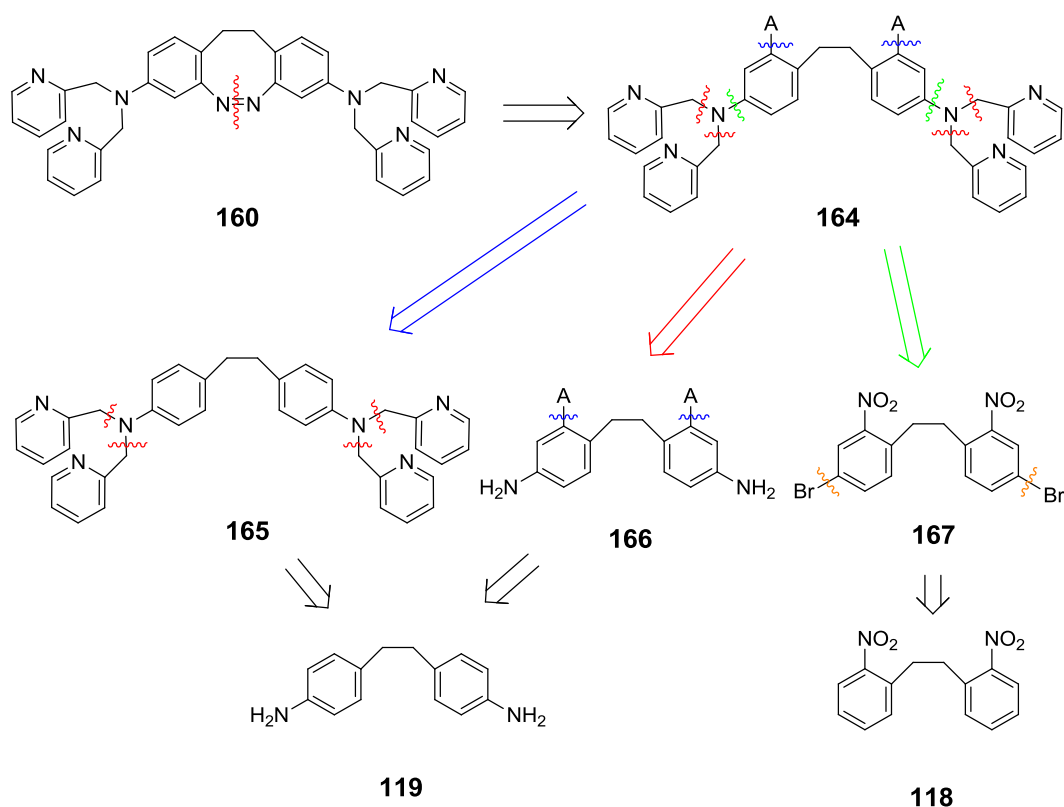


**Schema 48:** Die retrosynthetische Analyse legt zwei strategische Ansätze für die Synthese des dipicolylbasierten Rezeptors **9** nahe: Die Picolyleinheit kann im Zuge einer Substitution an einem Phenylamin **162** aufgebaut werden oder über eine BUCHWALD-HARTIG-Reaktion an einem Phenylhalogenid **163**.

Ebenso wie bei der Synthese der benzomakrozyklischen Rezeptoren **7** und **8** kann man bei der Synthese des dipicolyl-diazocinbasierten Rezeptors **9** auch von einer Verbindung ausgehen, die die Ethylenbrücke zwischen den Phenylringen schon

enthält. Bei der retrosynthetischen Analyse für einen solchen Syntheseansatz bleibt die Ethylenbrücke auf allen Stufen erhalten. Erfolgt der erste retrosynthetische Schnitt nun an der zentralen Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Azogruppe, so gelangt man zu der Tetrapicolylidibenzylvorstufe **164**. Diese kann erhalten werden, indem man im Laufe der Synthese zuerst die Dipicolyleinheiten einführt und dann die stickstoffhaltigen Substituenten in der *ortho*-Position zur Ethylenbrücke oder umgekehrt den stickstoffhaltigen Substituenten in das Dipicolylidibenzyl **165** einführt. In beiden Fällen können dabei die Dipicolyleinheiten sowohl vom Phenylamin (**119**, **166**) ausgehend durch eine nukleophile Substitution am Benzylkohlenstoffatom aufgebaut werden als auch über eine BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion am entsprechenden Phenylhalogenid (**167**) (Schema 49).

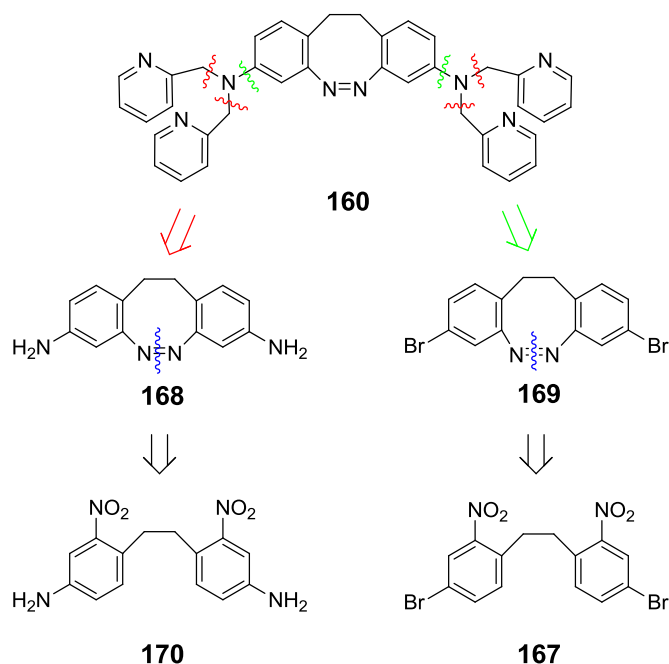
A: N-haltige Gruppe



**Schema 49:** Retrosynthetische Analyse des dipicolyl-diazocinbasierten Rezeptors **9** unter Erhalt der Ethylenbrücke und der Spaltung der Azogruppe im ersten Schritt der Zerlegung.



Zerlegt man das Zielmolekül im ersten retrosynthetischen Schritt nicht an der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Azogruppe, so gelang man als Vorstufe zum Aminodiazocin **168** oder zum Halogendiazocin **169**. Diese sind durch eine Azokupplung aus den entsprechenden Dibenzylvorstufen **170** oder **167** zugänglich (Schema 50).



**Schema 50:** Retrosynthetische Analyse des dipicolyl-diazocinbasierten Rezeptors **9** unter Erhalt der Ethylenbrücke im ersten Schritt und der Zerlegung der Diazocineinheit an der Azogruppe im zweiten Schritt.

Bei der Durchführung der einzelnen Syntheseschritte kann man sich an analogen Reaktionen orientieren, die schon in der Literatur bekannt sind. Wie schon bei der Synthese der benzomakrozyklischen Rezeptoren **7** und **8** erwähnt (Kap. 2.2.4), wird eine Bindung zwischen zwei Benzylkohlenstoffatomen meist reduktiv von den Benzylhalogeniden oder den Benzaldehyden ausgehend geknüpft.<sup>[69,70,72]</sup> Symmetrische Azokupplungen können von den Nitroverbindungen oder den Aminoverbindungen ausgehen.<sup>[68]</sup> Für den Aufbau der Phenyl-dipicolyleinheit sind in der Literatur drei Methoden beschrieben: der Aufbau durch eine Disubstitution am Phenylstickstoffatom mit Picolylchlorid,<sup>[95]</sup> die BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion von

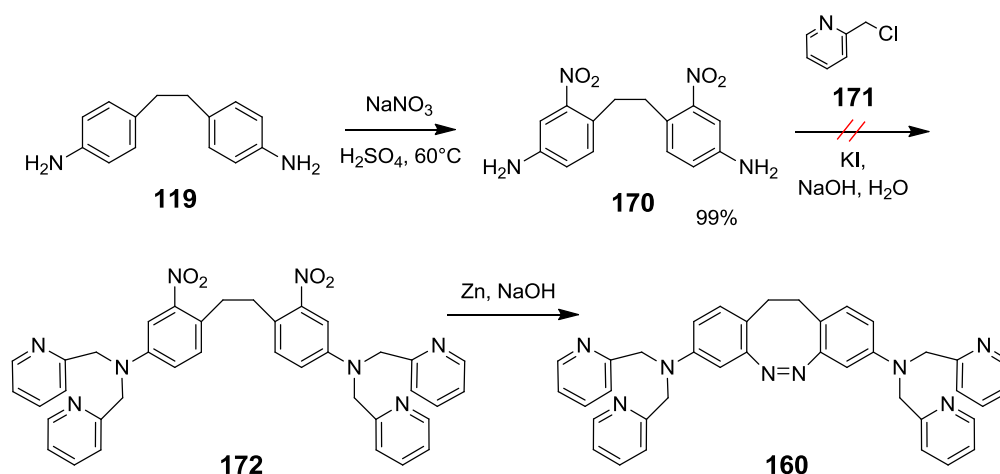
Dipicolylamin und einem Phenylbromid<sup>[96,97]</sup> und die nukleophile Substitution am Aromaten.<sup>[98]</sup>

Letztere Methode ist dabei auf elektronenarme Aromaten beschränkt und erfordert sehr hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten in stark basischem Medium, sodass für eine zweifache Substitution am ethylenverbrückten Substrat **167** durch Nebenreaktionen nur geringe Ausbeuten zu erwarten sind. In Versuchen, Dipicolylamin über eine BUCHWALD-HARTWIG-Reaktion als Substituenten an einem Phenylring einzuführen, erwies sich die Synthese bisher als nicht reproduzierbar.<sup>[10]</sup> Daher wurde der Aufbau der Phenyldipicolylamineinheit über Phenylbromide mit Dipicolylamin in dieser Arbeit nicht verfolgt.

Der Aufbau der Dipicolyleinheit durch Disubstitution an primären Aminen verläuft an Alkylaminen mit hohen Ausbeuten.<sup>[99,100]</sup> Bei analogen Reaktion an Phenylaminen sind die Ausbeuten an Disubstitutionsprodukt etwas geringer.<sup>[95]</sup>

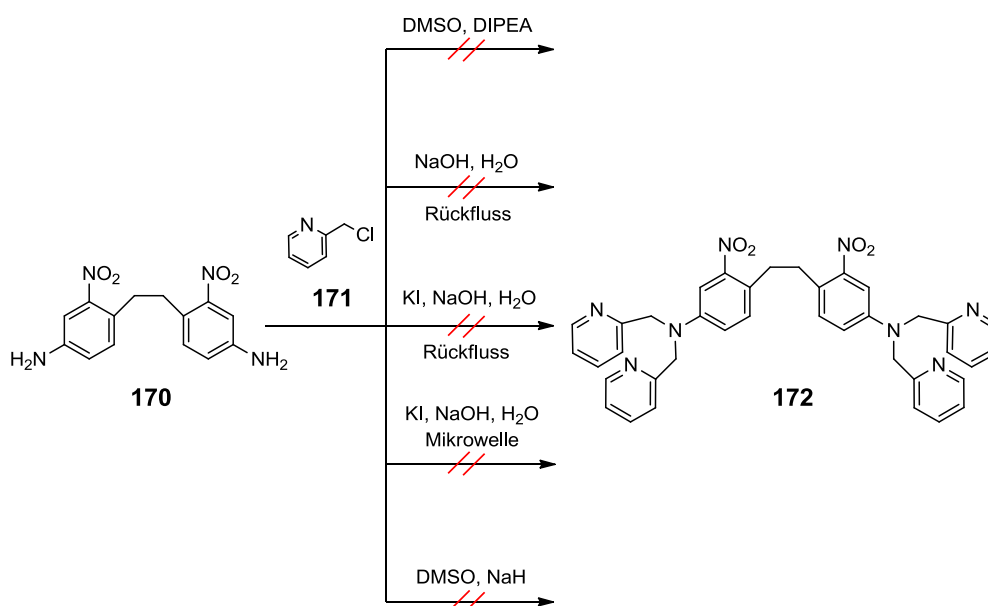
### 2.2.6.1. Synthesen über Nitro-dipicolylamin-dibenzyl

Der kürzeste Syntheseweg zum Zielmolekül geht vom 4,4'-Diaminodibenzyl (**119**) aus. Dieses kann regioselektiv in *ortho*-Position zur Ethylenbrücke nitriert werden. Anschließende Disubstitution an den Phenylaminogruppen führt zum Nitro-dipicolylaminodibenzyl **172**, das durch Reduktion zur Azoverbindung **160** umgesetzt werden kann (Schema 51).



**Schema 51:** Synthesepfad für die Herstellung des Dipicolyl-diazocins **160**. Durch die Nitrosubstituenten wird die Nukleophilie der Phenylaminogruppen so stark herabgesetzt, dass eine Zweifachsubstitution zu den tertiären Aminen nicht möglich ist.

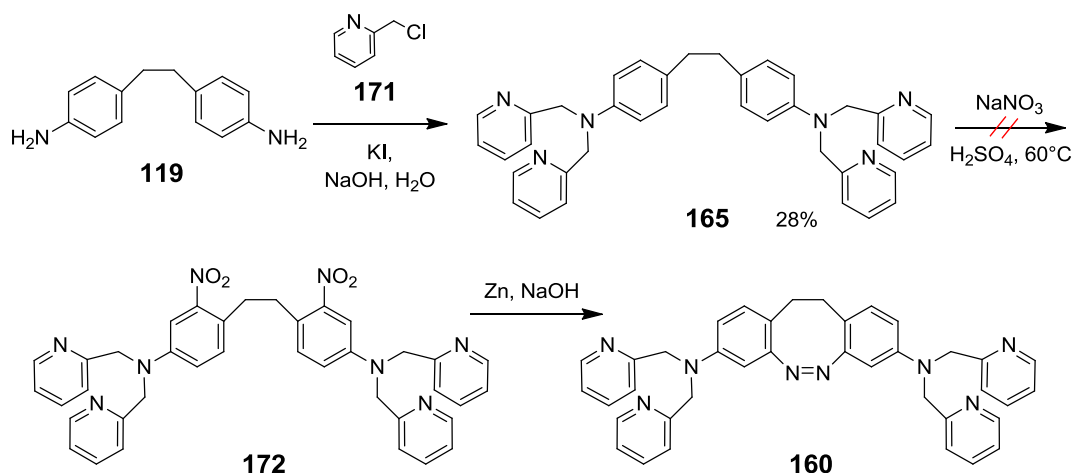
Die Nitrierung des 4,4'-Diaminodibenzyls (**119**) verlief mit einer Ausbeute von 99% nahezu quantitativ. Bei der folgenden Umsetzung des Nitrierungsproduktes **170** mit Picolylchlorid (**171**) konnten jedoch lediglich die sekundären Amine erhalten werden. Die Umsetzung in DMSO mit Aminbasen blieb erfolglos, ebenso die Reaktionsführung in Wasser mit Natriumhydroxid. Auch der Einsatz von Natriumiodid als Katalysator für die nukleophile Substitution am Benzylkohlenstoffatom führte nicht zur Bildung der tertiären Amine. In einer mikrowellengestützten Synthese konnte das tertiäre Amin ebenfalls nicht erhalten werden. Um das sekundäre Amin vor der Reaktion quantitativ zum stärker nukleophilen Anion zu deprotonieren, wurde die Reaktion in DMSO mit Natriumdimsyl umgesetzt. Jedoch konnte auch in diesem Falle lediglich das sekundäre Amin als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden (Schema 52).



**Schema 52:** Eine Zweifachsubstitution zum tertiären Amin lässt sich auch unter extremen Bedingungen nicht erreichen.

Die Einführung des Nitrosubstituenten am Phenylring führt wahrscheinlich zu einer derart starken Herabsetzung der Nukleophilie des Phenylamins, dass eine Zweitsubstitution zum tertiären Amin nicht mehr möglich ist. Der Einfluss dieses Effektes lässt sich umgehen, wenn in der Synthesesequenz das tertiäre Amin vor der Einführung des Nitrosubstituenten aufgebaut wird. Auch dieser Syntheseansatz geht vom

4,4'-Diaminodibenzyl (**119**) aus. In einem ersten Schritt wird die Phenylpicolylamineinheit durch eine nukleophile Substitution am Picolylchlorid (**171**) erhalten. Die anschließende Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure führt zum Nitro-dipicolylaminodibenzyl **172**, das wiederum zum Diazocin **160** reduziert wird (Schema 53).

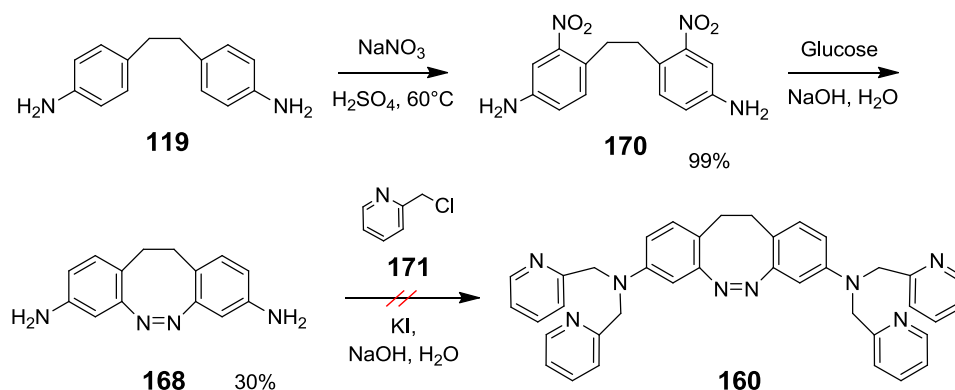


**Schema 53:** Ohne desaktivierende stickstoffhaltige Substituenten gelingt die Zweifachsubstitution am Phenylaminstickstoffatom. Nach der anschließenden Nitrierung lässt sich das Produkt **172** jedoch nicht nachweisen.

In Abwesenheit des Nitrosubstituenten verlief die Bildung des tertiären Phenylamins mit einer Ausbeute von 28%. Die Nitrierung des Phenylamins führte jedoch zu keinem isolierbaren Produkt.

### 2.2.6.2. Synthese über Aminodiazocin

Eine weitere Möglichkeit, die Folgen der Herabsetzung der Nucleophilie durch einen Nitrosubstituenten für die Substitution am Phenylamin zu umgehen, besteht darin, die Nitrogruppe schon vor dem Aufbau des tertiären Amins zur Azogruppe zu reduzieren. Eine diesem Ansatz folgende Synthesesequenz verläuft ebenfalls über das Nitroaminodibenzyl **170**. Die Reduktion der Nitrogruppe führt zum 3,3'-Diaminodiazocin (**168**), das abschließend mit Picolylchlorid (**171**) zum Zielmolekül **160** umgesetzt wird (Schema 54).

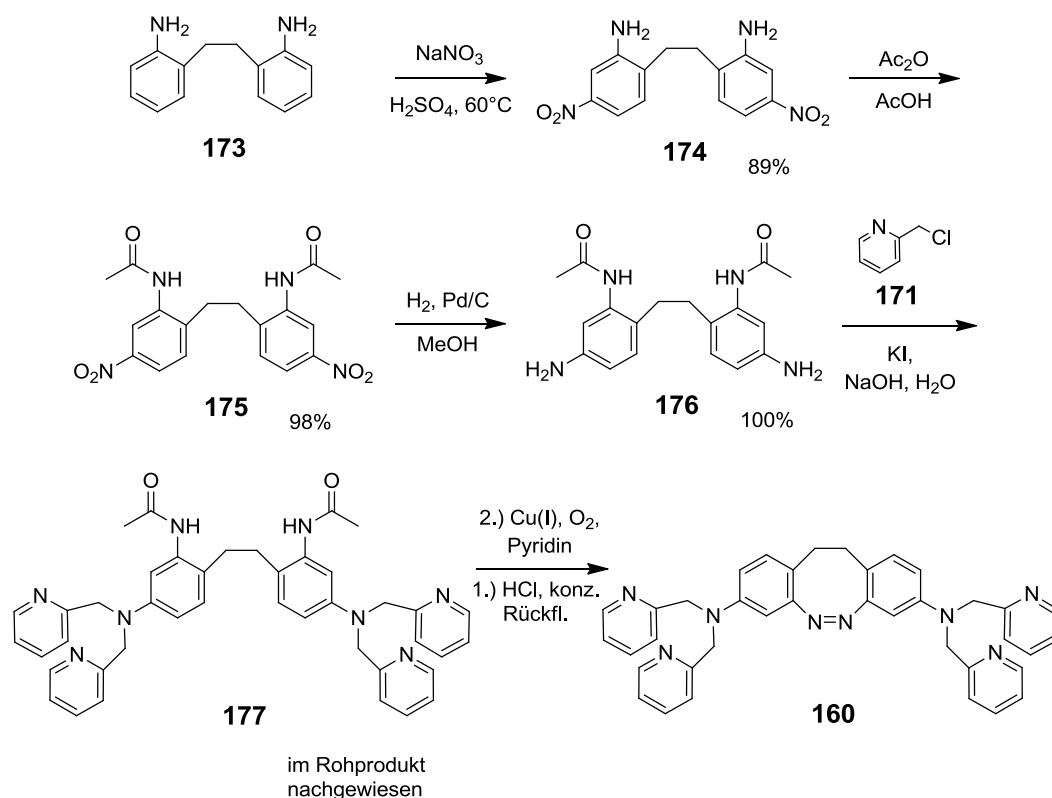


**Schema 54:** Auch in Gegenwart des Azosubstituenten im Diazocin **168** ist die Elektrophilie der Phenylaminstickstoffatome zu gering für eine Zweifachsubstitution zum tertiären Amin.

Die Reduktion des Nitroaminodibenzyls **170** mit Glucose führte in einer Ausbeute von 30 % zum 3,3'-Diaminodiazocin (**168**). Dessen Umsetzung mit Picolylchlorid (**171**) führte jedoch auch lediglich zur Bildung der sekundären Amine.

### 2.2.6.3. Synthesen über 2,2'-Diacetamidodibenzyle

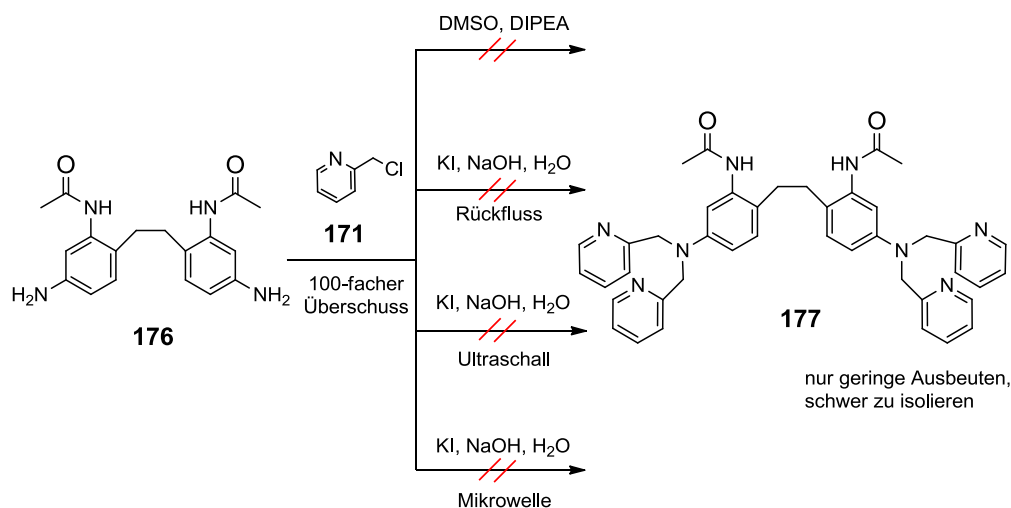
Eine Möglichkeit, die nicht zu bewerkstellende Nitrierung in Anwesenheit der Phenyldipicolylaminoeinheiten zu umgehen und gleichzeitig die Herabsetzung der Nucleophilie der Phenylamingruppen durch Nitro- oder Diazogruppen zu vermeiden, ergibt sich dadurch, dass die Azogruppe nicht reaktiv aus den Nitrogruppen aufgebaut wird, sondern auf oxidativem Wege aus den Aminen. Eine solche Synthesesequenz geht nicht vom 4,4'-Diaminodibenzyl (**119**) aus, sondern vom 2,2'-Diaminodibenzyl (**173**). Dieses lässt sich regioselektiv in der Position *para* zur Ethylenbrücke nitrieren. Anschließende Acetylierung des Amins führt zum Acetamid **175**, dessen Nitrogruppe zum Amin hydriert werden kann. Die anschließende Umsetzung mit Picolylchlorid (**171**) ergibt das Phenylaminodipicolyl **177**. Nach der Hydrolyse der Acetamidgruppen wird das Zielmolekül durch Oxidation zum Diazocin **160** erhalten (Schema 55).



**Schema 55:** Bei der Synthese der Dipicolyleinheit in Gegenwart eines aktivierenden stickstoffhaltigen Substituenten wird das Substitutionsprodukt **177** gebildet, kann jedoch nur mit großem Aufwand isoliert werden.

Die Nitrierung der Ausgangsverbindung 2,2'-Diaminodibenzyl (**173**) lieferte mit einer Ausbeute von 89% das Nitroaminodibenzyl **174**. Dessen Aminogruppen konnten mit Essigsäureanhydrid quantitativ in ihre Acetamide umgewandelt werden. Die anschließende Hydrierung der Nitrogruppen mit Wasserstoff an Palladium ergab das Aminoacetamidodibenzyl **176** mit einer Ausbeute von 100%. Die Substitution dieses Amins mit Picolylchlorid (**171**) im einhundertfachen Überschuss lieferte die Phenylpicolylaminoverbindung **177**. Das Produkt lag jedoch als Nebenprodukt im Gemisch mit der nur zweifach oder dreifach substituierten Ausgangsverbindung vor, aus dem es nicht isoliert werden konnte. Die vollständige Substitution an den Aminogruppen scheint dadurch erschwert zu sein, dass schon das zwei- und dreifachsubstituierte Zwischenprodukt in dem wässrigen Reaktionsmedium unlöslich ist. Die ultraschallunterstützte Reaktionsführung brachte jedoch ebenfalls keine Verbesserung der Umsetzung. Bei der Umsetzung in

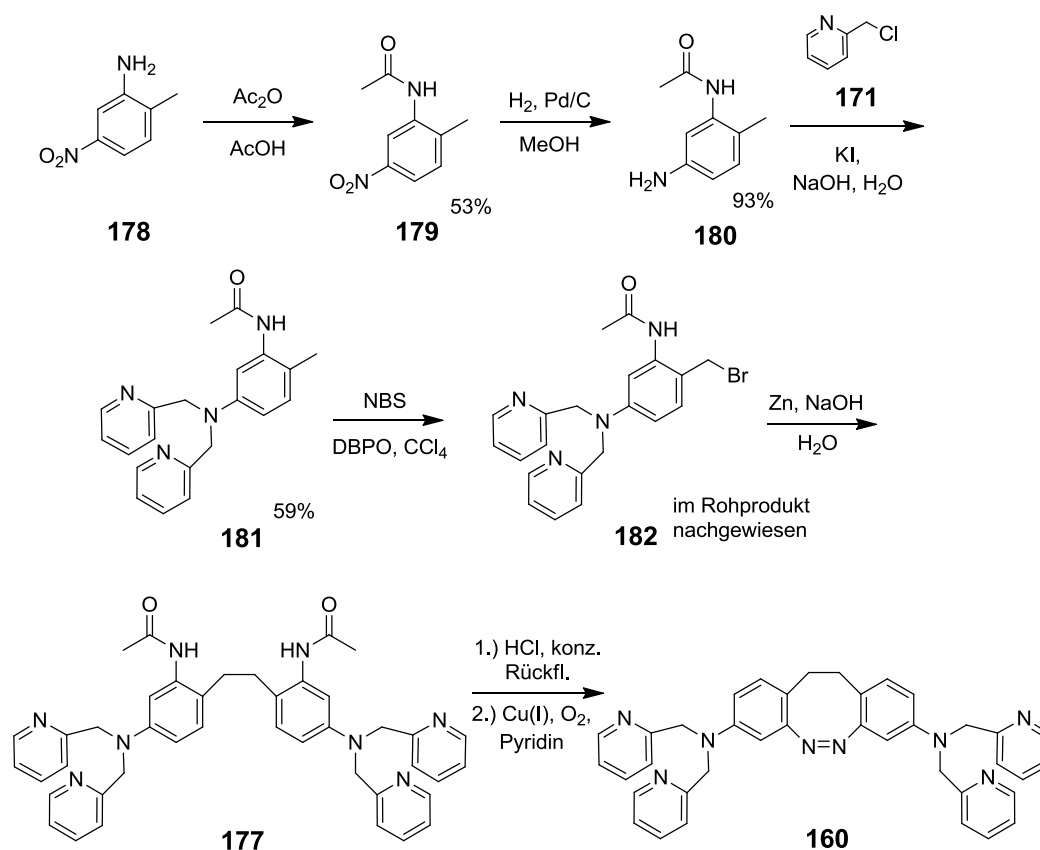
DMSO mit einer Aminbase traten zwar keine unlöslichen Zwischenprodukte auf, die Bildung des Produktes konnte hier jedoch nicht nachgewiesen werden (Schema 56).



**Schema 56:** Die Versuche, die Ausbeute an tertiärem Amin zu erhöhen, waren erfolglos.

#### 2.2.6.4. Konvergente Synthese

Die Isolierung des Produktes aus einem schwer auftrennbaren Gemisch aus zwei-, drei- und vierfachsubstituierten Aminodibenzyl **176** kann vermieden werden, indem die Substitution am Amin mit Picolylchlorid (**171**) nicht parallel an zwei Aminogruppen vorgenommen wird. Der Aufbau nur einer Phenylpicolylaminogruppe sollte zu einem leichter auftrennbaren Gemisch aus einfach- und zweifachsubstituiertem Produkt führen. Um nun lediglich eine Dipicolylaminogruppe in einer Reaktion aufbauen zu können, muss die Synthesesequenz einem konvergenten Ansatz folgen, der auf der retrosynthetischen Zerlegung der Ethylenbrücke beruht. Demgemäß geht die Synthese vom 2-Amino-4-nitrotoluol (**178**) aus, dessen Nitrogruppe nach seiner Umsetzung zum Acetamid **179** zum Amin reduziert werden kann. Durch die Umsetzung mit Picolylchlorid (**171**) wird die Phenylpicolylaminogruppe aufgebaut. Anschließend wird an der Benzylposition radikalisch bromiert und das Benzylhalogenid **182** reaktiv zum Dibenzyl **177** gekuppelt. Dieses wird nach der Hydrolyse der Acetamidgruppen oxidativ zum angestrebten Diazocin **160** umgesetzt (Schema 57).



**Schema 57:** Konvergente Synthese des dipicolylbasierten Rezeptors **9** mit Aufbau der Ethylenbrücke. Wird in einer Reaktion nur ein tertiäres Phenylamin aufgebaut, kann das Produkt problemlos in ausreichender Ausbeute isoliert werden.

Die Acetylierung des 2-Amino-4-nitrotoluols (**178**) mit Essigsäureanhydrid verlief mit einer Ausbeute von 53%. Die Reduktion der Nitrogruppe zum Amin mit Wasserstoff an Palladium gelang mit einer Ausbeute von 93%. Der anschließende Aufbau der Phenylpicolylaminoeinheit durch Substitution mit Picolylchlorid verlief mit einer Ausbeute von 59%. Die Reaktion wurde in einem wässrigen basischen Medium durchgeführt, wobei sich das Produkt in reiner Form als Feststoff aus der Reaktionslösung niederschlug. Anschließend wurde das erhaltene Phenylpicolylacetamidotoluol **181** radikalisch mit NBS bromiert und das Halogenmethylderivat **182** erhalten. Das Produkt wurde massenspektrometrisch nachgewiesen, jedoch noch nicht isoliert. Aus Zeitgründen wurde die Synthesesequenz im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.



### 2.2.6.5. Fazit aus den Syntheseversuchen für den dpa-basierten Rezeptor 9

Im Verlaufe der Syntheseversuche zeigte sich, dass der Aufbau der Phenyl-dipicolylaminoeinheit größere Schwierigkeiten aufwirft. Zum einen kann der Aufbau über eine Disubstitution mit Picolylchlorid (**171**) am Phenylamin nicht in Gegenwart von weiteren Substituenten am Phenylring erfolgen, die die Nukleophilie des Phenylamins herabsetzen, zum anderen wird die Disubstitution nicht nur durch desaktivierende Substituenten erschwert, sondern auch durch das Auftreten unlöslicher Zwischenprodukte. Diese Situation zwingt dazu, die Azogruppe auf oxidativem Wege aus den Aminen herzustellen, um im Laufe der Synthese das Auftreten desaktivierender Nitrosubstituenten am Phenylring zu vermeiden. Des Weiteren zwingt die Unlöslichkeit der Zwischenprodukte, die bei der parallelen Umsetzung zweier Aminogruppen in einem Aminodibenzyl mit Picolylchlorid (**171**) auftreten, dazu, die Ethylenbrücke erst nach dem Aufbau der Phenyl-dipicolylaminoeinheit zu knüpfen. Daher kann bei der Synthese nicht von Verbindungen ausgegangen werden, die diese Bindung schon enthalten. Dies führt zu einer höheren Stufenzahl in der Synthesesequenz.

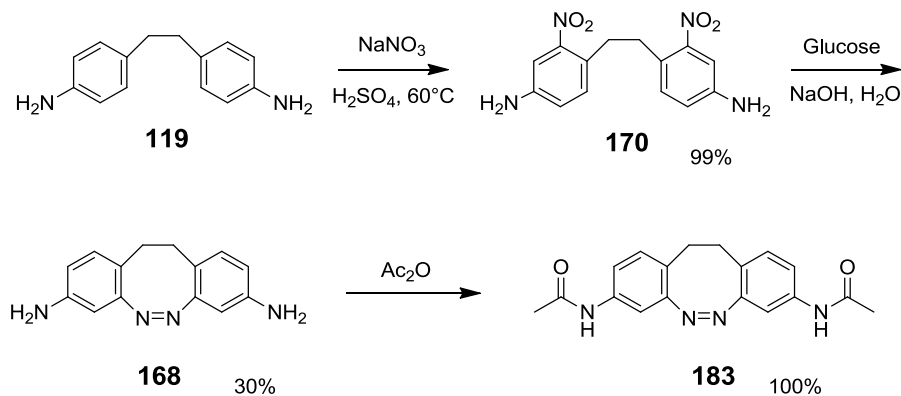
### 2.3. 3,3'-Diaminodiazocin als pinzettenartiger molekularer Schalter

Das als Zwischenstufe in der Synthese des dipicolylamino-diazocinbasierten Rezeptors **9** auftretende 3,3'-Diaminodiazocin (**168**) stellt als erstes in der *meta*-Position zur Azogruppe substituiertes Diazocin eine neuartige photoschaltbare Einheit dar. Aminosubstituierte Diazocine können durch weitere Substitution an den Phenylaminogruppen als photoschaltbare Einheit in größere funktionelle molekulare Einheiten integriert werden. Dies ist vor allen Dingen in solchen Anwendungen von Vorteil, mit denen die Verwendung von ultraviolettem Licht nicht vereinbar ist. Dies ist insbesondere im medizinischen und biologischen Bereich der Fall. Auf diesen Gebieten ist die Diazocineinheit als ein mit sichtbarem Licht isomerisierbarer Photoschalter dem Azobenzol vorzuziehen.

#### 2.3.1. Synthese und Derivatisierung von 3,3'-Diaminodiazocin

Die Synthese des 3,3'-Diaminodiazocins (**168**) verläuft in zwei Stufen vom 4,4'-Diaminodibenzyl (**119**) über eine fast quantitative Nitrierung zum 2,2'-Dinitro-

4,4'-diaminodibenzyl (**170**) und eine anschließende Reduktion zum Aminodiazocin. Die Standardmethoden für die Reduktion von Nitroaromaten zu den entsprechenden Azoverbindungen sind die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid oder mit Zink<sup>[68,101]</sup> in basischer alkoholischer Lösung. Bei der Reduktion des Nitroaminodibenzyls **170** zum Aminodiazocin **168** konnten mit diesen Methoden jedoch nur stark variierende Ausbeuten zwischen 2% und 20% erzielt werden. Der Ersatz von Zink durch Glucose hingegen ermöglichte eine Reaktionsführung im homogenen Medium, sodass auf diesem Wege reproduzierbare Ausbeuten von 25-30% erzielt werden konnten. Neben dem Einfluss der Aminosubstituenten auf die Eigenschaften des Diazocins als Photoschalter soll auch der Einfluss von Acetamidgruppen untersucht werden. Amine und Acetamide sollten sich als unterschiedlich stark elektronenschiebende Substituenten sowohl auf die Absorptionsspektren im UV-Vis-Bereich als auch auf die thermische Stabilität der *trans*-Konformation der Azogruppe unterschiedlich stark auswirken. Das Acetamid **183** lässt sich dabei leicht durch Umsetzung des Amins mit Essigsäureanhydrid herstellen (Schema 58).

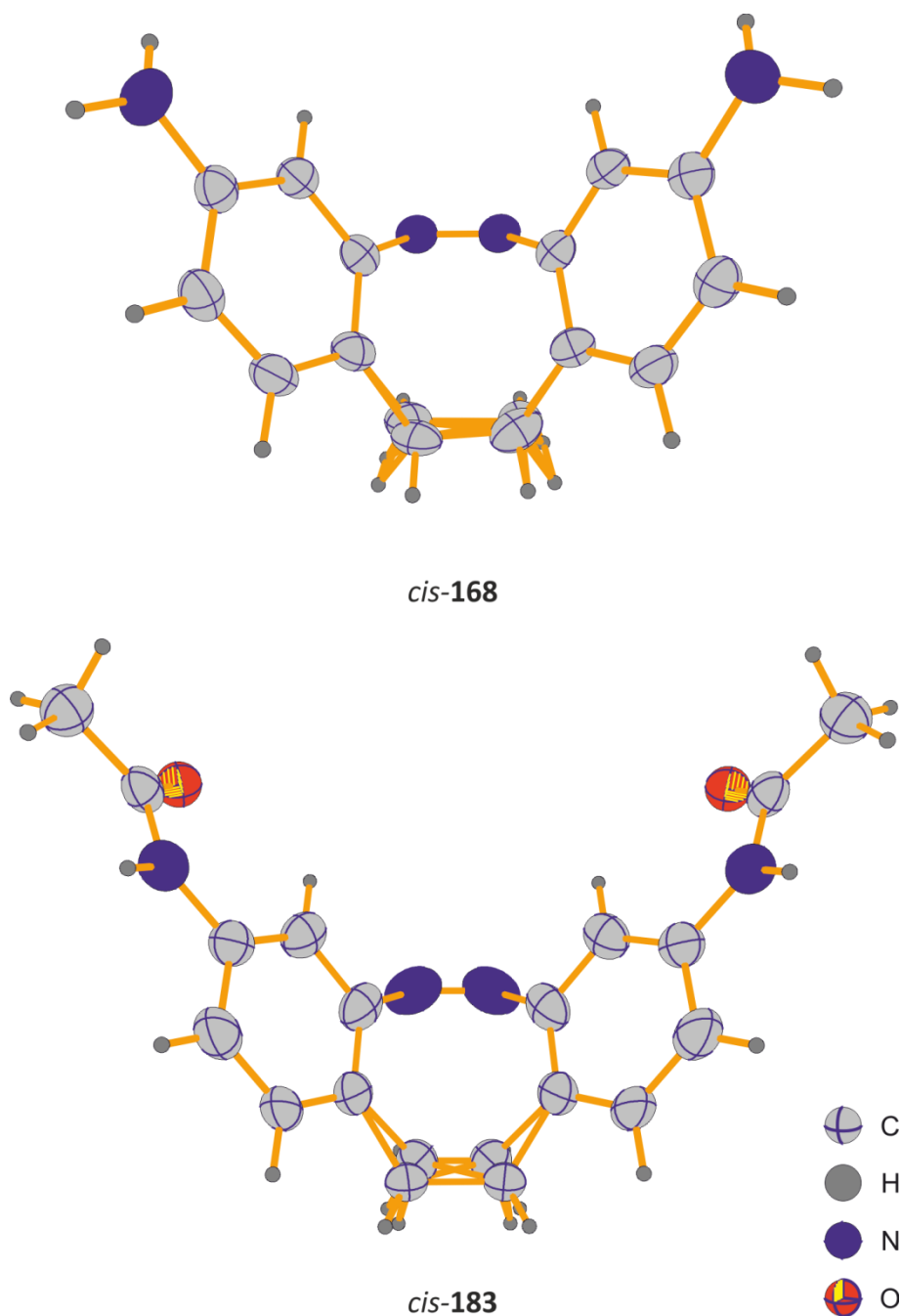


**Schema 58:** Synthese des 3,3'-Diaminodiazocins (**168**) und des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**).

### 2.3.2. Strukturen von 3,3'-Diaminodiazocin und 3,3'-Diacetamidodiazocin

Die Kristallstrukturen der *cis*-Isomere des Amins **168** und des Acetamids **183** zeigen, dass diese Diazocine eine pinzettenartige, durch die Ethylenbrücke versteifte Struktur aufweisen. Die freien Elektronenpaare der Aminogruppen, die als Wasserstoffbrückenakzeptoren für ein denkbare Gastmolekül wirken können, schließen

dabei einen Winkel von  $45^\circ$  ein. Die Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen der Acetamidprotonen des Acetamids **183** können als Wasserstoffbrückendonoren fungieren und stehen in einem Winkel von  $65^\circ$  zueinander (Abbildung 13).



**Abb. 13:** Die Kristallstrukturen der *cis*-Isomere des 3,3'-Diaminodiazocins (*cis-168*) und seines Acetamids (*cis-183*) zeigen die pinzettenartige Struktur dieser Moleküle.

### 2.3.3. Photochrome und kinetische Eigenschaften von 3,3'-Diaminodiazocin und 3,3'-Diacetamidodiazocin

Das Absorptionsspektrum des *cis*-3,3'-Diaminodiazocins weist ein Absorptionsmaximum bei 350 nm auf, das dem  $\pi\pi^*$ -Übergang der Azogruppe zugeordnet werden kann. Des Weiteren tritt im Spektrum bei 405 nm eine Schulter auf, die von der Anregung des  $\pi\pi^*$ -Übergangs herrührt. Im Spektrum des *cis*-Isomers des Acetamids **183** ist der  $\pi\pi^*$ -Übergang einer Schulter bei 320 nm zuzuordnen und dem  $\pi\pi^*$ -Übergang eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 400 nm. Im Vergleich zum unsubstituierten Diazocin (**45**) wird die Lage des  $\pi\pi^*$ -Übergangs von der Substitution also nicht beeinflusst, der  $\pi\pi^*$ -Übergang hingegen zu längeren Wellenlängen verschoben ( $\pi\pi^*$ -Übergang des Diazocins: 295 nm). Bei Einstrahlung in die  $\pi\pi^*$ -Absorptionsbande mit Licht der Wellenlänge von 405 nm liegt im photostationären Gleichgewicht das 3,3'-Diaminodiazocin (**168**) zu 34 % als *trans*-Isomer vor, das Acetamid **183** zu 54 %. Legt man diese aus  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmten Isomerenverhältnisse zu Grunde, lässt sich aus den UV-Vis-Spektren der Gemische im photostationären Gleichgewicht das Spektrum der *trans*-Isomere berechnen.

$$\epsilon_{trans} = \frac{\epsilon_{\text{Probe}} - (1 - X) \cdot \epsilon_{cis}}{X} \quad (1)$$

$\epsilon_{\text{Probe}}$ : Extinktionskoeffizient der Isomerenmischung

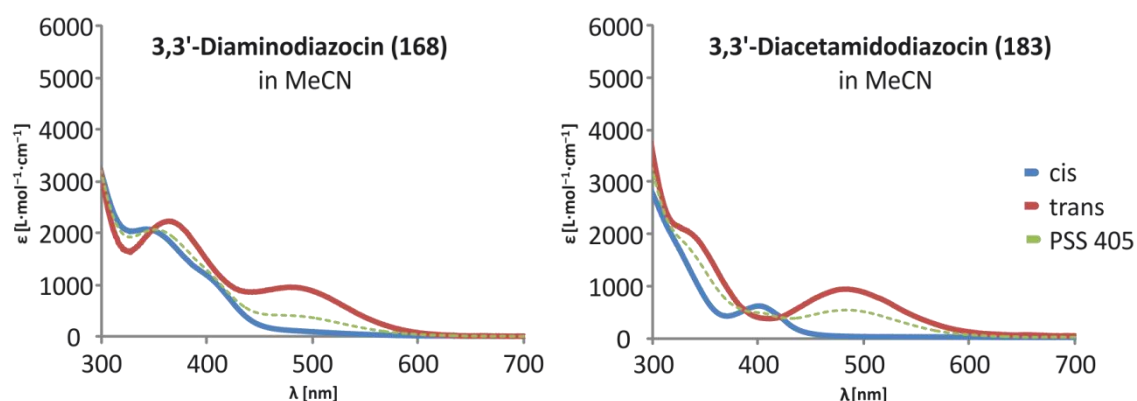
$\epsilon_{cis}$ : Extinktionskoeffizient des *cis*-Isomers

$\epsilon_{trans}$ : Extinktionskoeffizient des *trans*-Isomers

X: Anteil des *trans*-Isomers in der Probe

Das Spektrum des *trans*-Isomers des Diaminodiazocins **168** zeigt zwei Absorptionsmaxima: eines bei 380 nm und eines bei 490 nm. Das kurzwellige Maximum ist dabei dem  $\pi\pi^*$ -Übergang zuzuordnen, das langwellige dem  $\pi\pi^*$ -Übergang. Im Spektrum des *trans*-Diacetamidodiazocins (*trans*-**168**) ist die Schulter bei 340 nm dem  $\pi\pi^*$ -Übergang zuzuordnen und dem  $\pi\pi^*$ -Übergang das Maximum bei 490 nm. Im Vergleich zu den Spektren des unsubstituierten *trans*-Diazocins (*trans*-**45**) sind die  $\pi\pi^*$ -Übergänge der *meta*-substituierten Derivate **168** und **183** zu größeren

Wellenlängen hin verschoben, während die Lage der  $\pi\pi^*$ -Übergänge unverändert bleibt. Jedoch sind bei den *meta*-substituierten Derivaten **168** und **183** die  $\pi\pi^*$ -Übergänge von *cis*- und *trans*-Isomer nicht so gut separiert wie beim unsubstituierten Diazocin (**45**). Durch die daraus resultierende gleichzeitige Anregung von Hin- und Rückisomerisierung können die *trans*-Isomere des Amino- und Acetamidoderivats (*trans*-**168**, *trans*-**183**) photochemisch nicht so stark angereichert werden wie das der Stammverbindung (**45**). Gleiches konnten WOOLLEY *et al.*<sup>[92]</sup> für das *para*-Diacetamidodiazocin **131** beobachten, wenn auch mit einer Rotverschiebung von etwa 10 nm der Einfluss des Acetamidosubstituenten auf die Lage der  $\pi\pi^*$ -Übergänge hier etwas größer ist. Da bei allen untersuchten Diazocinen ab einer Wellenlänge von 450 nm allein das *trans*-Isomer absorbiert, ist jeweils eine vollständige Rückisomerisierung des *trans*-Isomers durch die Belichtung mit Licht einer Wellenlänge zwischen 460 nm und 600 nm möglich (Abbildung 14).<sup>[40,92]</sup>



**Abb. 14:** UV-Vis-Spektren von 3,3'-Diaminodiazocin (**168**) und 3,3'-Acetamidodiazocin (**183**). Durch Messung der Isomerenverhältnisse im photostationären Gleichgewicht (PSS 405) mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurden die jeweiligen UV-Vis-Spektren der *trans*-Isomere extrapoliert.

Neben den photochromen Eigenschaften ist auch die Geschwindigkeit der thermischen Rückisomerisierung des thermodynamisch instabileren Isomers ein wichtiges Charakteristikum für einen molekularen Photoschalter. Diese Geschwindigkeit zeigt bei Azobenzolen in vielen Fällen eine starke Abhängigkeit vom Substitutionsmuster an den Phenylringen.<sup>[102]</sup> Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messung der Halbwerts-

zeiten ergaben für die Rückisomerisierung in Acetonitril bei 300 K für das 3,3'-Diaminodiazocin (**168**) eine Halbwertszeit von 74 h und für das 3,3'-Diacetamidodiazocin (**183**) eine Halbwertszeit von 46 h. Dies zeigt einen deutlichen Anstieg der kinetischen Stabilität der *trans*-Isomere der *meta*-substituierten Derivate gegenüber der des Stammsystems, für das in *n*-Hexan bei 298 K nur eine Halbwertszeit von 4.5 h gemessen wurde.<sup>[40]</sup> Das in der *trans*-Position zur Azogruppe substituierte 4,4'-Diacetamidodiazocin (**131**) hat hingegen mit 4.8 h in DMSO bei 300 K eine gegenüber dem Stammsystem fast unveränderte Halbwertszeit (Tabelle 3).<sup>[103]</sup>

**Tab. 3:** Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) und Anteile des *trans*-Isomers ( $X_{\text{PSS } 405 \text{ nm}}$ ) im photostationärem Gleichgewicht bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge 405 nm.

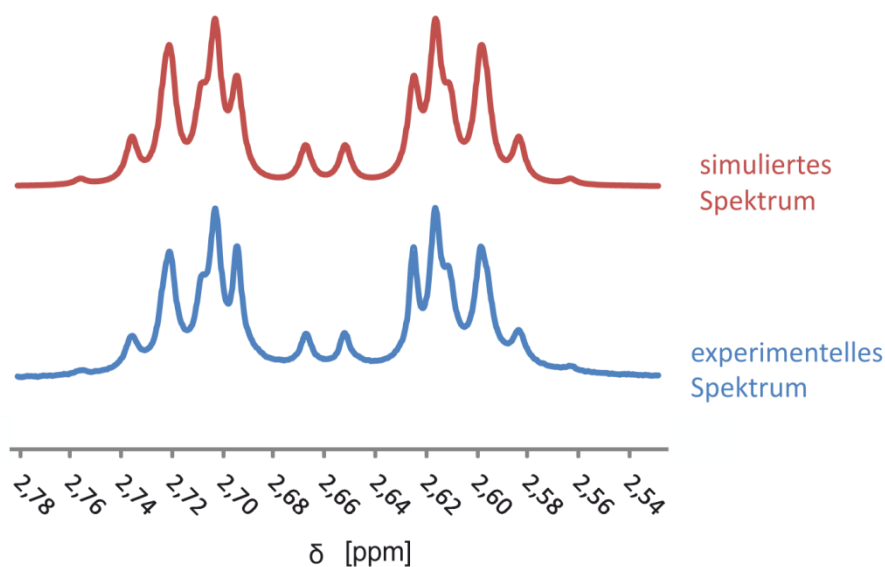
Verbindung	$\tau_{1/2}$ [h]	$X_{\text{PSS } 405 \text{ nm}}$
Diazocin ( <b>45</b> )	4.5 <sup>a)</sup>	92%
3,3'-Diaminodiazocin ( <b>168</b> )	74 <sup>b)</sup>	34%
3,3'-Diacetamidodiazocin ( <b>183</b> )	46 <sup>b)</sup>	54%
4,4'-Diacetamidodiazocin ( <b>131</b> )	4.8 <sup>c)</sup>	70%

a) 300 K, *n*-Hexan<sup>[40]</sup>, b) 300 K, MeCN, c) 293 K, DMSO<sup>[92]</sup>

Ausschlaggebend für die Verwendbarkeit des Diazocins als pinzettenartigen molekularen Schalter ist neben der kinetischen Stabilität der Konfiguration der Azogruppe die kinetische Stabilität der Wannenkongformation des zentralen achtgliedrigen Ringes. Mit einer Feinstruktur- und Linienformanalyse der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Ethylenprotonen der Diazocine lassen sich Aussagen über die konformationelle Dynamik des achtgliedrigen Ringes machen.

Bei den vier Protonen der Ethylenbrücke der Diazocine handelt es sich um ein AA'BB'-Spinsystem. Die Bestimmung der Feinstrukturparameter der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Ethylenprotonen des *cis*-3,3'-Diaminodiazocins (*cis*-**168**) mittels Spektrensimulation ergab eine Übereinstimmung der Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>A,A'</sub> und <sup>3</sup>J<sub>B,B'</sub>. Auf Grund der Abhängigkeit der Kopplungskonstante vom Diederwinkel

zwischen den Kopplungspartnern zeigt dieser Befund, dass auf der Zeitskala des  $^1\text{H}$ -NMR-Experiments die Ethylengruppe in der ekliptischen Konformation vorliegt. Die beiden gestaffelten Konformationen der Ethylenbrücke wandeln sich bei Raumtemperatur also schnell ineinander um (Abbildung 15).



**Abb. 15:** 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der Ethylenprotonen von *cis*-3,3'-Diaminodiazocin (*cis*-**168**) und zum Vergleich das simulierte Spektrum für ein AA'BB'-Spinsystem mit den in Tabelle 4 angegebenen Parametern.

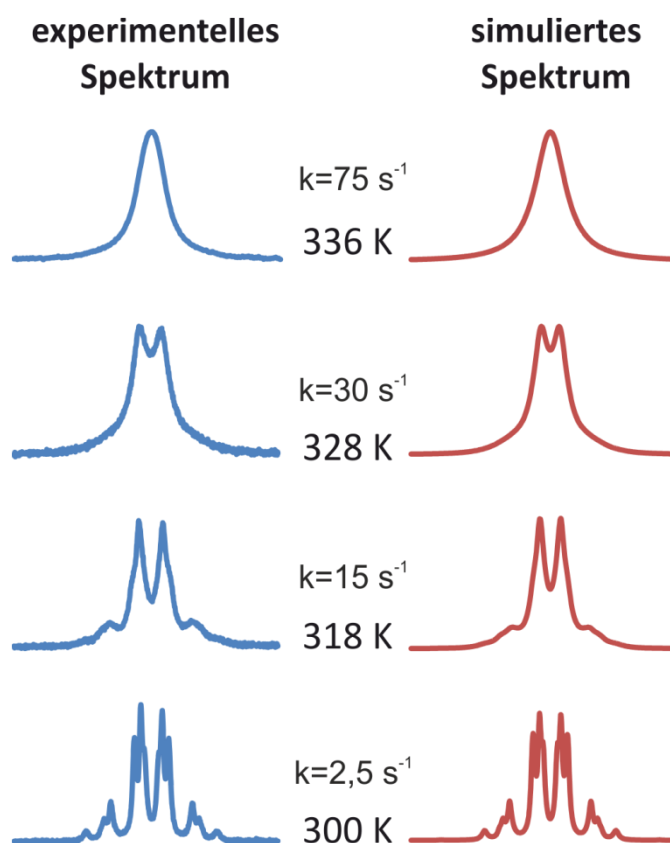
**Tab. 4:**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Parameter der Ethylenprotonen im *cis*-3,3'-Diaminodiazocin (*cis*-**168**)

Parameter	Wert
$\nu$ ( $\text{H}_a$ )	2,71 ppm
$\nu$ ( $\text{H}_b$ )	2,61 ppm
$^2J_{A,B}$	-14,7 Hz
$^3J_{A,A'}$	9,6 Hz
$^3J_{B,B'}$	9,6 Hz
$^3J_{A,B'}$	6,0 Hz

Im Zuge der Ringinversion kommt es zu einem Übergang der chemisch unterschiedlichen Protonen A und B sowie A' und B' der Ethylenbrücke untereinander. Dieser

Prozess wird bei einer Erhöhung der Temperatur beschleunigt und führt so zu einer mit der Temperatur erst zunehmenden Verbreiterung der Signale, die dann schließlich in ein einziges mit noch weiter zunehmender Temperatur schmäler werdendes Singulett übergehen.<sup>[104]</sup> Die Linienform des Signals hängt dabei von der Rate des Übergangs von den Protonen zwischen den Konformationen ab. Durch Spektrensimulation und Vergleich mit den im Experiment erhaltenen Linienformen kann die Ratenkonstante für diesen Übergang ermittelt werden.

Mit Hilfe des Programms DNMR wurden die Linienformen der Ethylenprotonen im 200-MHz-Spektrum in Deuteromethanol bei verschiedenen Temperaturen simuliert. Es zeigte sich hierbei, dass die entsprechenden experimentellen Spektren durch die Annahme einer einstufig verlaufenden Ringinversion beschrieben werden können. In Abbildung 16 sind die experimentellen und simulierten Spektren zusammen mit den in der Simulation ermittelten Ratenkonstanten dargestellt.



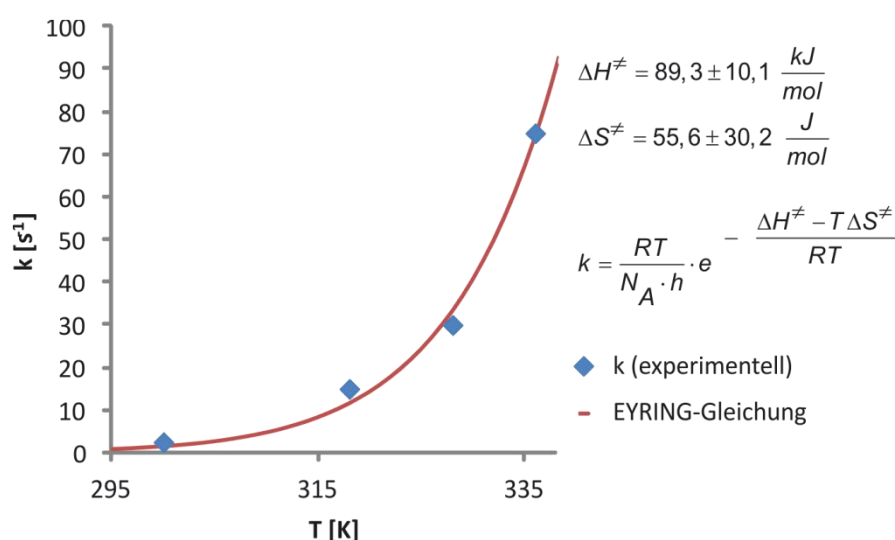
**Abb. 16:** Vergleich bei verschiedenen Temperaturen gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale mit simulierten Spektren. Die Abhängigkeit der Signalform von der Ratenkonstante des Austausches erlaubt es, die Ratenkonstante durch Vergleich mit den gemessenen Spektren zu bestimmen.



Durch die Annahme einer einstufig verlaufenden Ringinversion lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstante der Ringinversion näherungsweise durch die EYRING-Gleichung modellieren.<sup>[105]</sup>

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}} \quad (2)$$

Legt man die bei den verschiedenen Temperaturen T gemessenen Ratenkonstanten k zu Grunde, so können die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  der EYRING-Gleichung durch Parameteroptimierung bestimmt werden (Abbildung 17).



**Abb. 17:** Die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten der Ringinversion am *cis*-3,3-Diaminodiazocin (*cis*-**168**). Aus den Messwerten lassen sich die Aktivierungsparameter in der EYRING-Gleichung abschätzen.

Es zeigt sich, dass die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten in dem vermessenen Temperaturbereich mit der EYRING-Gleichung beschrieben werden kann. Jedoch ist auf Grund der geringen Anzahl von Datenpunkten nur eine sehr ungenaue Bestimmung der Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  möglich:

$$\Delta H^\ddagger = 89,3 \pm 10,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}},$$

$$\Delta S^\ddagger = 55,6 \pm 30,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

Aus der Ratenkonstante lässt sich die mittlere Zeitspanne zwischen zwei Ringinversionen ermitteln (Tabelle 5). Diese ergibt sich als Halbwertszeit aus dem Raten-gesetz für unimolekulare Reaktionen:  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ .

**Tab. 5:** Ratenkonstanten der Ringinversion des *cis*-3,3'-Diaminodiazocins (*cis*-**168**).

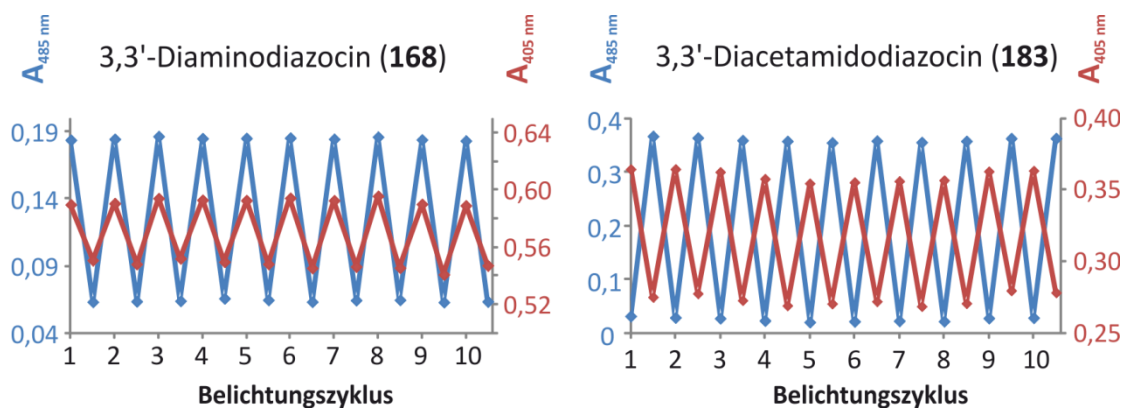
Temperatur (T)	Ratenkonstante (k)	mittlere Lebensdauer ( $\tau_{1/2}$ )
300 K (27 °C)	2,5 s <sup>-1</sup>	277 ms
310 K (37 °C)	~ 4.7 s <sup>-1</sup> a)	~ 150 ms a)
318 K (45 °C)	15 s <sup>-1</sup>	46 ms
328 K (55 °C)	30 s <sup>-1</sup>	23 ms
336 K (63 °C)	75 s <sup>-1</sup>	9 ms

a) mit EYRING-Gleichung extrapoliert

Der mittlere zeitliche Abstand zwischen zwei Öffnungen der molekularen Pinzette durch thermische Ringinversion des *cis*-3,3'-Diaminodiazocins (*cis*-**168**) beträgt bei Raumtemperatur also etwa 280 ms und bei Körpertemperatur etwa 150 ms. Bis zu einer Temperatur von 60°C nimmt sie auf etwa 10 ms ab. Vergleicht man diese Lebensdauer einer Ringkonformation mit der Lebensdauer eines Vanadatoligomers, die bei Raumtemperatur etwa 25 ms beträgt,<sup>[50]</sup> erweist sich eine Pinzette auf Diazocinbasis also als stabiles molekulares Werkzeug.

#### 2.3.4. Photostabilität von 3,3'-Diaminodiazocin und 3,3'-Diacetamidodiazocin

Um festzustellen, ob die photoschaltbare Einheit in Folge von Nebenreaktionen bei der abwechselnden Belichtung mit Licht der Wellenlänge 405 nm und 520 nm abgebaut wird, wurden sowohl mit dem Diazocin **168** als auch mit dem Diazocin **183** jeweils zehn Belichtungszyklen durchgeführt und die Absorption bei 485 nm und 405 nm gemessen (Abbildung 18).



**Abb. 18:** Absorptionen bei 485 nm (blau) und 405 nm (rot) der Diazocine **168** und **183** bei abwechselnder Belichtung mit Licht der Wellenlängen 405 nm und 520 nm.

Die Messungen geben keinen Hinweis auf einen Abbau der Diazocine **168** und **183** in Folge einer abwechselnden Belichtung mit Licht der Wellenlängen 405 nm und 520 nm.

## 2.4. Analyse der Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen

Chemische Systeme, in denen Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen auftreten können, bilden komplexe Gemische aus verschiedenen Spezies, bei denen es sich um die reinen Komponenten und die aus ihnen aufgebauten Komplexe handelt. Die Untersuchung der Rezeptor-Substrat-Wechselwirkung zielt daher auf die Bestimmung der Anzahl, Stöchiometrie und Stabilität der in einem solchen Multikomponentensystem auftretenden Spezies. Die Gesamtheit der Stöchiometrien und thermodynamischen Stabilitäten der auftretenden Spezies wird auch als Gleichgewichtsmodell des betreffenden Systems bezeichnet, die Ermittlung dieses Modells aus experimentellen Daten als Gleichgewichtsanalyse.

### 2.4.1. Das Gleichgewichtsmodell

#### 2.4.1.1. Formulierung des Gleichgewichtsmodells

Das Gleichgewichtsmodell eines Multikomponentensystems kann durch die Auflistung der Komplexbildungsreaktionen der komplexen Spezies aus den einzelnen Komponenten und den dazugehörigen Gleichgewichtskonstanten angegeben

werden. Ein Beispiel für eine solche Angabe eines Gleichgewichtsmodells ist mit der in Kapitel 2.1.1 schon aufgeführten Liste der Spezies des wässrigen Vanadat-Protonen-Gleichgewichts gegeben.

Die Komplexbildungsreaktionen der Vanadiumoxoanionen aus den Komponenten  $\text{VO}_4^{3-}$  und  $\text{H}^+$  lassen sich mit den Parametern  $p$  und  $q$  allgemein formulieren (Formel 3).



Die sich aus dem Massenwirkungsgesetz für diese Bildungsreaktionen ergebenden Gleichgewichtskonstanten werden auch als Stabilitätskonstanten der betreffenden Spezies bezeichnet. Ist wie im Falle des Vanadium-Protonen-Gleichgewichts in Wasser das Lösungsmittel an der Komplexbildungsreaktion beteiligt, kann dabei die Lösungsmittelkonzentration als konstant angenommen und in die Stabilitätskonstante ( $\beta_{pq}$ ) mit einbezogen werden. Zur besseren Übersichtlichkeit kann dann bei der thermodynamischen Behandlung des Systems die Angabe über das in der Bildungsreaktion freigesetzte Wasser auch weggelassen werden (Formel 4).

$$\beta_{pq} = \frac{[(\text{H}^+)_p(\text{VO}_4^{3-})_q]}{[\text{H}^+]^p \cdot [\text{VO}_4^{3-}]^q} \quad (4)$$

Mit Hilfe der Stabilitätskonstante lässt sich ein Ausdruck für die Konzentration einer Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht angeben (Formel 5).

$$[(\text{H}^+)_p(\text{VO}_4^{3-})_q] = \beta_{pq} \cdot [\text{H}^+]^p \cdot [\text{VO}_4^{3-}]^q \quad (5)$$

Die Konzentration einer Spezies entspricht jedoch nur dann der thermodynamischen Aktivität der Spezies, wenn das System als ideale Mischung aufgefasst werden kann. Dies ist allerdings bei Systemen aus geladenen Spezies, wie sie im wässrigen Vanadat-Protonen-Gleichgewicht vorkommen, auf Grund der relativ starken COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Spezies nicht gegeben. In einem solchen Fall kann die Konzentration der einzelnen Spezies mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten angegeben werden.<sup>[105]</sup> Dabei erweist sich die Stabilitätskonstante als von den Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma$ ) der an der Komplexbildungsreaktion beteiligten Spezies abhängig (Formel 6).

$$\beta_{pq} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+}^p \cdot \gamma_{\text{VO}_4^{3-}}^q}{\gamma_{(\text{H}^+)_p(\text{VO}_4^{3-})_q}} = \frac{[(\text{H}^+)_p(\text{VO}_4^{3-})_q]}{[\text{H}^+]^p \cdot [\text{VO}_4^{3-}]^q} \quad (6)$$

#### 2.4.1.2. Wahl der Komponentenbasis

Bei dieser Darstellung des Gleichgewichtsmodells ist es aus thermodynamischer Sicht unerheblich, welche der in einem Multikomponentensystem auftretenden Spezies als Komponenten und welche als aus diesen Komponenten aufgebaute komplexe Spezies angesehen werden. Bei einem System aus  $m$  Komponenten und  $n$  Spezies gibt es daher bis zu  $\binom{m}{n}$  äquivalente Darstellungen, die sich jeweils in der Wahl der Spezies unterscheiden, die als Komponenten des Systems der Beschreibung zu Grunde gelegt werden.<sup>[106]</sup> Einzige Bedingung an die Wahl einer Komponentenbasis, aus der sich alle Spezies des Systems zusammengesetzt denken lassen, ist, dass die Vektoren aus den stöchiometrischen Faktoren dieser Komponenten voneinander linear unabhängig sind. Die Transformation der Darstellung eines Gleichgewichtsmodells zwischen zwei verschiedenen Komponentenbasen lässt sich dabei mit folgender Vorschrift durchführen (Formel 7, Formel 8).<sup>[106]</sup>

$$\underline{\underline{PQ'}} = \underline{\underline{PQ}} \cdot \underline{\underline{K}}^{-1} \quad (7)$$

$$\beta_i' = \beta_i^0 \cdot \prod_{k=1}^m \beta_k^0^{-PQ(i,k)} \quad (8)$$

$\underline{\underline{PQ}}$ : Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten in den einzelnen Spezies in der ursprünglichen Komponentenbasis

$\underline{\underline{PQ'}}$ : Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten in den einzelnen Spezies in der neuen Komponentenbasis

$\underline{\underline{K}}$ : Submatrix von  $\underline{\underline{PQ}}$ , die die stöchiometrischen Komponenten der Spezies enthält, die die neue Komponentenbasis bilden

$\beta_i^0$ : Stabilitätskonstante der  $i$ .ten Spezies in der ursprünglichen Komponentenbasis

$\beta_i'$ : Stabilitätskonstanten der Spezies  $i$  in der neuen Komponentenbasis

$m$ : Anzahl der Komponenten

Auf diese Weise lässt sich auch das von PETERSSON<sup>[44,45,47]</sup> in der Literatur angegebene Gleichgewichtsmodell für das Vanadat-Protonen-Gleichgewicht in Wasser auf Basis von  $\text{H}_2\text{VO}_2^-$  und  $\text{H}^+$  in die für diese Arbeit vorteilhaftere Darstellung auf Basis von  $\text{H}^+$  und  $\text{VO}_4^{3-}$  transformieren (Tabelle 6).

**Tab. 6:** Transformation des Gleichgewichtsmodells des wässrigen Protonen-Vanadat-Systems von der in der Literatur verwandten Komponentenbasis  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{VO}_4^-$  auf die für diese Arbeit günstigere Basis  $\text{H}^+/\text{VO}_4^{3-}$ .

Formel	Komponentenbasis 1			Komponentenbasis 2		
	$\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{VO}_4^-$	$\log \beta^{0[52]}$	$\text{H}^+$	$\text{VO}_4^{3-}$	$\log \beta'$
$\text{H}^+$	1	0	0	1	0	0
$\text{VO}_4^{3-}$	-2	1	21,09	0	1	0
$\text{HVO}_4^{3-}$	-1	1	-8,17	1	1	12,92
$\text{H}_2\text{VO}_4^{2-}$	0	1	0	2	1	21,09
$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	-2	2	16,19	2	2	25,99
$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$	-1	2	-5,85	3	2	36,33
$\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$	0	2	2,65	4	2	44,83
$\text{HV}_4\text{O}_{13}^{6-}$	-2	4	-9,98	6	4	74,38
$\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{13}^{5-}$	-1	4	-0,63	7	4	83,73
$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	0	4	9,24	8	4	93,60
$\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$	0	5	11,17	10	5	116,62
$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	4	10	50,28	24	10	261,18
$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	5	10	56,90	25	10	267,80
$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	6	10	61,07	26	10	271,97
$\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{3-}$	7	10	62,93	27	10	273,83
$\text{VO}_2^+$	2	1	7,00	4	1	28,09

## 2.4.2. Gleichgewichtsmodellierung mit Massenbilanzgleichungen

### 2.4.2.1. Aufstellung der Massenbilanzgleichungen

Die thermodynamischen Eigenschaften eines Multikomponentensystems sind durch das Gleichgewichtsmodell vollständig beschrieben. Die Speziesverteilung in einem konkreten System hängt jedoch nicht nur von den thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Spezies ab, sondern ebenso von den Stoffmengen der einzelnen Komponenten. Erst durch die Kombination der Massenbilanzen der Komponenten mit den Komplexbildungsgleichgewichten des Gleichgewichtsmodells ergibt sich ein vollständig bestimmtes Gleichungssystem, aus dessen Lösung sich die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies bestimmen lassen.<sup>[107]</sup>

Die Massenbilanz einer Komponente setzt die Gesamtmenge einer Komponente gleich mit der Summe der in den einzelnen Spezies jeweils gebundenen Stoffmengen dieser Komponente. So ergeben sich beispielsweise die Massenbilanzen für das Monovanadat  $\text{VO}_4^{3-}$  und für das Proton  $\text{H}^+$  im wässrigen Vanadat-Protonen-Gleichgewicht nach Gleichung 9 bzw. 10. Hierbei sind die Mengen jeweils als Konzentrationen angegeben.

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = \sum_{n=1}^m p_n \cdot [(\text{H}^+)_{p_n} (\text{VO}_4^{3-})_{q_n}]_n \quad (9)$$

$$[\text{VO}_4^{3-}]_{\text{total}} = \sum_{n=1}^m q_n \cdot [(\text{H}^+)_{p_n} (\text{VO}_4^{3-})_{q_n}]_n \quad (10)$$

$[\text{H}^+]_{\text{total}}$ : Gesamtkonzentration an Protonen im System

$[\text{VO}_4^{3-}]_{\text{total}}$ : Gesamtkonzentration an Vanadat

m: Anzahl aller Spezies im System

Setzt man nun in diesem Gleichungssystem an Stelle der Konzentrationen der einzelnen Spezies die ihnen äquivalenten Ausdrücke ein, die sich aus dem Gleichgewichtsmodell ergeben, so gelangt man zu einem vollständig bestimmten Gleichungssystem, dem sogenannten MBE (**M**ass **B**alance **E**quations).

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = \sum_{n=1}^m p_n \cdot \beta_{p_n q_n} (\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+])^{p_n} (\gamma_{\text{VO}_4^{3-}} [\text{VO}_4^{3-}])^{q_n} \quad (11)$$

$$[\text{VO}_4^{3-}]_{\text{total}} = \sum_{n=1}^m q_n \cdot \beta_{p_n q_n} (\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+])^{p_n} (\gamma_{\text{VO}_4^{3-}} [\text{VO}_4^{3-}])^{q_n} \quad (12)$$

- $p_n$ : stöchiometrischer Koeffizient der Protonen in der n.ten Spezies  
 $q_n$ : stöchiometrischer Koeffizient des Vanadates in der n.ten Spezies  
 $\beta_{p_n q_n}$ : Stabilitätskonstante der n.ten Spezies

Für eine konkrete Probe, für die die Gleichgewichtskonzentration der einzelnen Spezies berechnet werden soll, sind die Gesamt- oder Totalkonzentrationen  $[\text{VO}_4^{3-}]_t$  und  $[\text{H}^+]_t$  der beiden Komponenten  $\text{VO}_4^{3-}$  und  $\text{H}^+$  bekannt und die Parameter  $q_i$ ,  $p_i$  und  $\beta_{p_i q_i}$  durch das Gleichgewichtsmodell gegeben. Sieht man zusätzlich die Aktivitätskoeffizienten als konstant oder ihre Abhängigkeit von den Konzentrationen sämtlicher Spezies als durch ein bekanntes Modell gegeben an, so enthält das MBE zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten: den Konzentrationen der nicht gebundenen Komponenten  $[\text{H}^+]$  und  $[\text{VO}_4^{3-}]$ . Bei gegebenen Totalkonzentrationen der Komponenten  $[\text{H}^+]_{\text{total}}$  und  $[\text{VO}_4^{3-}]_{\text{total}}$  sowie einem bekannten Gleichgewichtsmodell sind durch das MBE also die Konzentrationen an nicht in komplexen Spezies gebundenen Komponenten eindeutig bestimmt. Die Konzentrationen sämtlicher komplexer Spezies ergeben sich dann ebenfalls eindeutig aus den im Gleichgewichtsmodell angegebenen Komplexbildungsreaktionen gemäß Gleichung 5.

Nach dem gleichen Muster wie für das Vanadat-Protonen-Gleichgewicht lässt sich das MBE für jedes beliebige Multikomponentensystem aus n Spezies und m Komponenten aufstellen. Es besteht dabei aus m Gleichungen der folgenden Form:



$$c_{total,m} = \sum_{k=1}^n \beta_k \prod_{l=1}^m (\gamma_l c_l)^{v_{l,k}} \quad (13)$$

- $c_{total,m}$ : Gesamtkonzentration der m.ten Komponente
- $\beta_k$ : Stabilitätskonstante der k.ten Spezies
- $\gamma_l$ : Aktivitätskonstante der l.ten Komponente
- $c_l$ : Konzentration der l.ten Komponente, die nicht in komplexen Spezies gebunden ist
- $v_{l,k}$ : stöchiometrischer Koeffizient der l.ten Komponente in der k.ten Spezies

#### 2.4.2.2. Erweiterung auf Mehrphasensysteme

Der in der allgemeinen Formel 13 für ein MBE angegebene Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsmodell eines Multikomponentensystems und den Konzentrationen seiner Komponenten gilt aber einzig für Systeme, in denen nur eine Phase auftritt. In mehrphasigen Systemen treten zu jeder Massenbilanz weitere Glieder, die die Mengen der in den weiteren Phasen auftretenden Spezies wiedergeben. Für jede dieser in einer weiteren Phase vorliegenden Spezies tritt zudem auch eine weitere Gleichung neben die Massenbilanzgleichungen, die die Bedingung für die Existenz dieser Spezies in der weiteren Phase angibt. Insgesamt bleibt also auch im Falle des Vorliegens mehrerer Phasen die Zahl von Unbekannten und Gleichungen gleich, sodass die Konzentrationen der einzelnen Spezies eindeutig bestimmt bleiben. Die formale Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Gleichgewichtsmodell und der Stoffmenge der einzelnen Spezies wird dadurch jedoch etwas komplizierter. Für die Massenbilanz einer Komponente in einem Multikomponentensystem aus m Komponenten und n Spezies in der flüssigen Phase unter Berücksichtigung von j Spezies in fester Phase gilt die folgende Formel (Formel 14):<sup>[46]</sup>

$$c_{total,m} = \sum_{k=1}^n \beta_k \prod_{l=1}^m (\gamma_l c_l)^{v_{l,k}} + \sum_{i=1}^j v_{k,i} n_i \quad (14)$$

Zusätzlich sind dann bei der Lösung dieses Systems auch die Nebenbedingungen zu beachten, die sich aus den Löslichkeitsprodukten für die schwerlöslichen Spezies ergeben (Formel 15):<sup>[46]</sup>

$$1 \geq \beta_i^{(s)} \prod_{l=1}^m (\gamma_l c_l)^{\nu_{l,k}} \quad (15)$$

Ist dabei die Bedingung aus Gleichung 15 erfüllt, existiert die betreffende Spezies in fester Phase nicht und die entsprechenden Terme in den Massebilanzen fallen weg, anderenfalls sind die zusätzlichen Terme bei der Lösung zu berücksichtigen und dann die Aktivität der in der festen Phase vorliegenden Spezies gleich 1 zu setzen.<sup>[46]</sup>

#### 2.4.2.3. Modellierung schwächerer Wechselwirkungen

Mit den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  werden in den Formeln 11 bis 15 die schwächeren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Spezies des Systems beschrieben. Dies sind solche Wechselwirkungen, die zur Bildung einer Vielzahl sehr schwacher Aggregate zwischen den Spezies führen, wie z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Dispersionswechselwirkungen. Im Prinzip könnten solche Wechselwirkungen auch durch eine entsprechende Erweiterung des Gleichgewichtsmodells berücksichtigt werden, jedoch wäre ein solches Modell sehr unübersichtlich und im Rahmen einer Gleichgewichtsanalyse praktisch nicht mehr ermittelbar.<sup>[108]</sup> Die Einführung von Aktivitätskoeffizienten stellt eine Möglichkeit dar, die Vernachlässigung solcher Wechselwirkungen wieder auszugleichen. Für sehr schwache Wechselwirkungen wie z. B. die Dispersion kann dabei auf eine Korrektur verzichtet und die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 gesetzt werden. Anders verhält es sich hingegen in Systemen mit hochgeladenen Spezies, in denen es auf Grund der relativ starken COULOMB-Wechselwirkung zu einer relevanten Konzentration von Ionenpaaren kommt.<sup>[108,109]</sup>

Ein Modell, das diese interionischen Wechselwirkungen auf Grundlage einer statistisch thermodynamischen Betrachtung von Ionenwolken berücksichtigt, ist die DEBYE-HÜCKEL-Theorie. Mit ihr lassen sich die Aktivitätskoeffizienten für sehr verdünnte Lösungen berechnen. Für Lösungen mit einer Elektrolytkonzentration von über 1 mM liefert die DEBYE-HÜCKEL-Theorie jedoch keine brauchbaren Ergebnisse mehr.<sup>[105]</sup> Für Elektrolytlösungen höherer Konzentration können die Aktivitäts-

koeffizienten näherungsweise durch eine von DAVIES mit Hilfe empirischer Parameter aufgestellten Gleichung berechnet werden (Formel 16).<sup>[110]</sup>

$$\log \gamma_i = 0,51 \cdot z_i^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad (16)$$

$\gamma_i$ : Aktivitätskoeffizient der i.ten Spezies

$z_i$ : Ladung der i.ten Spezies

$I$ : Ionenstärke

### 2.4.3. Die Gleichgewichtsanalyse

#### 2.4.3.1. Beziehung zwischen Gleichgewichtsmodell und experimentellen Daten

Die Aufklärung von Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen entspricht der Ermittlung des Gleichgewichtsmodells für ein Multikomponentensystem, das Rezeptor und Substrat als Komponenten enthält. Diese Analyse besteht in dem Schluss von einer Menge experimenteller Daten, die von der Speziesverteilung im Rezeptor-Substrat-System abhängen, auf ein Gleichgewichtsmodell, mit dem sämtliche dieser Daten erklärt werden können. Die dieser sogenannten Gleichgewichtsanalyse zu Grunde liegende Methodik muss dabei der Tatsache Rechnung tragen, dass zwischen der Gesamtheit der experimentellen Daten und dem daraus zu erschließenden Gleichgewichtsmodell keine eindeutige Beziehung besteht. Einem bekannten Gleichgewichtsmodell kann zwar eindeutig ein Satz zu erwartender Messwerte zugeordnet werden, allerdings kann umgekehrt einem Satz experimenteller Daten nicht eindeutig ein bestimmtes Modell zugeordnet werden. Die Nichteindeutigkeit der Beziehung zwischen den experimentellen Daten und dem Gleichgewichtsmodell erfordert daher, bei der Gleichgewichtsanalyse von plausiblen Annahmen über das Gleichgewichtsmodell auszugehen und deren Gültigkeit an Hand experimenteller Daten zu überprüfen. Letzteres ist durch die Eindeutigkeit der Beziehung zwischen Modell und experimentellen Daten stets möglich. Durch die Überprüfung der Vereinbarkeit aller für möglich erachteten Gleichgewichtsmodelle mit einer möglichst großen Menge experimenteller Daten kann die Zahl der tatsächlich in Frage kommenden Modelle im günstigsten Falle bis zur Eindeutigkeit eingeschränkt werden.

Die Gleichgewichtsanalyse beruht also wesentlich auf der Modellierung experimenteller Ergebnisse auf Grundlage hypothetischer Gleichgewichtsmodelle. Diese Modellierung experimenteller Daten auf Grundlage des Gleichgewichtsmodells erfordert dabei neben der Berechnung der Spezieskonzentrationen auch die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen den experimentell ermittelbaren Messwerten und den Spezieskonzentrationen. Auf Grund der Form des Zusammenhangs zwischen den Spezieskonzentrationen und dem Messwert lassen sich die quantitativen Messmethoden in drei Kategorien einteilen:<sup>[109]</sup>

- (1) diejenigen Methoden, deren Messwerte sich aus der Konzentration nur einer einzigen Spezies ergeben,
- (2) Methoden, deren Messwerte sich aus Linearkombinationen verschiedener Spezieskonzentrationen ergeben,
- (3) und solchen, deren Messwerte allein von der Teilchenzahl bzw. der Summe sämtlicher Spezieskonzentrationen abhängen.

In Tabelle 7 sind die wichtigsten für die Gleichgewichtsanalyse relevanten quantitativen Messmethoden aufgeführt und den einzelnen Kategorien zugeordnet.

Tab. 7: Wichtigste Messmethoden zur Gleichgewichtsanalyse

Methoden	Messwert=f (Spezieskonzentration, Methodenspezifische Parameter) <sup>a,b,c,d</sup>	Kategorie
Potentiometrie	$EMF = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln(\gamma_i c_i)$	1
NMR (Integrale)	$I_k = \sum_{i=1}^n f_{i,k} \cdot c_i$	2
NMR (chemische Verschiebung)	$\delta_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} \delta_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^{n_k} c_i}$	2
Kalorimetrie (ITC)	$Q = \sum_{i=1}^n \Delta h_i \cdot c_i$	2
Spectrophotometrie (UV-Vis, IR, Raman etc.)	$A_\lambda = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} c_i$	2
Leitfähigkeit	$\Lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i c_i$	2
kolligative Eigenschaften (Osmometrie etc.)	$\kappa = \kappa_0 + K_{koll.} \cdot \sum_{i=1}^n c_i$	3

a) F: Faraday-Konstante  
b) z, E<sub>0</sub>, δ<sub>i</sub>, Δh<sub>i</sub>, ε<sub>λ</sub>, λ<sub>i</sub>, κ<sub>i</sub>, K<sub>koll.</sub>: Messmethodenspezifische Parameter  
c) c<sub>i</sub>: Konzentration der i.ten Spezies  
d) f<sub>i,k</sub>: stöchiometrischer Koeffizient der zum k.ten Signal beitragenden Komponente in der i.ten Spezies

Wie die in Tabelle 7 aufgeführten funktionellen Zusammenhänge zwischen der Konzentrationsverteilung der Spezies und den Messwerten der einzelnen Methoden zeigen, ist für die Modellierung von Messwerten nicht nur ein Gleichgewichtsmodell vorzusetzen, sondern ebenso sind Annahmen zu treffen über speziespezifische Parameter wie z.B. die spezifische Leitfähigkeit bei konduktometrischen Daten oder die Bildungsenthalpie bei kalorimetrischen Messungen. Mit der Gleichgewichtsanalyse geht somit immer auch die Ermittlung der messmethodenrelevanten speziespezifischen Parameter einher.

### 2.4.3.2. Bestimmung der Modellparameter

Ausgangspunkt einer Gleichgewichtsanalyse zur Aufklärung der Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen sind also stets einige plausible Annahmen zu der stöchiometrischen Zusammensetzung und zu den Stabilitätskonstanten denkbarer Spezies. Unter Hinzunahme weiterer Annahmen zu den messmethodenrelevanten Parametern lassen sich dann experimentelle Ergebnisse voraussagen und mit tatsächlich gemessenen Daten vergleichen. Für diese Modellentwürfe lassen sich dann mit Parameteroptimierungsalgorithmen Parametersätze ermitteln, für die sich die beste Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellem Datensatz ergibt. Diese Art der Bestimmung zielt dabei auf die Ermittlung desjenigen Parametersatzes, für den sich die experimentellen Daten mit der höchsten Wahrscheinlichkeit aus dem Modell ergeben. Nimmt man unter anderem an, dass den Messwerten im experimentellen Datensatz nur zufällige Fehler anhaften, so ist diese höchste Wahrscheinlichkeit für denjenigen Parametersatz gegeben, für den das Modell die geringste Summe der Fehlerquadrate (ssq) aufweist (Formel 17).<sup>[107]</sup>

$$ssq = \sum_{p=1}^q (\lambda_{p,Modell} - \lambda_{p,Experiment})^2 \quad (17)$$

- q: Anzahl der Messwerte
- $\lambda_{p,Modell}$ : sich aus dem Gleichgewichtsmodell ergebender Wert der p.ten Messung
- $\lambda_{p,Experiment}$ : Messwert der Messung p

Einen Überblick über die wichtigsten Computerprogramme, die zum Zwecke der Gleichgewichtsanalyse mit Hilfe von Parameteroptimierungsalgorithmen entwickelt wurden, geben INGRI *et al.*<sup>[109]</sup> In dieser Arbeit wird das Tabellenkalkulationsprogramm MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup> eingesetzt.

### 2.4.3.3. Modellannahmekriterien

Aus den Voraussetzungen, die für diese Art der Parameterbestimmung gemacht werden, ergeben sich einige einfache Kriterien, mit denen leicht abzuschätzen ist, ob ein ermitteltes Modell annehmbar ist oder nicht<sup>[111]</sup>:

- (1) Für die Summe der Fehlerquadrate (ssq) sollte gelten, dass ihr Quotient mit der Differenz aus der Anzahl der Messwerte N und der Anzahl der zu bestimmenden Parameter P nicht größer als das Dreifache des durchschnittlichen experimentellen Fehlers  $\Delta$  ist.

$$\frac{ssq}{N-P} \leq 3 \cdot \Delta \quad (18)$$

- (2) Die Standardabweichung jedes bestimmten Parameters sollte nicht mehr als 40% des Parameterwertes selbst betragen.

$$\Delta\sigma \leq 0,4 \cdot \sigma \quad (19)$$

- (3) Die Häufigkeitsverteilung der experimentellen Fehler sollte annähernd einer Normalverteilung entsprechen.

Auch bei Berücksichtigung dieser statistischen Kriterien kommt jedoch der chemischen Plausibilität des Modells und seiner Parameter die größte Bedeutung im Hinblick auf die Bewertung seiner Güte zu. Um sich ein Bild von der Gültigkeit eines Gleichgewichtsmodells zu machen, können auch nicht-quantitative Messmethoden zur Gleichgewichtsanalyse herangezogen werden. So können beispielsweise massenspektrometrische Untersuchungen direkte Hinweise auf die Existenz bestimmter komplexer Spezies geben. Zusätzlich können mit quantenmechanischen Berechnungen der Struktur und der Energie postulierter Spezies unabhängige Aussagen über die Plausibilität eines Gleichgewichtsmodells gemacht werden. Eine große Bedeutung kommt in der Gleichgewichtsanalyse auch der röntgenkristallographischen Strukturaufklärung komplexer Verbindungen aus Komponenten des zu untersuchenden Rezeptor-Substrat-Systems zu. Wenn diese auch keine direkte Aussage über die Existenz und Struktur der in Lösung vorliegenden Komplexe

erlauben, so geben sie doch wertvolle Hinweise auf die generellen strukturellen Eigenschaften der Komplexe in dem untersuchten Rezeptor-Substrat-System.

#### **2.4.3.4. Separation in einfachere Subsysteme**

In vielen Fällen besteht ein Rezeptor-Substrat-System aus mehr als zwei Komponenten. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn der Rezeptor oder das Substrat einer Protolysereaktion unterliegen oder es sich bei dem Rezeptor um einen organischen Metallkomplex handelt. Bei der Analyse der Wechselwirkungen in solchen Systemen ist es vorteilhaft, die einzelnen binären Subsysteme einer separaten Analyse zu unterziehen, bevor die Systeme höherer Komplexität untersucht werden. So kann die Entwicklung des vollständigen Gleichgewichtsmodells in mehrere Gleichgewichtsanalysen geringerer Komplexität aufgeteilt werden. Handelt es sich bei einem Rezeptor beispielsweise um eine mehrbasige Säure, so lassen sich die Protolysegleichgewichte des Rezeptors in einer separaten Säure-Base-Titration ermitteln. Das so erhaltene Gleichgewichtsmodell des Säure-Base-Subsystems des Rezeptors kann dann bei der Modellentwicklung für ein ternäres System unter Hinzunahme eines Substrats als bekannt vorausgesetzt werden. Die Analyse des ternären Systems beschränkt sich dann auf die Erweiterung des binären Subsystems um die zusätzlichen Komplexe aus Protonen, Rezeptor und Substrat.

#### **2.4.3.5. Gleichgewichtsanalyse mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup>**

Zum Zwecke der Gleichgewichtsanalyse kann das Tabellenkalkulationsprogramm MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup> eingesetzt werden. Mit der von DEL PIERO *et al.*<sup>[112]</sup> entwickelten Bibliothek EST (**Excel Speciation Tool**) stehen komfortable VBA-Routinen (**VISUAL BASIC FOR APPLICATIONS**) für die Lösung der Massenbilanzgleichungen auch sehr komplexer Multikomponentensysteme zur Verfügung. In Kombination mit dem EXCEL<sup>®</sup> Add-in SOLVER für auf dem LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus<sup>[113,114]</sup> basierende nicht-lineare Parameteroptimierung sind mit MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup> sämtliche im Rahmen einer Gleichgewichtsanalyse auftretende Datenverarbeitungsaufgaben mit geringem Programmieraufwand lösbar.<sup>[115,116]</sup>



Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Gleichgewichtsanalysen wird gemäß der im Folgenden beschriebenen allgemeinen Methode vorgegangen: Ausgehend von Schätzwerten für die in einem hypothetischen Gleichgewichtsmodell zu ermittelnden Stabilitätskonstanten werden durch Lösung der Massenbilanzgleichung mit Hilfe des EST die aus dem Gleichgewichtsmodell theoretisch hervorgehenden Messwerte an den einzelnen der Analyse zu Grunde liegenden Messpunkten berechnet. Anschließend wird die Summe der Fehlerquadrate zwischen diesen theoretischen Messwerten und den experimentellen Werten ermittelt. Mit Hilfe des SOLVER Add-ins wird nun in einem iterativen Prozess gemäß dem LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus derjenige Satz an Werten für die zu bestimmenden Parameter ermittelt, für den dieser Wert minimal ist.

Für jeden Iterationsschritt des LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus sind dabei die Massenbilanzgleichungen für sämtliche der Analyse zu Grunde liegenden Messpunkte zu lösen. Da sich in Gegenwart ionischer Spezies mit der Zusammensetzung der Lösung auch die Ionenstärke im thermodynamischen Gleichgewicht ändert, muss in einem solchen Falle die Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten des Gleichgewichtsmodells von der Ionenstärke berücksichtigt werden. Dies kann gemäß der DAVIES-Gleichung (Formel 16) nach der Formel 20 geschehen.<sup>[109]</sup>

$$\beta_i = \beta_{i_{ref.}} + 0,51 \cdot \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \frac{\sqrt{I_{ref.}}}{1 + \sqrt{I_{ref.}}} \right] \cdot \sum_{i=1}^m z_i^2 - 0,51 \cdot [I - I_{ref.}] \cdot 0,3 \cdot \sum_{i=1}^m z_i^2 \quad (20)$$

$\beta_i$ :  $\beta$  bei Ionenstärke I

$\beta_{i_{ref.}}$ :  $\beta$  bei Referenzionenstärke  $I_{ref.}$

$\sum_{i=1}^m z_i^2$ : Ladungsbilanz der Bildungsreaktion aus den Komponenten

Auf Grund der gegenseitigen Abhängigkeit von Ionenstärke und Stabilitätskonstanten muss die Berechnung der Ionenstärke (Formel 21) an einem Titrationspunkt in iterativer Weise bis zur Erfüllung eines Konvergenzkriteriums erfolgen: Unter Voraussetzung eines Schätzwertes für die Gleichgewichtionenstärke des zu berechnenden Messpunktes wird die Gleichgewichtszusammensetzung für diesen Punkt durch Lösung des Massenbilanzgleichungssystems (MBE-System) berechnet. Auf Grundlage dieser Zusammensetzung wird dann ein neuer Wert für die Ionen-

stärke ermittelt und nach entsprechender Korrektur der Stabilitätskonstanten erneut das MBE-System gelöst. Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis die Differenz zwischen der vorausgesetzten Ionenstärke und der auf Grundlage der Lösung des MBE-Systems berechneten Ionenstärke einen bestimmten Wert unterschreitet.

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i \quad (21)$$

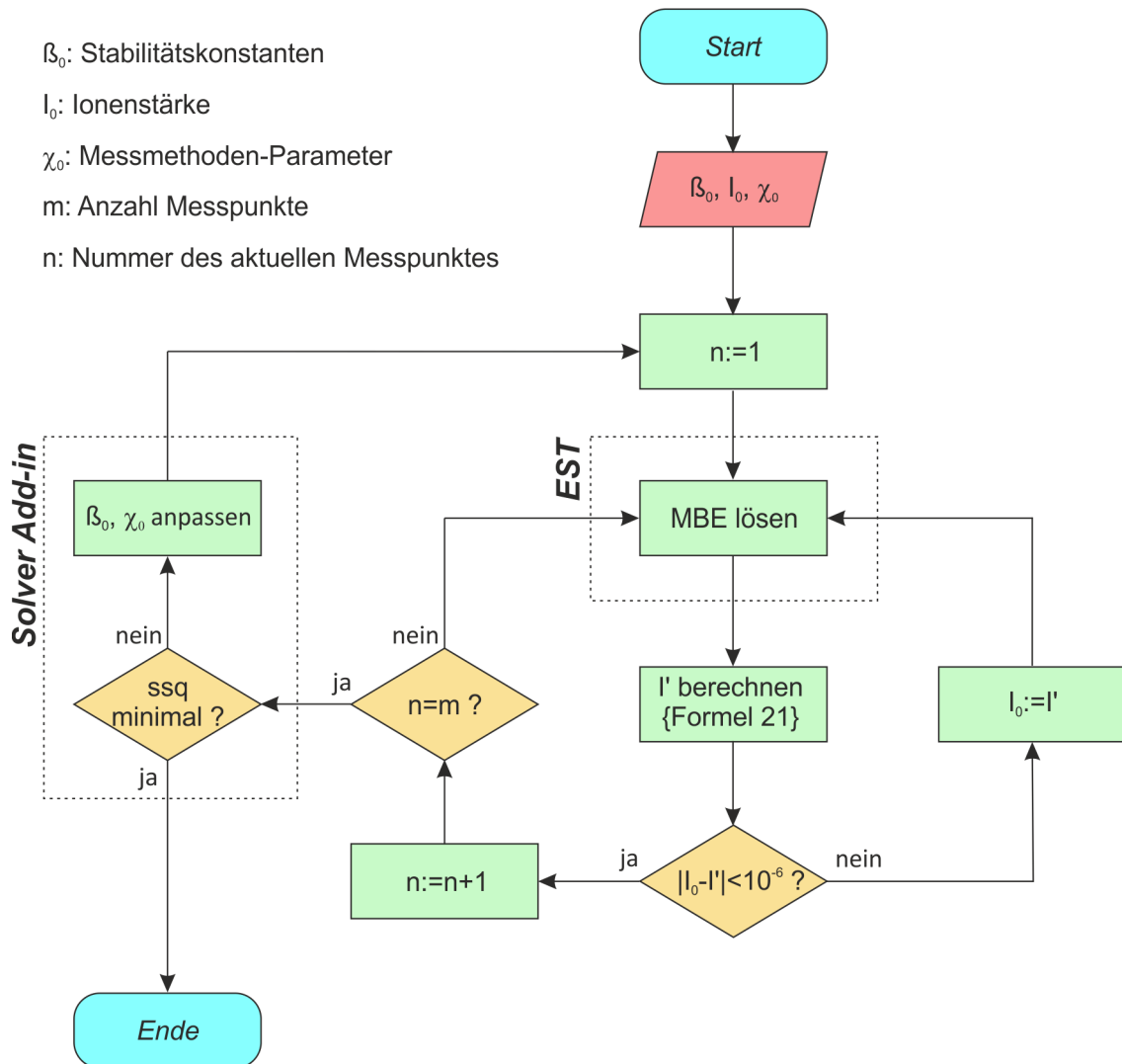
I: Ionenstärke

n: Anzahl Spezies

$z_i$ : Ladung der i.ten Spezies

$c_i$ : Konzentration der i.ten Spezies

In Abbildung 19 ist ein Ablaufdiagramm für die Parameteroptimierung unter Berücksichtigung der Ionenstärke gegeben:



**Abb. 19:** Ablaufplan der Methode zur Gleichgewichtsanalyse mit MICROSOFT-EXCEL®.

Unter der Annahme, dass allein den Messwerten der der Gleichgewichtsanalyse zu Grunde liegenden Messmethode ein Fehler anhaftet und diese Messfehler zudem normalverteilt sind, kann die Genauigkeit der mit dieser Methode ermittelten Parameter mit der Formel 22 abgeschätzt werden. Dabei steht  $N$  für die Anzahl der Messpunkte,  $ssq$  für die Summe der Fehlerquadrate und  $P$  für die Anzahl der optimierten Parameter.<sup>[116]</sup>

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{m_i^{-1} \cdot ssq}{N - P}} \quad (22)$$

Der Parameter  $m_{ii}^{-1}$  steht in dieser Formel für das i. Diagonalelement der Inversen der Matrix, deren Elemente sich gemäß folgender Formel ergeben:

$$m_{ij} = \sum_{n=1}^N \frac{\partial \lambda_n}{\partial a_i} \frac{\partial \lambda_n}{\partial a_j} \quad (23)$$

N: Anzahl der Messwerte

$\lambda_n$ : modellierter Messwert am n.ten Messpunkt

$a_i$ : i.ter Parameter

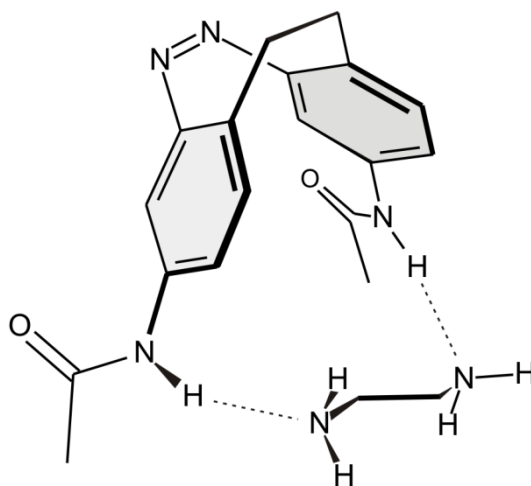
Für die Berechnung der partiellen Differentiale in Formel 23 genügt es in der Regel, den angenäherten Differentialquotienten zu berechnen und dabei den Parameter  $\delta = 10^{-6}$  zu setzen.<sup>[116]</sup>

$$\frac{\partial \lambda_n}{\partial a_i} = \lim_{\Delta a_i \rightarrow 0} \frac{\Delta \lambda_n}{\Delta a_i} \approx \frac{\lambda_n(a_i(1+\delta), a_{j \neq i}) - \lambda_n(a_i, a_{j \neq i})}{a_i(1+\delta) - a_i} \quad (24)$$

## 2.5. Beispiel für die Anwendung des 3,3'-Diacetamidodiazocins als molekulare Pinzette

### 2.5.1. Lichtgesteuerte Bindung von Ethylendiamin

Die Eigenschaft des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**) als molekulare Pinzette zeigt sich an der mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT B3LYP/6-31+G\*\*) berechneten Struktur des Komplexes von Ethylendiamin (EDA, **63**) mit dem *cis*-Isomer des Diacetamidodiazocins **183**. Wie die beiden Spitzen einer Pinzette greifen die Acetamidprotonen als Wasserstoffbrückendonoren je eines der beiden Aminostickstoffatome des Ethylendiamins (Abbildung 20).



**Abb. 20:** Auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT-B3LYP/6-31G\*\*) berechnete Struktur des Komplexes aus Ethylendiamin (**63**) und *cis*-3,3'-Diacetamidodiazocin (*cis*-**183**).

Diese kooperative Bindung des Ethylendiamins durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen ist nur in der *cis*-Konformation des Diazocins möglich, sodass das Ethylendiamin durch das *cis*-Isomer stärker gebunden werden sollte als durch das *trans*-Isomer. Um für diesen Effekt experimentelle Belege zu finden, wurde eine  $^1\text{H}$ -NMR-Titration von 3,3'-Diacetamidodiazocin (**183**) mit Ethylendiamin durchgeführt. Dabei führte die Zugabe des Ethylendiamins in Folge der Komplexbildung zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der Amidprotonen des Diacetamidodiazocins. Durch diesen Effekt wird offenbar, dass der Austausch des Ethylendiamins mit den

beiden Isomeren des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**) schnell ist im Vergleich zur  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala. Deshalb ergibt sich jeweils ein koaleszentes Signal für die Amidprotonen der in einem Komplex mit Ethylendiamin gebundenen Isomere und für die Amidprotonen der unkomplexierten Isomere des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**). Die chemische Verschiebung für die Amidprotonen berechnet sich also aus den Konzentrationen der im System auftretenden Spezies für das *cis*-Isomer gemäß der Gleichung 25 und für das *trans*-Isomer gemäß der Gleichung 26.

$$\delta_{cis}^{gem.} = \frac{\delta_{cis} \cdot [cis - \mathbf{183}] + \delta_{(cis-183)(EDA)} \cdot [(cis - \mathbf{183})(EDA)]}{[cis - \mathbf{183}]_{total}} \quad (25)$$

$$\delta_{trans}^{gem.} = \frac{\delta_{trans} \cdot [trans - \mathbf{183}] + \delta_{(trans-183)(EDA)} \cdot [(trans - \mathbf{183})(EDA)]}{[trans - \mathbf{183}]_{total}} \quad (26)$$

$\delta_{cis}^{gem.}$  : gemessene chem. Verschiebung der Acetamid-Protonen des *cis*-**183**

$\delta_{trans}^{gem.}$  : gemessene chem. Verschiebung der Acetamid-Protonen des *trans*-**183**

$\delta_{cis}$  : chem. Verschiebung des ungebundenen *cis*-**183**

$\delta_{trans}$  : chem. Verschiebung des ungebundenen *trans*-**183**

$\delta_{(cis-183)(EDA)}$  : chem. Verschiebung des Komplexes aus *cis*-**183** und Ethylendiamin (**63**)

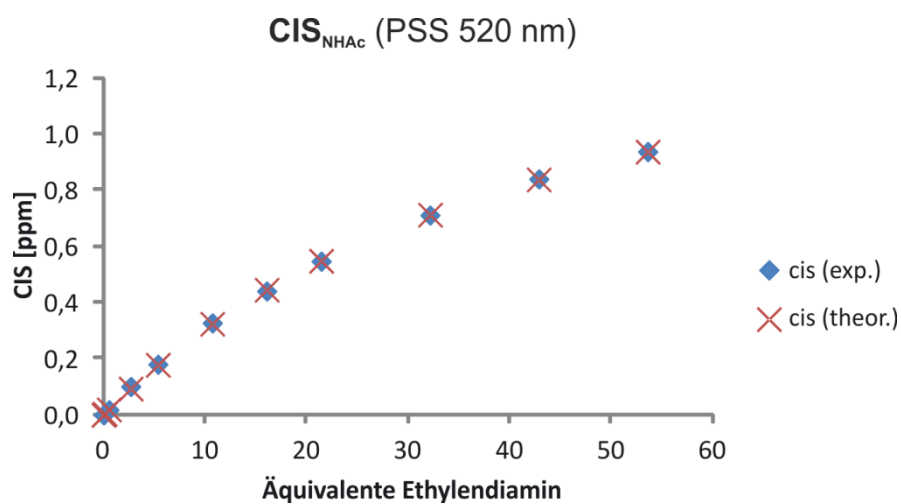
$\delta_{(trans-183)(EDA)}$  : chem. Verschiebung des Komplexes aus *trans*-**183** und Ethylendiamin (**63**)

Die im Verlaufe einer Titration einer 15,7 mM Lösung von 3,3'-Diacetamidodiazocin (**183**) in Acetonitril mit Ethylendiamin (**63**) beobachteten chemisch induzierten Shifts (CIS) der Amidprotonen in den photostationären Zuständen der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 405 nm bzw. 520 nm dienten als Datengrundlage für eine Gleichgewichtsanalyse mit der in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Methode mit MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup>. Im Verlaufe dieser Analyse konnten keine Hinweise auf die Bildung anderer als der 1:1-Komplexe des *cis*- bzw. *trans*-Isomers des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**) gefunden werden. Das ermittelte Gleichgewichtsmodell ist in Tabelle 8 angegeben.

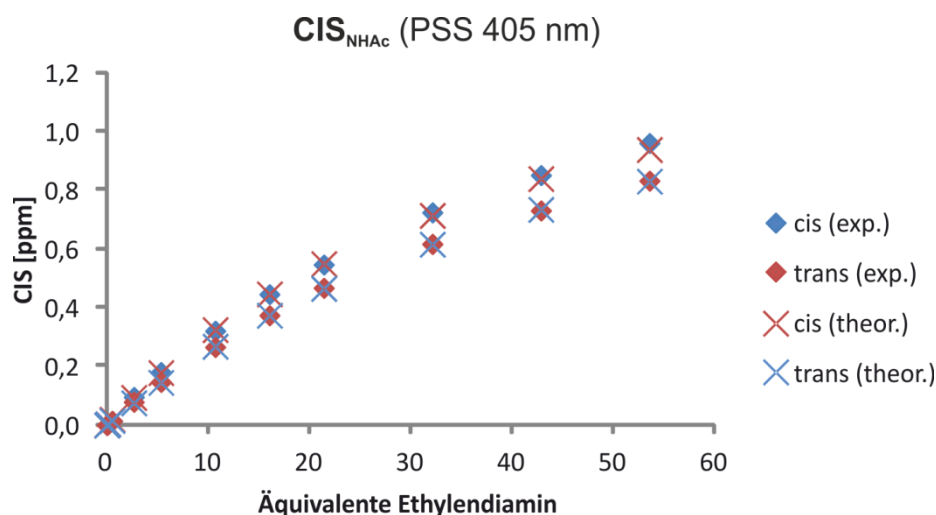
**Tab. 8:** Gleichgewichtsmodell für das System aus Ethylendiamin (EDA, **63**) und den beiden Photoisomeren des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**)

Spezies	$\beta$ [ $M^{-1}$ ]	$\delta_{NHAc}$ [ppm]
[[ <i>cis</i> - <b>183</b> ](EDA)]	0,88 ( $\pm 0,03$ )	11,24 ( $\pm 0,09$ )
[[ <i>trans</i> - <b>183</b> ](EDA)]	0,61 ( $\pm 0,05$ )	11,91 ( $\pm 0,22$ )

In den Abbildungen 21 und 22 ist ein Vergleich zwischen den gemessenen und den sich aus dem Gleichgewichtsmodell ergebenden CISs der Amidprotonen wiedergegeben.



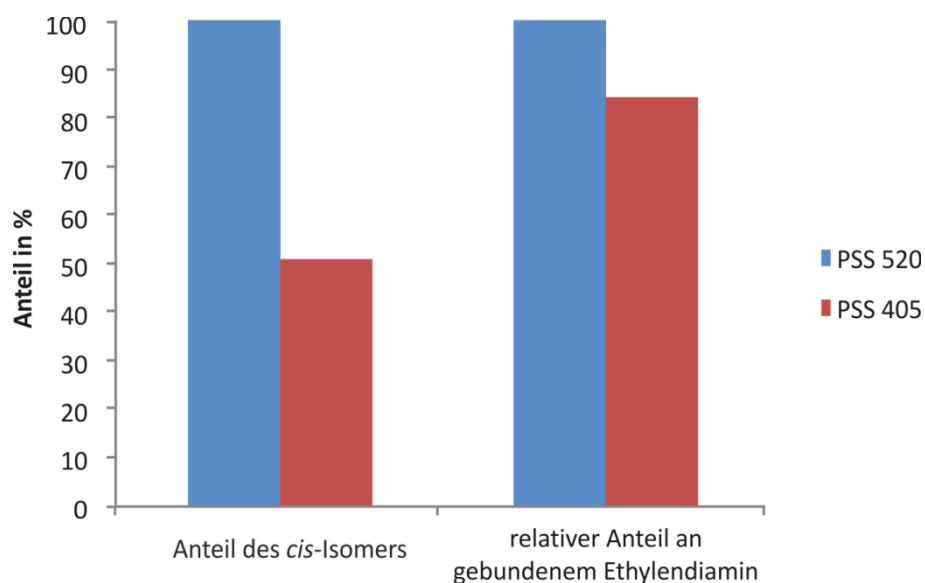
**Abb. 21:**  $^1H$ -NMR-CIS<sub>NHAc</sub>-Bindungsisotherme für das *cis*-**183** im photostationären Zustand bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge 520 nm. Die Konzentration an 3,3'-Diacetamidodiazocin (**183**) geht im Verlaufe der Titration von 15,7 mM auf 9,9 mM zurück.



**Abb. 22:**  $^1\text{H-NMR-CIS}_{\text{NHAc}}$ -Bindungsisothermen für *cis*-**183** und *trans*-**183** im photostationären Zustand bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge 405 nm. Die Konzentration an 3,3'-Diacetamidodiazocin (**183**) geht im Verlaufe der Titration von 15,7 mM auf 9,9 mM zurück.

Die Assoziationskonstanten zwischen Ethylendiamin und den Isomeren des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**) sind sehr klein. Eine stärkere auf der Bildung von Wasserstoffbrücken beruhende Bindung ist jedoch in Acetonitril, das aus Löslichkeitsgründen als Lösungsmittel verwendet wurde, nicht zu erwarten. In der größeren Assoziationskonstante für die Bindung des Ethylendiamins an das *cis*-Isomer tritt die pinzettenartige Wirkung des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**) zu Tage. So ergibt sich aus dem Gleichgewichtsmodell, dass zum Beispiel in einer 37,6 mM Ethylendiaminlösung in Gegenwart von 14,1 mM 3,3'-Diacetamidodiazocin (**183**) im photostationären Zustand bei der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 520 nm, in dem das 3,3'-Diacetamidodiazocin (**183**) zu 100% in Form des *cis*-Isomers vorliegt, etwa 18% mehr Ethylendiamin an das 3,3'-Diacetamidodiazocin gebunden ist als im photostationären Zustand der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 405 nm, in dem der Anteil des *cis*-Isomers nur noch 51% beträgt. Die im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegende Konzentration von an die „Pinzette“ gebundenem Ethylendiamin kann also durch Licht reversibel um ungefähr 18% erhöht bzw. gut 15% gesenkt werden (Abbildung 23).





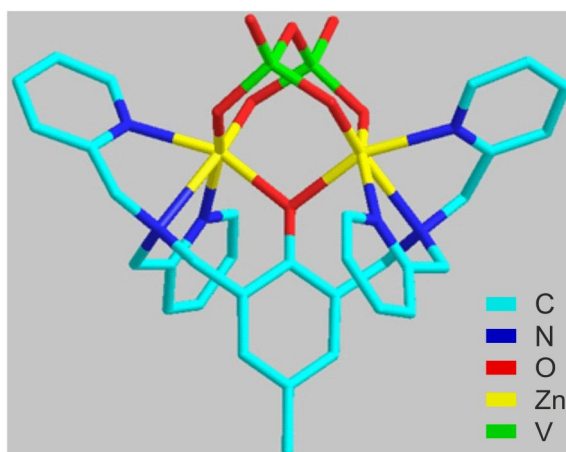
**Abb. 23:** Effekt der aufeinanderfolgenden Belichtung einer Probe mit 14,1 mM 3,3'-Diacetamidodiazocin (**183**) und 37,6 mM Ethylendiamin in Acetonitril mit Licht der Wellenlänge 520 nm und 405 nm. Der Anteil des *cis*-Isomers des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**) geht um gut 50% zurück, wodurch etwa 15% weniger Ethylendiamin im Rezeptor gebunden wird.

## 2.6. Analyse des Systems aus phenoxoverbrücktem Rezeptor und Vanadiumoxoanionen

Aus der Literatur ist bekannt, dass der phenoxoverbrückte Rezeptor **5** Diphosphat wesentlich besser bindet als Monophosphat. Auf Grund der Analogie in Form, Größe und Ladungsverteilung zwischen den Phosphaten und Vanadaten sollte daher auch Divanadat besser gebunden werden als Monovanadat. Da die Vanadatkondensation bei Raumtemperatur in wässriger Lösung keiner kinetischen Hemmung unterliegt, müsste daher durch die Zugabe des Rezeptors zu einer wässrigen Vanadatlösung die Kondensation von Monovanadat zu Divanadat induziert werden, das in einem Komplex mit dem Rezeptor gebunden vorliegt (Formel 27).



Um zu prüfen, ob die Analogie von Größe und Form zwischen den Vanadaten und Phosphaten auch im Falle der entsprechenden Rezeptor-Substrat-Komplexe erhalten bleibt, wurde die Struktur des Divanadat-Komplexes mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP/6-31 G\*\*) berechnet (Abbildung 24).



**Abb. 24:** Die auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie berechnete Struktur des Divanadatkomplexes des Rezeptors **5**. Das Divanadatanion bindet in einer side-on-artigen Weise an die beiden Zink(II)-Zentren.

Es zeigt sich an diesen Rechnungen, dass das Divanadat ein ebenso passgenauer Gast für den phenoxoverbrückten Rezeptor **5** ist wie das Diphosphat. Im Komplex bindet es auf dieselbe side-on-artige Weise an die beiden Zink(II)-Zentren wie das Diphosphat und weist dabei fast identische Bindungslängen und Bindungswinkel auf.

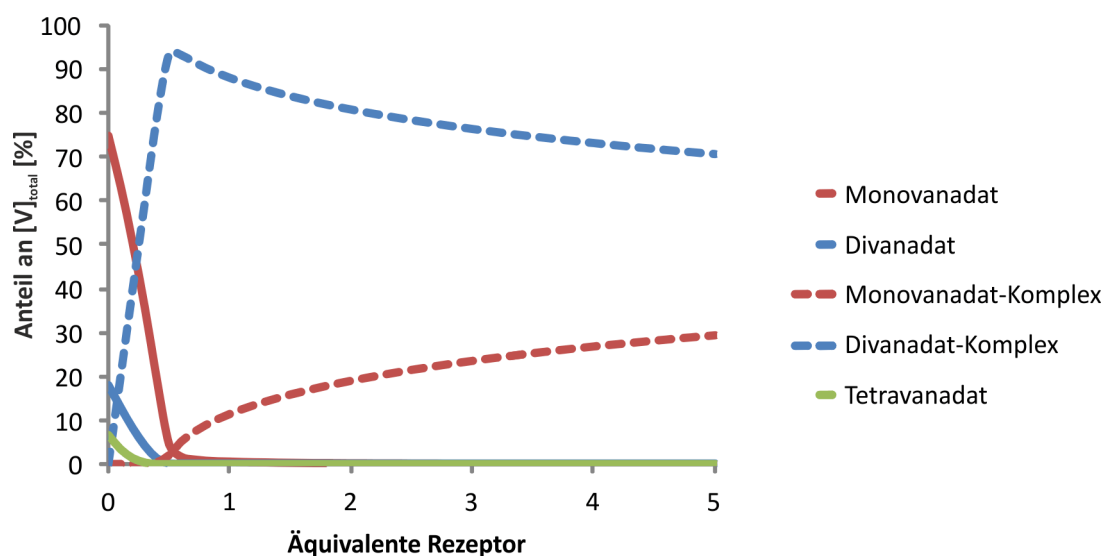
Um das Ausmaß dieser rezeptorinduzierten Vanadatcondensation abschätzen zu können, soll die Speziesverteilung in einem Vanadat-Rezeptor-System berechnet werden unter der Annahme, dass die Vanadate mit denselben Assoziationskonstanten gebunden werden wie ihre analogen Phosphate.

Für diese Abschätzung können die schon aus der Literatur bekannten Gleichgewichtsmodelle für das wässrige Vanadat-Protonen-System<sup>[44,45,52]</sup> und das Rezeptor-Protonen-System in einem Wasser-DMSO-Gemisch<sup>[117]</sup> herangezogen werden. Für das Rezeptor-Vanadat-System kann allerdings nur auf Rezeptor-Phosphat-Assoziationskonstanten zurückgegriffen werden, die nicht pH-unabhängig sind und daher nur eine Art durchschnittlicher Assoziationskonstante für die verschiedenen Protonenstufen der beteiligten Bindungspartner darstellen:

$$K_{V_1}' = \frac{[5(\text{VO}_4)] + [5(\text{HVO}_4)^+] + [5(\text{H}_2\text{VO}_4)^{2+}]}{([\text{VO}_4^{3-}] + [\text{HVO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{VO}_4^-]) \cdot ([5^{3+}] + [5(\text{OH})^{2+}])} \quad (28)$$

$$K_{V_2}' = \frac{[\mathbf{5}(V_2O_7)]^-}{([\text{V}_2\text{O}_7^{4-}] + [\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}] + [\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}]) \cdot ([\mathbf{5}^{3+}] + [\mathbf{5}(\text{OH})^{2+}])} \quad (29)$$

Wegen dieser Einschränkung sind nicht die Konzentrationen der einzelnen Protolysenstufen der Rezeptor-Vanadat-Komplexe berechenbar, sondern lediglich die Summe aus allen Protolysenstufen. Zusätzlich ist auf Grundlage dieser Konstanten nur die Berechnung der Gleichgewichtslage bei dem pH-Wert möglich, für den die nicht-pH-unabhängigen Assoziationskonstanten gelten. Den Einfluss eines kontinuierlich steigenden Rezeptoranteils für  $K_{V_1}'=10^5 \text{ M}^{-1}$  und  $K_{V_2}'=10^8 \text{ M}^{-1}$  in einer 0,5 mM Vanadatlösung bei pH 7,5 auf die Verteilung des Vanadiums auf die verschiedenen Aggregate zeigt Abbildung 25.



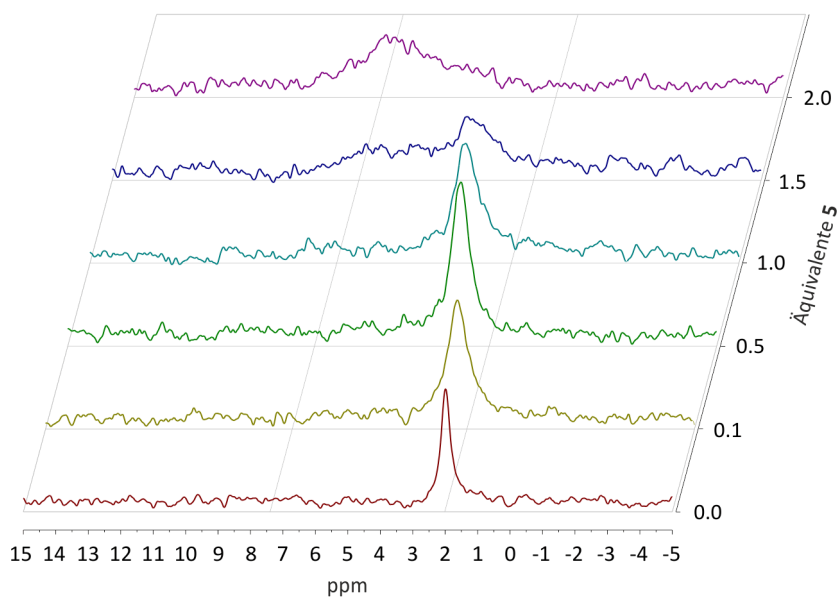
**Abb. 25:** Zu erwartende Verteilung des Vanadiums auf die Mono- und Divanadatkomplexe des Rezeptors **5**, wenn Mono- und Divanadat ähnlich stark gebunden werden wie ihre Phosphatanaloga (0,5 mM [V], pH=7,5, I=0,15).

Eine der Phosphatkomplexierung entsprechende selektive Stabilisierung des Divanadats würde also zu einer fast vollständigen Umsetzung des Monovanadats in Divanadatspezies führen. Erst bei größeren Überschüssen des Rezeptors kommt es auch zu einer bemerkbaren Bildung des 1:1 Komplexes mit Monovanadat.

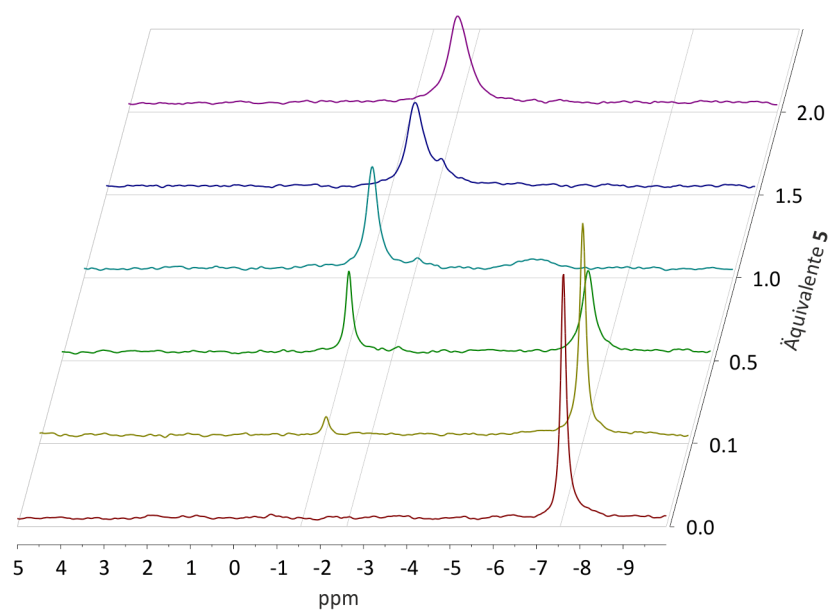
### 2.6.1. $^{31}\text{P}$ -NMR Untersuchungen der Phosphatkomplexierung

Die Wechselwirkung der Vanadate mit dem Rezeptor soll im Wesentlichen mit Hilfe von  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren aufgeklärt werden. Um einen Ansatz für die Interpretation der Spektren zu erhalten, ist es notwendig, von der chemischen Verschiebung der Signale auf die chemische Umgebung der signalgebenden Kerne schließen zu können. Einen Eindruck von dem Einfluss der Komplexierung auf die NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Kerne in den gebundenen Substraten können dabei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen der Rezeptor-Substrat-Komplexe mit Mono- und Diphosphat geben. Da in diesen Systemen die entstehenden Komplexe mit ihren Strukturen aus unabhängigen Messungen und Röntgenkristallstrukturen literaturbekannt sind, ist im Falle der Phosphatkomplexe eine eindeutige Zuordnung der Lagen der NMR-Signale zur chemischen Umgebung der Kerne möglich. Zudem kommt es bei Raumtemperatur zu keinen Kondensations- bzw. Hydrolysereaktionen der Phosphoroxoanionen, sodass die Wechselwirkung der einzelnen Anionen mit dem Rezeptor unabhängig voneinander untersucht werden kann.

Um die auftretenden NMR-Signale zuverlässig den aus der Literatur bekannten Komplexen zuordnen zu können, wurden bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Titration die Bedingungen der unabhängigen Titrations aus der Literatur möglichst genau übernommen. Um jedoch die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in vertretbaren Messzeiten zu ermöglichen, wurde bei höheren Phosphatkonzentrationen gemessen als bei den UV-Vis- und fluoreszenzspektroskopischen Messungen,<sup>[34,53]</sup> mit denen die literaturbekannten Stabilitätskonstanten der Komplexe bestimmt wurden. In den Abbildungen 26 und 27 sind einige Spektren der Messreihen mit Monophosphat und Diphosphat dargestellt. Die Proben enthielten jeweils 5 mM des betreffenden Phosphates ( $\text{K}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) in einer 100 mM wässrigen HEPES-Pufferlösung (pH  $\sim$  7,5). Jede Messreihe bestand aus 21 Proben mit unterschiedlicher Rezeptorkonzentration, die von Probe zu Probe in Schritten von 0,5 mM von 0 bis auf 10 mM erhöht wurde (siehe Experimenteller Teil, Kap. 4.9).



**Abb. 26:** Einige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Messreihe mit 5 mM  $\text{K}_3\text{PO}_4$  in 100 mM HEPES-Pufferlösung. Die Wechselwirkung mit dem Rezeptor **5** führt zu einem Tieffeld-CIS. In Gegenwart eines Rezeptorüberschusses kommt es zur Bildung eines breiten Signales bei etwa 7,5 ppm.



**Abb. 27:** Einige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Messreihe mit 5 mM  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in 100 mM HEPES-Pufferlösung. Schon bei geringen Rezeptoranteilen tritt das Signal des Pyrophosphatkomplexes auf. Die Komplexbildung führt zu einem Tieffeld-CIS um 8,6 ppm. Bei einem Überschuss an Rezeptor kommt es zu einem Hochfeld-CIS dieses Signals. Letzteres deutet darauf hin, dass es zur Bildung höherer Aggregate kommt.

In der Messreihe mit Monophosphat kam es auf Grund der hohen Konzentrationen mit zunehmendem Rezeptoranteil zur Bildung eines Niederschlages, dessen Zusammensetzung nicht bestimmt wurde. Dennoch ist in den Spektren zu erkennen, dass bei Zugabe eines Überschusses an Rezeptor **5** das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des ungebundenen Monophosphats verschwindet und ein neues tieffeldverschobenens Signal auftritt. Dies deutet darauf hin, dass die Komplexierung des Monophosphats an die Zink(II)-Zentren des Rezeptors **5** zu einem chemisch induziertem Tieffeldshift (Tieffeld-Chemical-Induced-Shift, Tieffeld-CIS) führt.

In der Messreihe mit Diphosphat tritt bei einem Unterschuss des Rezeptors gegenüber dem Diphosphat neben dem Signal des freien Diphosphatanions bei -7,6 ppm ein weiteres Signal bei -1,8 ppm auf, dessen Integralanteil sich mit zunehmendem Rezeptoranteil erhöht. Das Signal des freien Diphosphats erfährt neben der Abnahme seines Integralanteils bei höheren Rezeptoranteilen zusätzlich eine Verbreiterung und einen Tieffeld-CIS, bis es bei einem Rezeptorüberschuss vollständig verschwindet. In den Proben mit einem Rezeptorüberschuss entsteht weiterhin ein drittes Signal bei etwa -2,6 ppm. Dieses Signal fällt bei einem Rezeptorüberschuss von über 1,5 Äquivalenten mit dem Signal zusammen, das bei einem Rezeptorunterschuss bei -1,8 ppm liegt, sich aber bei zunehmendem Rezeptorüberschuss unter beträchtlicher Signalverbreiterung zu höherem Feld verschiebt (Abbildung 27).

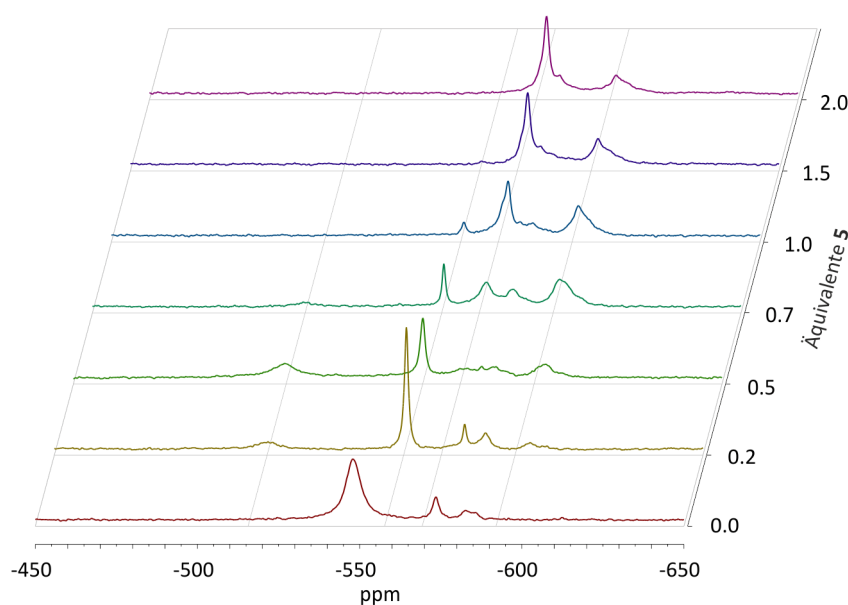
Die in der Literatur beschriebene Bildung eines starken 1:1 Komplexes des Rezeptors **5** mit Diphosphat unter ähnlichen Bedingungen legt nahe, dass das Signal bei -1,8 ppm diesem Komplex zuzuordnen ist. Das Auftreten weiterer Signale sowie die Veränderung der Integrale, der Breite und der Lage sämtlicher Signale mit zunehmendem Rezeptoranteil deutet zudem darauf hin, dass im untersuchten Konzentrationsbereich noch weitere Aggregate zwischen Rezeptor und Diphosphat gebildet werden, über deren Struktur und Stöchiometrie noch keine Erkenntnisse vorliegen. Wie auch beim Monophosphat führt die Koordination des Diphosphats an die Zink(II)-Zentren zu einem Tieffeld-CIS der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale. Dieselbe Beobachtung wurde ebenfalls bei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen an anderen Übergangsmetallkomplexen von Phosphaten gemacht.<sup>[118]</sup> Somit scheint die Koordination des Phosphats an Übergangsmetallzentren im Allgemeinen von einem Tieffeld-CIS begleitet zu sein,

wohingegen die Protonierung der Phosphate bekanntermaßen zu einem Hochfeld-CIS der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale führt.<sup>[119]</sup>

### 2.6.2. $^{51}\text{V}$ -NMR-Untersuchung der Vanadat-Rezeptor-Wechselwirkung in einem DMSO-Wasser-Gemisch

Im Jahre 2005 veröffentlichten WOGGON *et al.*<sup>[26]</sup> erstmalig eine Arbeit über die Untersuchung einer ligandengetriebenen Kondensation von Monovanadat zu Divanadat mit  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie. Um auf die gleiche Weise einen Eindruck von der Wirkungsweise des phenoxoverbrückten Rezeptors **5** auf das Vanadatkondensationsgleichgewicht zu erhalten, wurde die Rezeptor-Vanadat-Wechselwirkung unter denselben Bedingungen untersucht, die in den Experimenten von WOGGON *et al.* mit dem guanidinbasierten Rezeptor **36** vorlagen:

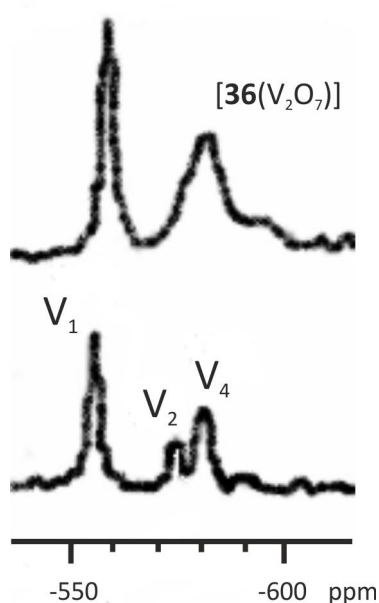
Es wurden die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren einer Reihe von neun Proben einer 0,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in einer Mischung aus drei Teilen DMSO und einem Teil Wasser gemessen, in der die Konzentration des phenoxoverbrückten Rezeptors **5** von Probe zu Probe schrittweise von 0 mM bis auf 2,0 mM erhöht wurde (siehe Experimenteller Teil, Kap. 4.10). Die Abbildung 28 zeigt die  $^{51}\text{V}$ -NMR Spektren der Proben der Messreihe.



**Abb. 28:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren einer Messreihe mit 0,5 mM  $[\text{V}]_t$  in einem DMSO-Wasser-Gemisch (3:1). Im Unterschuss des Rezeptors tritt ein Signal bei -515 ppm auf, das bei zunehmendem Rezeptoranteil von Signalen abgelöst wird, die bei -570 ppm und bei -590 ppm liegen.

Einen Ansatzpunkt für die qualitative Interpretation dieser  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren bietet die von WOGGON *et al.* vorgenommene Zuordnung einiger Signale zu nicht im Komplex gebundenen Vanadaten. Ebenso gibt der Vergleich mit den bekannten Effekten der Komplexbildung auf die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von Phosphaten einen Anhalt für die Interpretation der chemischen Verschiebung der in Folge der Komplexbildung auftretenden  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale.

Die Abbildung 29 zeigt die von WOGGON *et al.* getroffene Signalzuordnung bei der Zugabe des guanidinbasierten Rezeptors **36** zu 0,5 mM  $\text{TBA}_3\text{VO}_4$  in einer Mischung aus drei Teilen DMSO und einem Teil Wasser.



**Abb. 29:** Signalzuordnung von WOGGON im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum einer 0,5 mM  $\text{TBA}_3\text{VO}_4$ -Lösung in DMSO/Wasser (3:1).<sup>[26]</sup>

WOGGON *et al.* ordnen die Signale, die in der rezeptorfreen Lösung auftreten, dem Monovanadat (-552 ppm), dem Divanadat (-572 ppm) und dem Tetravanadat (-582 ppm) zu. Das in Gegenwart des guanidinbasierten Rezeptors **36** auftretende Signal bei etwa -580 ppm ordnet WOGGON auf Grund der Selektivität des Rezeptors zu Diphosphat in Acetonitril einem im Komplex gebundenen Divanadatanion zu. Der anzunehmende Austausch von Wasserstoffbrückenbindungen zum Wasser gegen solche zu den Guanidiniumeinheiten des Rezeptors im Zuge der Komplexbildung



führt demnach zu einem Hochfeld-CIS von etwa 10 ppm in den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signalen des Divanadats.

Dem Beispiel WOGGONS folgend können also die  $^{51}\text{V}$ -NMR Signale der rezeptorfreien Lösung der Messreihe mit dem phenoxoverbrückten Rezeptor **5** dem Monovanadat (-552 ppm), dem Divanadat (-572 ppm) und dem Tetravanadat (-580 ppm) zugeordnet werden. Zusätzlich tritt in Gegenwart des Rezeptors bei einem Rezeptorunterschuss ein Signal bei -512 ppm auf. Dieses Signal könnte aus zwei Gründen als ein Hinweis auf die Bildung des Divanadatkomplexes angesehen werden:

1. weist es analog zu dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Diphosphat-Komplexes einen Tieffeld-CIS auf und
2. erreicht es seinen maximalen Integralanteil bei etwa 0,5 Äquivalenten Rezeptor, was auf ein Rezeptor-Vanadium-Verhältnis von 1:2 in dem betreffenden Komplex hindeutet.

Bei weiterer Zunahme des Rezeptor-Vanadat-Verhältnisses verschwinden die Signale der nicht in Komplexen gebundenen Vanadate vollständig. Statt ihrer treten nun zwei neue Signale auf: eines bei -590 ppm und ein weiteres bei -570 ppm. Das Signal bei -590 ppm erreicht dabei seinen maximalen Integralanteil bei etwa einem Äquivalent Rezeptor, während der Integralanteil des Signals bei -570 ppm mit zunehmendem Rezeptor-Vanadat-Verhältnis stetig zunimmt.

Eine zuverlässige Bestimmung der Komplexstöchiometrien ist jedoch nicht ohne umfangreiche Vorarbeiten möglich, da wichtige Informationen über das Gleichgewichtsmodell fehlen. So sind etwa die Stabilitätskonstanten der Spezies im Vanadium-Protonen-Subsystem nur für wässrige Lösungen bekannt. Auch liegen keine Informationen aus der Literatur über den  $\text{pK}_s$ -Wert des Rezeptors in dem hier vorliegenden Lösungsmittelgemisch vor. Ebenso kann die Protonenkonzentration mit der Glaselektrode erst nach einer Kalibrierung in dem betreffenden Lösungsmittelgemisch ermittelt werden.

Weiterhin bleibt bei dieser Interpretation unklar, wie die beobachteten chemischen Verschiebungen der bei der Komplexbildung auftretenden Signale erklärt werden können. Lediglich das bei einem Rezeptorunterschuss vorliegende Signal bei -512 ppm weist eine Tieffeldverschiebung gegenüber den Signalen der nicht im

Komplex gebunden Spezies auf, die im Einklang mit dem im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachteten Tieffeld-CIS der Phosphate in Folge der Koordination an die Zink(II)-Zentren des Rezeptors ist und der auch für die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale von Vanadaten bei einer Wechselwirkung mit Zink(II)-Kationen beobachtet wurde.<sup>[22]</sup>

Insgesamt legen die Ergebnisse der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe unter den von WOGGON *et. al.* ebenfalls eingehaltenen Bedingungen nahe, dass auch der phenoxoverbrückte Rezeptor **5** die Kondensation von Monovanadat zu komplexgebundenem Divanadat induziert. Jedoch zeigt sich auch, dass mindestens zwei weitere Komplexe des Rezeptors mit Vanadat gebildet werden. Für diese lässt sich auf ein höheres stöchiometrisches Verhältnis von Rezeptor zu Vanadium schließen, allerdings gibt die chemische Verschiebung der Signale keine Anhaltspunkte für eine Aussage über die Struktur dieser Komplexe.

### **2.6.3. Untersuchung der Vanadat-Rezeptor-Wechselwirkung in wässriger Lösung**

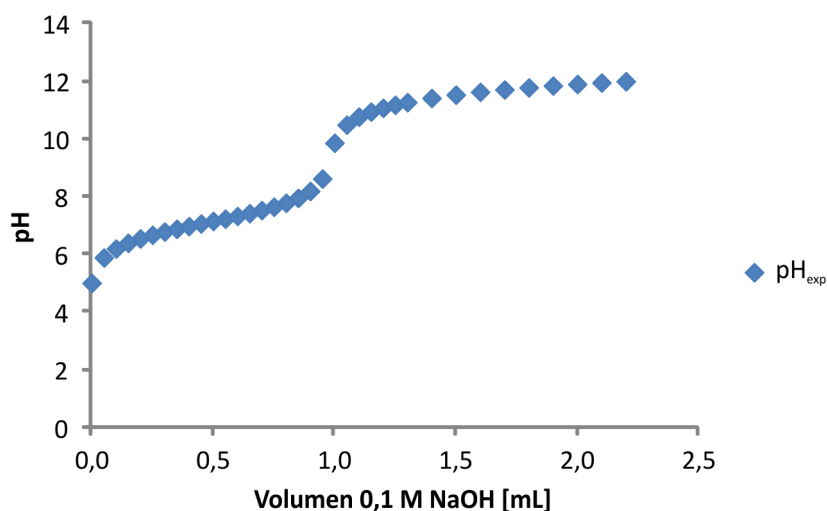
Bei der Untersuchung der Vanadat-Rezeptor-Wechselwirkung in wässriger Lösung kann auf umfangreiche Vorarbeiten aus der Literatur zurückgegriffen werden.<sup>[44,45]</sup> Bei der Entwicklung eines Gleichgewichtsmodells ist vor allen Dingen von Bedeutung, dass das Gleichgewichtsmodell des Vanadat-Protonen-Subsystem in wässriger Lösung vollständig bekannt ist, sodass neben dem Rezeptor-Protonen-Subsystem lediglich noch die zusätzlichen ternären Komplexe aus Protonen, Rezeptor und Vanadat aufzuklären sind.

#### **2.6.3.1. Aufklärung des Rezeptor-Protonen-Subsystems**

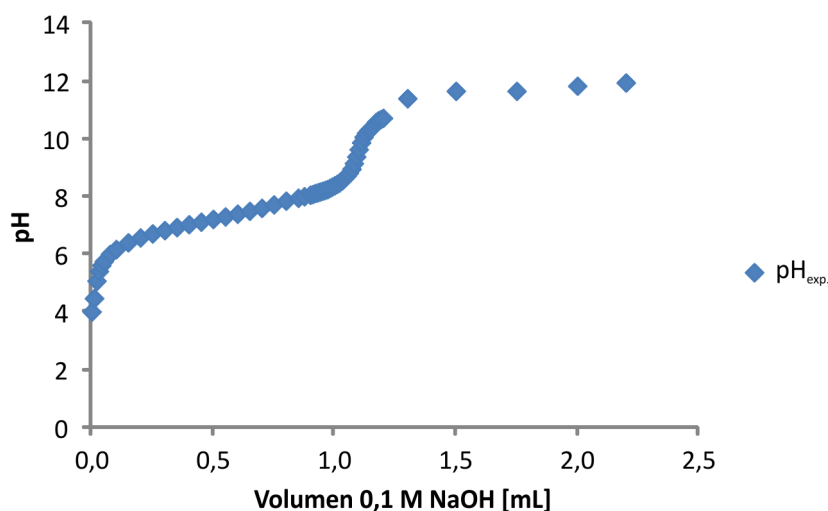
Als quantitative Messmethode zur Gleichgewichtsanalyse eines BRØNSTED-Säure-Base-Systems in wässriger Lösung bietet sich die protonenspezifische Potentiometrie mit der Glaselektrode an, mit der in einfacher Weise die Protonenaktivität in einer Probe ermittelt werden kann. Für den Zweck, zur Aufklärung des Rezeptor-Vanadat-Systems beizutragen, genügt es im Falle des phenoxoverbrückten Rezeptors **5**, bei den Messungen den pH-Bereich von etwa pH 5 bis pH 11 abzudecken. Dies liegt in der Stabilität der Zinkbindung an den organischen Liganden im Rezeptor begründet: In saureren Lösungen wird das Zink(II)-Kation durch die Protonierung des Benzylstickstoffatoms und des Phenolatsauerstoffatoms aus dem

Komplex verdrängt und in basischeren Lösungen wird es zusehends in Form von Zinkatanionen  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  gebunden.<sup>[120]</sup> Auf Grund dieser pH-Abhängigkeit der Zinkkomplexierung ist die Verwendbarkeit des Rezeptors zur selektiven Bindung von Divanadat auf nur schwach saure oder basische Lösungen beschränkt.

Die Datengrundlage für die Gleichgewichtsanalyse des Rezeptor-Protonen-Subsystems wurde in zwei voneinander unabhängigen Titrationsgewinnungen, in denen jeweils eine etwa 20 mM Rezeptorlösung mit einer 0,1 M Natriumhydroxid-Maßlösung titriert wurde (siehe Experimenteller Teil, Kap. 4.8) (Abbildung 30, Abbildung 31).



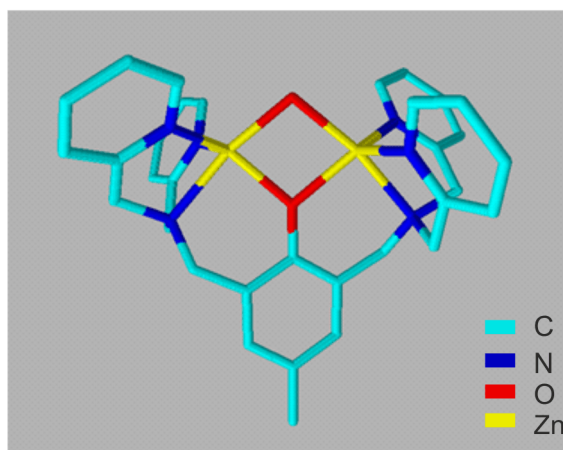
**Abb. 30:** Potentiometrische Titration des phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptors 5 (Messung I).



**Abb. 31:** Potentiometrische Titration des phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptors 5 (Messung II).

Die potentiometrischen Daten beider Titrations zeigen den typischen Verlauf der Titrationskurve einer schwachen, einbasigen Säure. Aus den pH-Werten der Halbtitrationspunkte als ersten Anhaltspunkt lässt sich ein  $pK_s$ -Wert von etwa 7,3 für die Protolyse ablesen.<sup>[121]</sup>

Die Größenordnung des  $pK_s$ -wertes legt nahe, dass es sich bei der beobachteten Protolyse um die Abspaltung eines Protons aus den an die Zink(II)-Kationen koordinierten Wassermolekülen handelt.<sup>[66]</sup> Als korrespondierende Base liegt hierbei wahrscheinlich ein  $\mu$ -Hydroxo-Zink(II)-Komplex vor, in dem die Zink(II)-Zentren jeweils fünffach koordiniert sind und dabei einmal von dem Phenolatsauerstoffatom und einmal von dem Sauerstoffatom eines Hydroxidliganden verbrückt werden. Einen durch eine Geometrieoptimierung auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT-B3LYP/6-31 G\*\*) ermittelten Strukturvorschlag zeigt Abbildung 32.



**Abb. 32:** Durch Geometrieoptimierung auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie erhaltener Strukturvorschlag für die korrespondierende Base der Hydrolysestufe des Rezeptors **5** bei etwa pH 7,3 in wässriger Lösung (DFT-B3LYP/6-31 G\*\*).

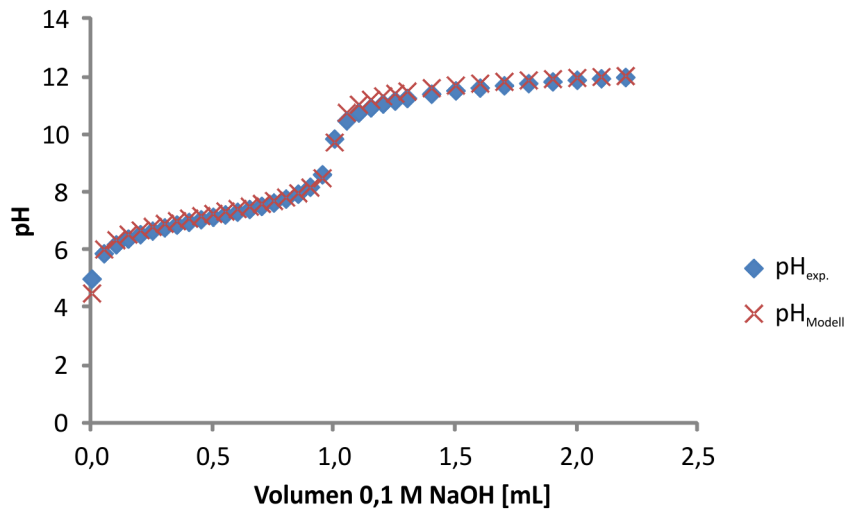
Um den  $pK_s$ -Wert genauer zu bestimmen und das Gleichgewichtsmodell bestätigen zu können, sollen der  $pK_s$ -Wert und die Rezeptorkonzentrationen durch nicht-lineare Parameteroptimierung bezüglich der potentiometrischen Titrationsdaten ermittelt werden. Hierzu wurde die in Kapitel 2.4.3 beschriebene Methode zur Gleichgewichtsanalyse mit MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup> angewandt.

Die Minimierung der Fehlerquadrate der potentiometrischen Daten ergab unter der Näherung, dass sich die Volumina der Rezeptorlösung und der Natriumhydroxid-Maßlösung addieren, folgende Modellparameter (Tabelle 9):

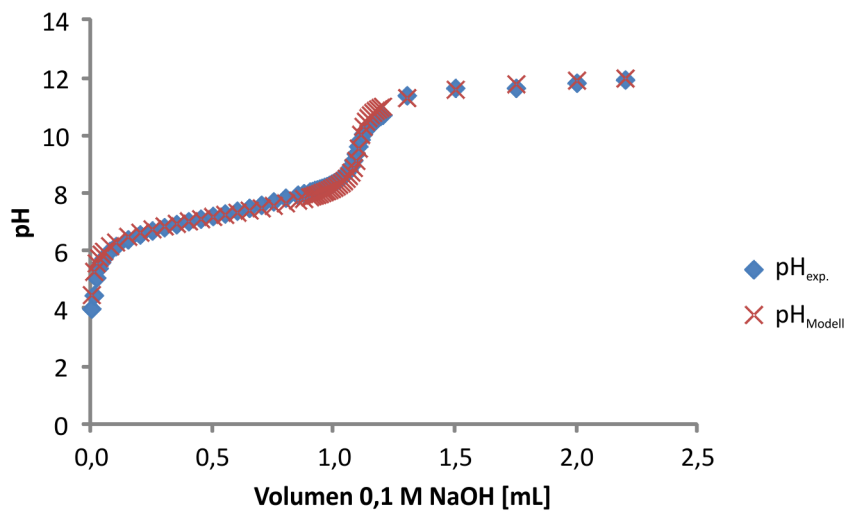
**Tab. 9:** Durch Minimierung der Fehlerquadrate ermittelte Modellparameter für die potentiometrischen Titrations des Rezeptors **5** mit Natriumhydroxid.

Parameter	Wert
$pK_{s,(I=150 \text{ mM})}$ ( <b>5</b> )	$7,320 \pm 0,007$
$[5]_{\text{total,Exp1}}$	$19,959 \pm 0,007 \text{ mM}$
$[5]_{\text{total,Exp2}}$	$22,030 \pm 0,005 \text{ mM}$

In den Abbildungen 33 und 34 sind die experimentellen Daten und die sich aus dem ermittelten Gleichgewichtsmodell ergebenden Daten wiedergegeben.



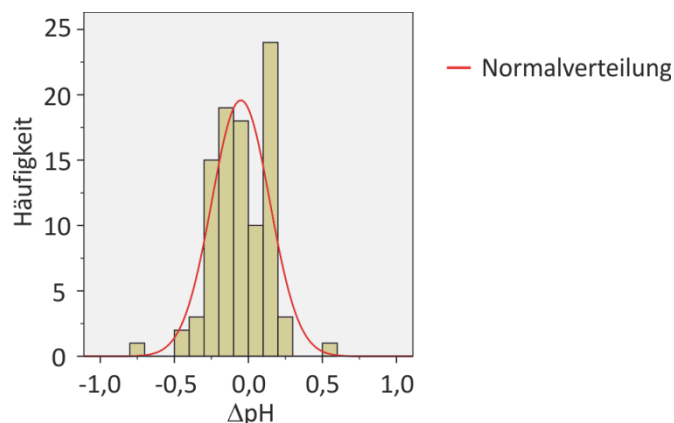
**Abb. 33:** Vergleich der experimentellen mit den sich aus dem Gleichgewichtsmodell ergebenden Messwerten der potentiometrischen Titration (Messung I).



**Abb. 34:** Vergleich der experimentellen mit den sich aus dem Gleichgewichtsmodell ergebenden Messwerten der potentiometrischen Titration (Messung II).

### 2.6.3.2. Kritische Betrachtung des Gleichgewichtsmodells

Die Standardabweichungen der Parameter sind sämtlich relativ klein, sodass das Gleichgewichtsmodell die experimentellen Daten gut erklärt. Wie der in Abbildung 35 gezeigte grafische Vergleich zeigt, weicht die relative Fehlerhäufigkeit bei +0,175 pH-Einheiten in auffälliger Weise von dem der Normalverteilung entsprechenden Wert ab.



**Abb. 35:** Fehlervverteilung der potentiometrischen Gleichgewichtsanalyse des Rezeptor-Protonen-Gleichgewichts.

Der Grund für diese Auffälligkeit lässt sich aus den gegebenen Daten nicht eindeutig ermitteln. Eine Verbesserung des Gleichgewichtsmodells ließe sich jedoch möglicherweise durch eine aufwändigere Kontrolle der experimentellen Bedingungen erreichen. So könnte z. B. die Titration unter Ausschluss von atmosphärischem Kohlenstoffdioxid erfolgen und die Temperaturkonstanz durch ein thermostatiertes Wärmebad erhöht werden. Ebenso könnte man die Zeitspanne zur Beurteilung der Einstellung eines konstanten Potentials an der Glaselektrode vergrößern. Um sämtliche dieser Verbesserungen zu realisieren, ist jedoch eine Automatisierung des gesamten Titrationsexperimentes erforderlich.

### 2.6.3.3. Untersuchung des Rezeptor-Vanadat-Systems mit $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie

Um die Wechselwirkung des Rezeptors **5** mit Vanadium(V)-Oxoanionen aufzuklären, wurden  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Titrations von Natriumorthovanadat ( $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ) mit dem Nitratsalz des Rezeptors **5** durchgeführt. Bei dem aufzuklärenden wässrigen Vanadat-Rezeptor-Gleichgewicht handelt es sich um ein System aus drei Komponenten. Daher ist es schwierig, in den Daten einer  $^{51}\text{V}$ -NMR-Titration einer Vanadatlösung mit einem Rezeptor, der zugleich eine BRØNSTED-Säure ist, Anhaltspunkte für den qualitativen Entwurf eines Gleichgewichtsmodells zu finden. Dies liegt darin begründet, dass sich in der Regel mit der Variation der Totalkonzentration einer Komponente nicht nur die Lage der Gleichgewichte der in ihrer Totalkonzentration variierten Komponente ändert, sondern auch das Gleichgewicht

zwischen den nicht in ihrer Totalkonzentration variierten Komponenten. Um diesen Effekt zu dämpfen und somit leichter interpretierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde durch die Verwendung von Puffern die Konzentration an nicht in Komplexen gebundenen Protonen innerhalb dieser Messreihen konstant gehalten.

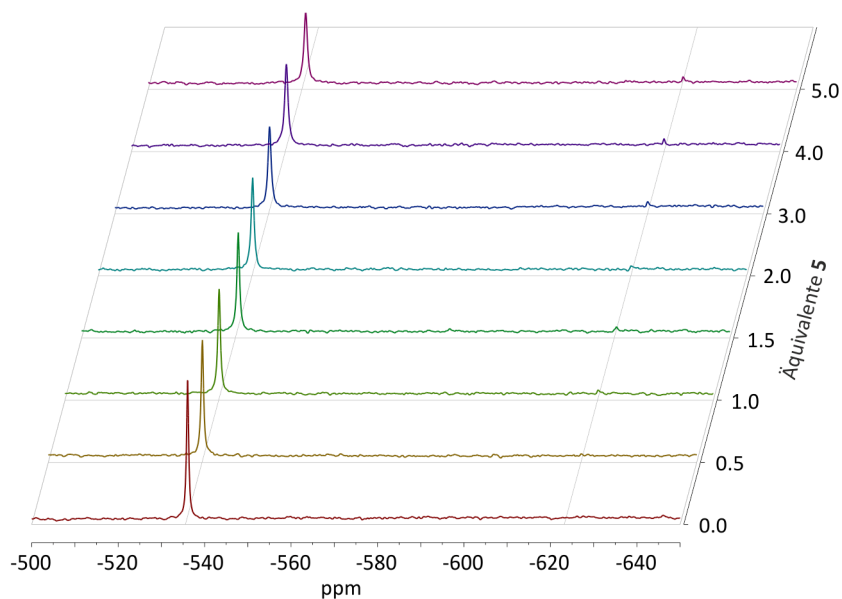
In den durchgeführten Messreihen wurden jeweils 100 mM Puffersäure und 50 mM Natriumhydroxid eingesetzt. Je nach Messreihe betrug die Natriumvanadattotalkonzentration ( $[V]_t$ ) zwischen 0,5 mM und 3,0 mM und die Rezeptortotalkonzentration nicht mehr als 6,0 mM, sodass die Pufferkapazität stets ausreichend war, um den pH-Wert konstant im Bereich des  $pK_s$ -Wertes der Puffersäure zu halten. Sämtliche Proben wurden separat angesetzt, sodass sich Messreihen mit konstanten Vanadat- und Pufferkonzentrationen ergaben (siehe Experimenteller Teil, Kap. 4.10). Als Puffersäure wurden Aminosulfonsäuren verwendet, da von ihnen bekannt ist, dass sie keine stabilen komplexen Spezies mit Vanadaten oder Zink(II)-basierten Anionenrezeptoren bilden.<sup>[12,122,123]</sup> Einen Überblick über die Bedingungen in den durchgeführten Messreihen zeigt Tabelle 10.

**Tab. 10:** Mit dem Rezeptor **5** in wässriger  $Na_3VO_4$ -Lösung durchgeführte  $^{51}V$ -NMR-spektroskopische Messungen.

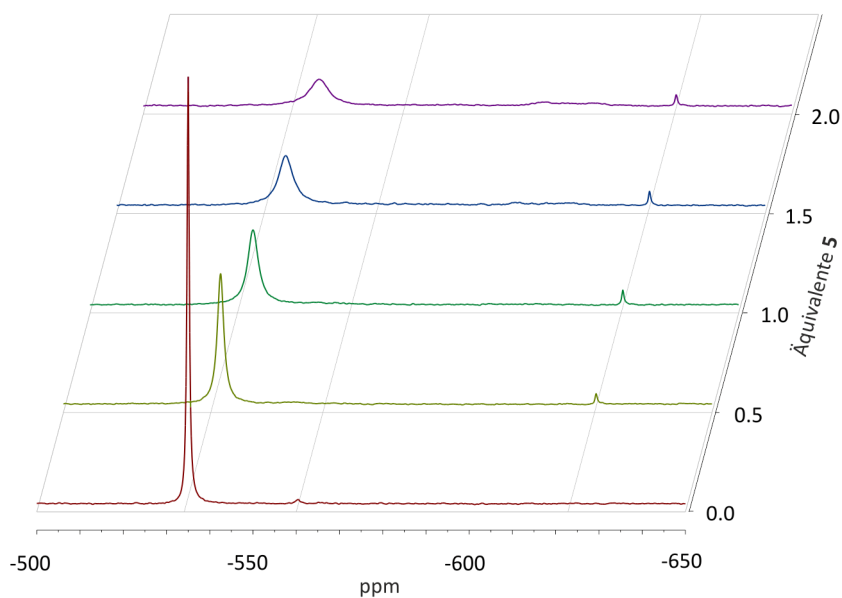
Messreihe	$[Na_3VO_4]_{total}$	$[Rezeptor]_{total}$	Puffer	pH
1	0,5 mM	0,0 - 2,5 mM	CAPS	~10,5
2	3,0 mM	0,0 - 6,0 mM	CAPS	~10,5
3	0,5 mM	0,0 - 2,5 mM	HEPES	~7,4
4	3,0 mM	0,0 - 6,0 mM	HEPES	~7,4
5	0,5 mM	0,0 - 1,25 mM	HES	~6,2
6	2,0 mM	0,0 - 10,0 mM	HES	~6,2

In den Abbildungen 36 und 37 sind einige  $^{51}V$ -NMR-Spektren aus den Messreihen in einer 100 mM CAPS-Pufferlösung bei einem pH-Wert von etwa 10,4 gezeigt. In den Proben, deren Spektren in Abbildung 36 gezeigt sind, beträgt die Vanadattotalkonzentration ( $[V]_t$ ) 0,5 mM und bei den in Abbildung 37 gezeigten 3,0 mM.



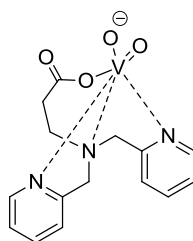


**Abb. 36:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Messreihe bei 0,5 mM  $[\text{V}]_t$  in 100 mM CAPS-Puffer (pH  $\sim$  10,4). Das Monovanadatsignal (-535 ppm) verbreitert sich mit zunehmender Rezeptorkonzentration. Bei höheren Rezeptoranteilen tritt zudem ein zusätzliches Signal bei -623 ppm auf.



**Abb. 37:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Messreihe bei 3,0 mM  $[\text{V}]_t$  in 100 mM CAPS-Puffer (pH  $\sim$  10,4). Das Monovanadatsignal (-535 ppm) verbreitert sich mit zunehmender Rezeptorkonzentration und erfährt einen geringen Hochfeld-CIS. Zusätzlich tritt in Gegenwart des Rezeptors ein Signal bei -623 ppm auf. Bei einem Überschuss an Rezeptor treten noch weitere Signale bei ungefähr -600 ppm hinzu.

In der Messreihe bei 0,5 mM Vanadattotalkonzentration in einer CAPS-Pufferlösung (pH ~ 10,4) wird als einziger Effekt der Rezeptorzugabe eine fast unmerkliche Verbreiterung des Monovanadatsignals beobachtet. Dies zeigt, dass die hydroxoverbrückte korrespondierende Base des Rezeptors offensichtlich keine Vanadiumoxoanionen bindet. Bei höheren Vanadatkonzentrationen hingegen tritt in der CAPS-Lösung in Gegenwart des Rezeptors ein weiteres Signal bei -623 ppm auf, dessen Integralanteil mit zunehmendem Rezeptor-Vanadium-Verhältnis ansteigt. Gleichzeitig kommt es zu einer beträchtlichen Verbreiterung und einem geringen Hochfeld-CIS des Monovanadatsignals. Das neu hinzutretende Signal bei -623 ppm kann durch den Austausch von Zink(II)-Kationen im phenoxoverbrückten Rezeptor **5** erklärt werden. So berichtet CASNY 2003 in ihrer Dissertation, dass das Vanadium(V) im dpa-Vanadium(V)-Komplex **184** eine chemische Verschiebung von -623 ppm im  $^{51}\text{V}$ -NMR Spektrum aufweist (Abbildung 38).<sup>[124]</sup>

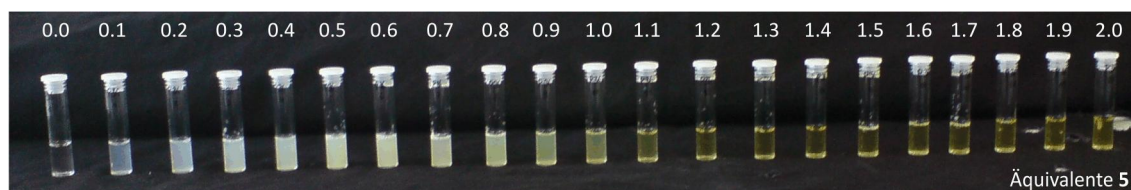
**184** $^{51}\text{V}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ): -623 ppm

**Abb. 38:** Vanadium(V)-Komplex **184** mit  $\beta$ -dpa-Propionsäure. CASNY wies für diese Verbindung eine chemische Verschiebung im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum von -623 ppm nach.<sup>[124]</sup> Dieser Befund kann das Auftreten eines solchen Signals in Gegenwart des phenoxoverbrückten Rezeptors **5** durch die Substitution des Zink(II) mit Vanadium(V) erklären.

Zu dem sich etwas verbreiternden Monovanadatsignal treten bei zunehmendem Rezeptorüberschuss und höheren Vanadiumtotalkonzentrationen in einem Bereich der chemischen Verschiebung von etwa -600 ppm breite, einander überlappende Signale hinzu. Die Überlappung dieser Signale und ihre relativ geringe Intensität erlauben allerdings keine detailliertere Analyse. Allein, dass die Signale erst bei höheren Totalkonzentrationen der Komponenten auftreten, zeigt, dass die

zugehörigen Spezies nur eine relativ geringe thermodynamische Stabilität aufweisen.

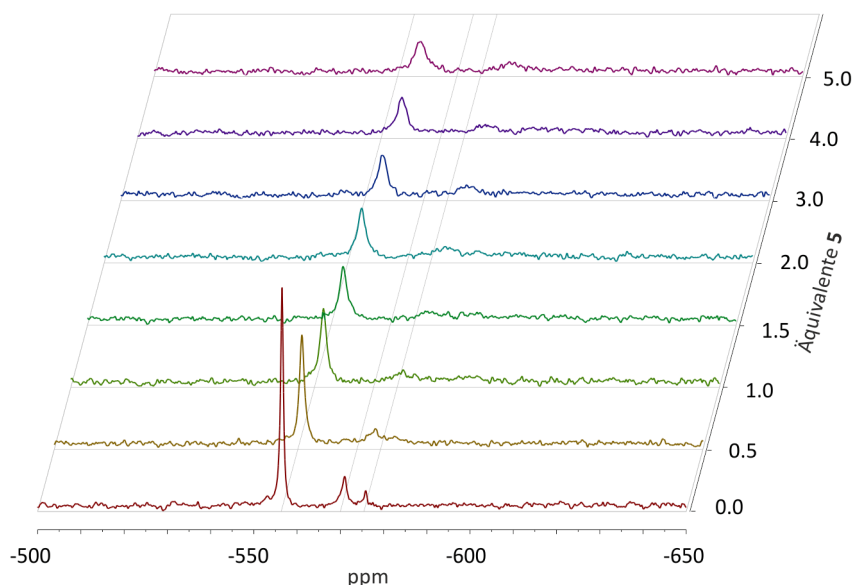
In den Proben der Messreihen im HEPES-Puffer (pH~7,6) und im HES-Puffer (pH~6,2) bildet sich bei einem Unterschuss an Rezeptor auch bei kleinen Vanadattotalkonzentrationen von 0,5 mM eine farblose feste Phase. Ihren größten Anteil am Vanadium hat diese Phase jeweils bei einem Rezeptor-Vanadium-Verhältnis von 1:2 wie am Beispiel der Messreihe in der 3,0 mM Vanadatlösung in HEPES-Puffer in Abbildung 39 gezeigt. Aus den Gesamtintegralen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren kann abgeschätzt werden, dass in den Proben der gezeigten Messreihe die Vanadiumtotalkonzentration in der flüssigen Phase im Zweiphasenbereich auf bis zu 10% der Gesamtvanadiumkonzentration im System abnimmt (0,5 Äquivalente Rezeptor).



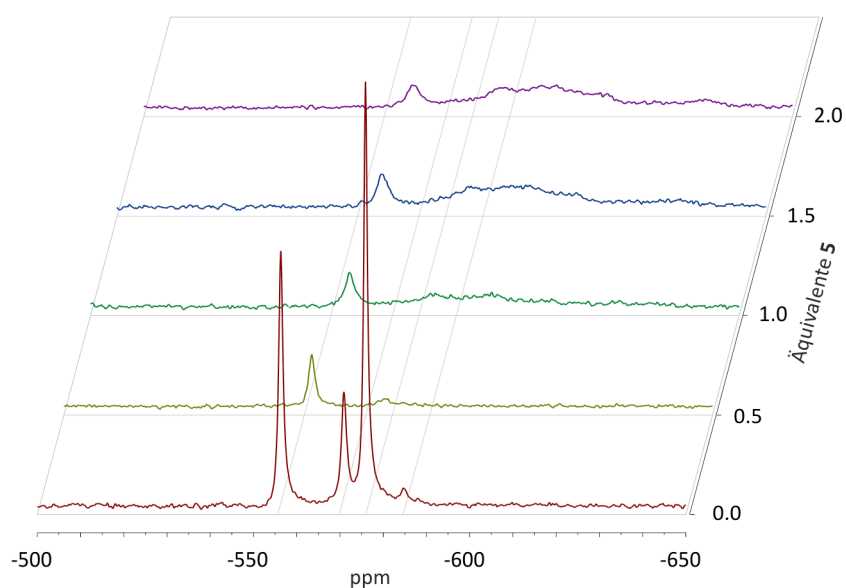
**Abb. 39:** Einzelne Proben der Messreihe mit 3.0 mM  $[\text{V}]_t$  in 100 mM HEPES-Pufferlösung: Im Unterschuss des Rezeptors bildet sich eine farblose Festphase, die bei 0,5 Äquivalenten Rezeptor ihren größten Anteil am Gesamtvanadium aufweist. Bei Rezeptorüberschuss löst sich die Festphase wieder auf.

Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren dieser Messreihen zeigen nicht mehr das im CAPS-Puffer beobachtete Signal bei -623 ppm. Dies deutet darauf hin, dass die Substitution von Zink(II) durch Vanadium(V) im phenoxoverbrückten Rezeptor **5** nur im basischen Milieu auftritt, wenn gleichzeitig das Zink(II) durch die Bildung von Zinkatanionen ( $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ) aus dem Rezeptor gelöst werden kann.

In den Abbildungen 40 und 41 sind einige Spektren der Messreihen in einer HEPES-Pufferlösung wiedergegeben.

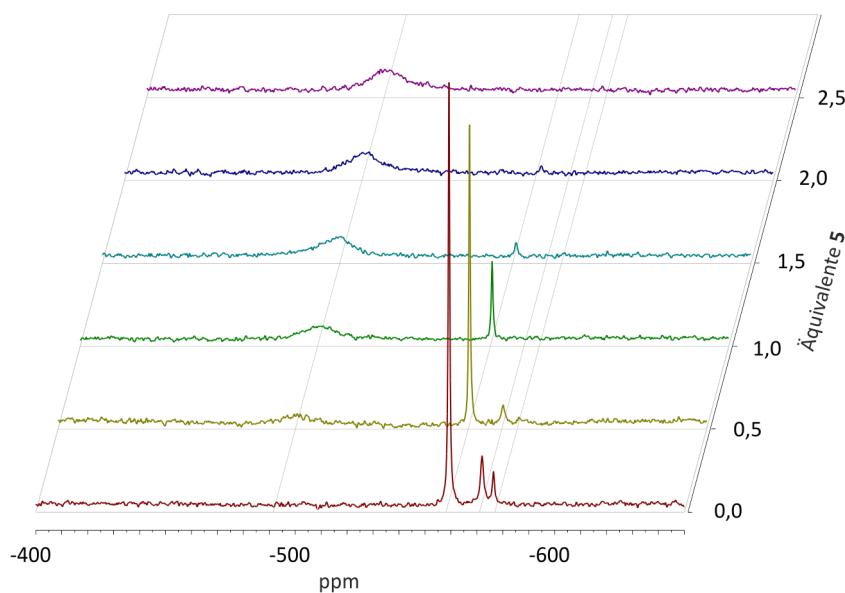


**Abb. 40:** Einige  $^{51}\text{V}$ -NMR Spektren der Messreihe mit 0,5 mM  $[\text{V}]_t$  in einer 100 mM HEPES-Pufferlösung (pH  $\sim$  7,4): Mit Zunahme des Rezeptoranteils verbreitert sich das Monovanadatsignal und erfährt einen leichten Hochfeld-CIS. Die Signale des Divanadats und des Tetravanadats verschwinden und es treten an ihrer Stelle bei höheren Rezeptorkonzentrationen breite, einander überlappende Signale bei etwa -580 ppm auf.

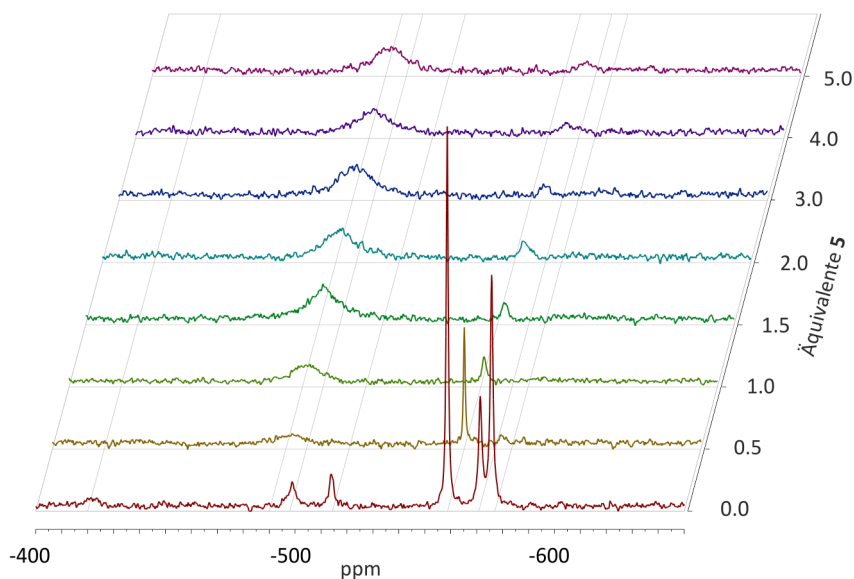


**Abb. 41:** Einige  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Messreihe mit 3,0 mM  $[\text{V}]_t$  in einer 100 mM HEPES-Pufferlösung (pH  $\sim$  7,4): Durch die Bildung einer vanadiumhaltigen Festphase kommt es bei niedrigeren Rezeptoranteilen zu einer starken Abnahme der Gesamtvanadiumkonzentration in der Lösung, in deren Folge das Divanadat-, das Tetravanadat- sowie das Pentavanadatsignal verschwinden. Bei höheren Rezeptorkonzentrationen nimmt die Vanadatkonzentration in der Lösung wieder zu und es treten breite, überlappende Signale zwischen etwa -570 und -600 ppm auf.

Die Rezeptorzugabe führt in diesen Lösungen im Bereich eines Unterschusses an Rezeptor erst zu einer Abnahme der Vanadiumkonzentration in Folge der Festphasenbildung. Dies drückt sich in einem deutlich verminderten Totalintegral der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale aus. Mit dieser Konzentrationsabnahme einhergehend verschwinden auch die Signale der höher aggregierten Vanadiumoxoanionen. In Gegenwart eines Rezeptorüberschusses existiert keine Festphase, sodass das Gesamtintegral in den Spektren zu höheren Rezeptoranteilen hin wieder zunimmt. Dabei treten neue Signale im Spektrum auf, die jedoch sehr breit sind und einander überlappen. Diese Absorptionen erstrecken sich in den Lösungen mit einer Vanadiumtotalkonzentration von 3,0 mM von -570 ppm bis -620 ppm. Ihr Auftreten bei höheren Rezeptor-Vanadat-Verhältnissen deutet auf die Bildung höherer Rezeptor-Vanadat-Aggregate hin, die einen relativ hohen Rezeptoranteil aufweisen. In den Spektren der Messreihen in HES-Pufferlösung bei einem pH-Wert von etwa 6,2 tritt diese breite Absorption zwischen -570 ppm und -620 ppm nicht auf, wie die Abbildungen 42 und 43 zeigen.



**Abb. 42:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Messreihe mit 0,5 mM  $[\text{V}]_t$  in einer 100 mM HES-Pufferlösung (pH  $\sim$  6,2): Bei zunehmender Rezeptorkonzentration tritt ein neues Signal bei -490 ppm auf, das sehr breit ist und mit zunehmendem Rezeptoranteil in seiner Intensität zunimmt.



**Abb. 43:** Einige  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Messreihe mit  $2,0\text{ mM } [\text{V}]_t$  in einer  $100\text{ mM HES}$ -Pufferlösung ( $\text{pH} \sim 6,2$ ): In der reinen Vanadatlösung liegt ein kleiner Anteil Dekavanadat vor. Im Rezeptorunterschuss ist ein großer Teil des Vanadiums in einer festen Phase gebunden. Bei höheren Rezeptoranteilen löst sich die Festphase wieder auf und es tritt ein sehr breites Signal bei etwa  $-490\text{ ppm}$  auf.

In den Spektren zeigt sich stattdessen auch schon bei einem Rezeptorunterschuss ein breites Signal bei etwa  $-490\text{ ppm}$ . Das Signal tritt auch in den Spektren der Messpunkte auf, in denen zusätzlich eine feste Phase existiert. Mit Zunahme des Rezeptoranteils löst sich die Festphase zusehends auf und die Intensität dieses Signals nimmt zu, wohingegen die Signale im Bereich der ungebundenen Vanadiumoxoanionen ( $\sim -550\text{ ppm}$ ) verschwinden.

Um die  $^{51}\text{V}$ -NMR Spektren als Datengrundlage für eine quantitative Gleichgewichtsanalyse nutzen zu können, ist die Kenntnis der Vanadiumtotalkonzentration unablässig. Sie ist die Grundlage für den Rückschluss von der Signalintensität auf die Konzentration der zugehörigen Spezies. Die Bildung einer Festphase in einigen Proben der Messreihe erlaubt jedoch keinen Schluss mehr von der Gesamtmenge an eingesetztem Vanadium auf die Konzentration des Vanadiums in den vermessenen Lösungen. Zwar kann im Prinzip das Gesamtintegral eines  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrums als Maß für die Gesamtkonzentration gelten, jedoch ist diese Methode sehr ungenau. Andere Methoden, wie z.B. die für die quantitative Vanadiumbestimmung übliche

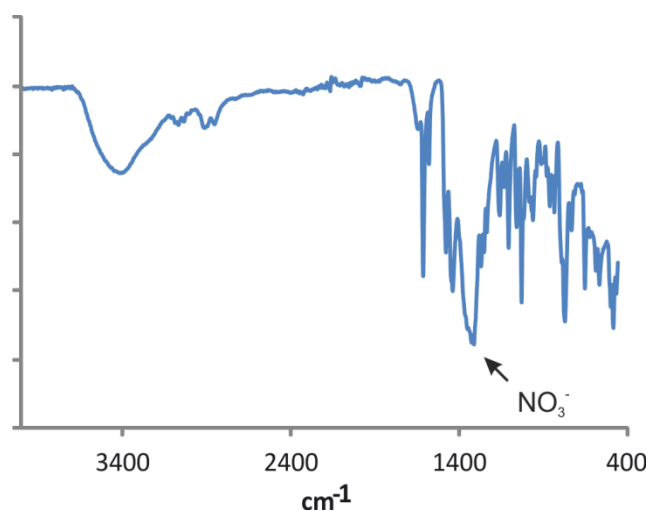
Methode der Atomabsorptionsspektroskopie, erfordern einen hohen instrumentellen Aufwand und wurden daher in dieser Arbeit nicht zur Anwendung gebracht. Ebenso war der hohe zeitliche Aufwand, den eine nasschemische Vanadiumbestimmung mit Eisen(II) erfordert hätte, mit dem Ziel, die Vanadium-Rezeptor-Wechselwirkung eines nicht photoschaltbaren Rezeptors aufzuklären, nicht zu rechtfertigen. In Unkenntnis der Vanadiumtotalkonzentration an den Messpunkten im Zweiphasenbereich ist die Interpretation der in Gegenwart des Rezeptors auftretenden Signale im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum im Zuge einer Gleichgewichtsanalyse nicht möglich.

#### 2.6.3.4. Untersuchung der im Rezeptor-Vanadat-System auftretenden Festphase

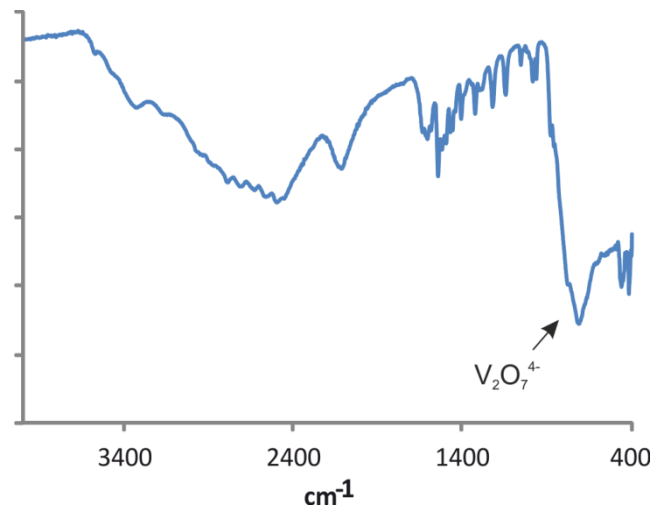
Um Informationen über die Struktur der Vanadiumoxoanionen in der im Rezeptor-Vanadat-System bei einem Vanadatüberschuss auftretenden Festphase zu erhalten, wurde die Festphase abfiltriert, im Vakuum getrocknet und mit verschiedenen analytischen Methoden untersucht.

##### Schwingungsspektroskopische Untersuchung der Festphase:

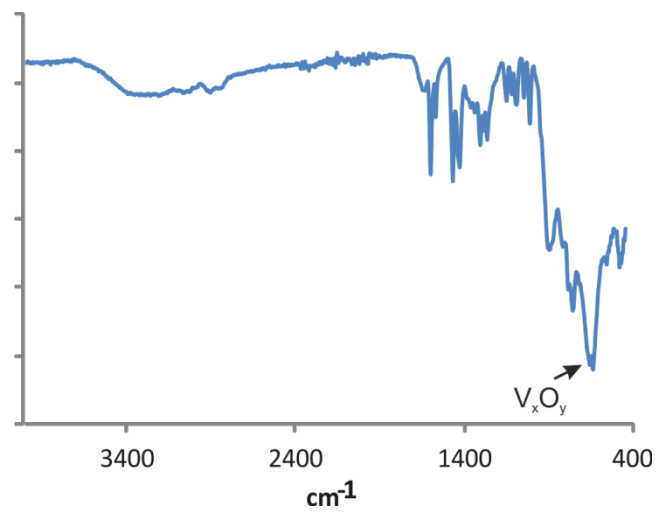
Es wurden sowohl Infrarot- als auch RAMAN-spektroskopische Messungen an dem Nitratsalz des Rezeptors, der Festphase und dem Bis(Diaminopropan)divanadat durchgeführt. In den Abbildungen 44 bis 49 sind die Spektren der drei Substanzen abgebildet.



**Abb. 44:** IR-Spektrum des Nitratsalzes des phenoxoverbrückten Rezeptors 5.

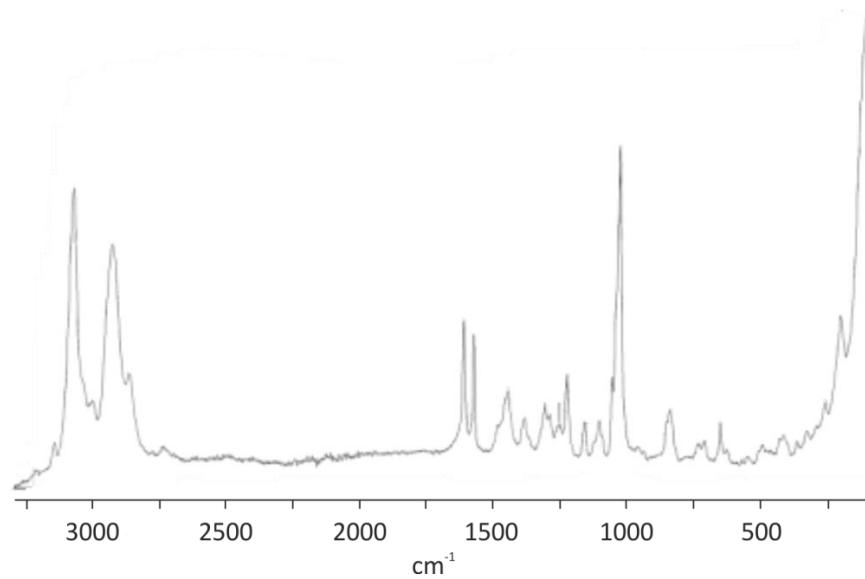


**Abb. 45:** IR-Spektrum von Di(diaminopropan)-divanadat.

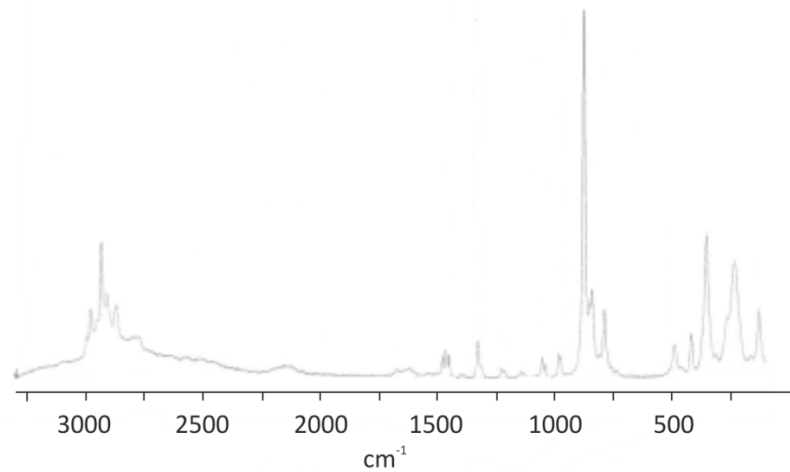


**Abb. 46:** IR-Spektrum der im HEPES- und HES-Pufferlösung auftretenden Festphase im System aus Vanadat und dem phenoxoverbrückten Rezeptor **5**.

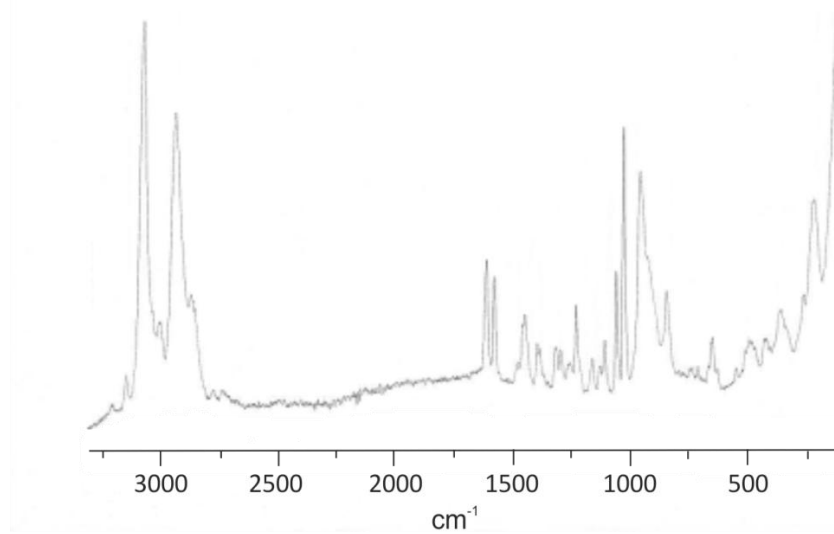




**Abb. 47:** RAMAN-Spektrum des Nitratsalzes des phenoxoverbrückten Rezeptors **5**.



**Abb. 48:** RAMAN-Spektrum von Di(Diaminopropan)divanadat.



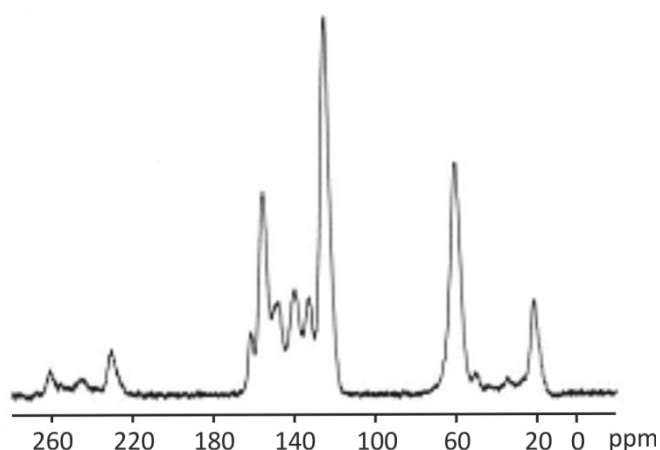
**Abb. 49:** RAMAN-Spektrum der im HEPES- und HES-Pufferlösung auftretenden Festphase im System aus Vanadat und dem phenoxoverbrückten Rezeptor **5**.

Der Vergleich der IR-Spektren des Nitratsalzes des Rezeptors **5** und der Festphase zeigt, dass die den Nitratanionen zuzuordnende breite und sehr starke Absorption bei  $1284\text{ cm}^{-1}$  des Spektrums des Nitratsalzes des Rezeptors in dem IR-Spektrum der Festphase nicht mehr auftreten. Neben den Banden, die sowohl im Spektrum des Nitratsalzes des Rezeptors als auch in dem der Festphase auftreten, zeigt das Spektrum der Festphase hingegen zusätzlich breite und sehr starke Absorptionen zwischen  $900\text{ cm}^{-1}$  und  $640\text{ cm}^{-1}$ . Breite und starke Absorptionen in diesem Wellenlängenbereich zeigt ebenso das Spektrum des Bis(diaminopropan)-divanadats. Auch FUCHS *et al.*<sup>[125]</sup> beobachteten IR-Absorptionen bei verschiedenen Vanadaten in diesem Wellenlängenbereich. Diese Befunde deuten darauf hin, dass die Festphase den Rezeptor enthält und die Nitratanionen durch Vanadatanionen ersetzt worden sind. Aus den IR-Spektren lässt sich jedoch nicht erschließen, welche Struktur diese Anionen aufweisen.

Das RAMAN-Spektrum der Festphase zeigt zusätzlich zu den Absorptionen im Spektrum des Nitratsalzes des Rezeptors starke Absorptionen zwischen  $940\text{ cm}^{-1}$  und  $910\text{ cm}^{-1}$ . Absorptionen bei diesen Wellenlängen stimmen sehr gut mit Angaben in der Literatur überein, die für Vanadium(V)-Polyoxoanionen mit kettenförmigen Strukturen der Zusammensetzung  $\text{VO}_3^-$  von Absorptionen in diesem Wellenlängenbereich berichten.<sup>[125]</sup> Das von FUCHS *et al.* aus alkoholischer Lösung kristallisierte zyklische Tetravanadatanion der Zusammensetzung  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  zeigt auch in derselben Region des Spektrums starke Absorptionen ( $940\text{ cm}^{-1}$  (100),  $921\text{ cm}^{-1}$  (20)).<sup>[125]</sup> Das RAMAN-Spektrum des Bis(Diaminopropan)-divanadats hingegen weist Absorptionen auf, die mit Wellenzahlen zwischen  $875\text{ cm}^{-1}$  und  $780\text{ cm}^{-1}$  in einem etwas langwelligeren Bereich liegen. Diese Beobachtung deckt sich gut mit den Literaturangaben für die RAMAN-Spektren anderer Divanadate.<sup>[126,127]</sup> Die RAMAN-Spektren deuten also darauf hin, dass es sich bei den Vanadatanionen in der Festphase eher um Vanadatoxoanionen aus zweifach eckenverknüpften  $\text{VO}_4$ -Tetraedern (zyklische oder offenkettige Polyanionen) handelt als um Divanadate aus zwei jeweils nur einfach eckenverknüpften  $\text{VO}_4$ -Tetraedern.

### Festkörper-NMR-Untersuchung der Festphase:

In Kooperation mit Prof. Dr. JØRGEN SKIBSTED von der Universität Aarhus wurden Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Festphase durchgeführt. Es wurden ein  $^1\text{H}$ -entkoppeltes  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum, ein  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektrum und ein  $^{51}\text{V}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 50 ist das  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektrum wiedergegeben.



**Abb. 50:**  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-MAS-NMR der in HEPES- und HES-Pufferlösung auftretenden Festphase (7,1T; 8,0 kHz).

Das Spektrum wurde bei 7.1 T mit einer Rotationsfrequenz von 8,0 kHz aufgenommen. Die im Spektrum erkennbaren Signale sind sämtlich dem Rezeptor zuzuordnen. Im Bereich zwischen 160 ppm und 120 ppm sind die aromatischen Absorptionen der aromatischen Kohlenstoffatome zu sehen. Die benzylicen Kohlenstoffatome der Aminobenzylgruppen absorbieren im Bereich um 60 ppm, und der Methylkohlenstoff in *para*-Position zum Phenoxosauerstoffatom weist eine chemische Verschiebung von etwa 20 ppm auf. Bei den übrigen Absorptionen im Bereich von 260 ppm bis 220 ppm und 55 ppm bis 15 ppm handelt es sich um Rotationsseitenbanden der aromatischen Kohlenstoffatome.

Das  $^{51}\text{V}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt Abbildung 51. Es wurde bei 9,4 T mit einer Rotationsfrequenz von 12,0 kHz aufgenommen.



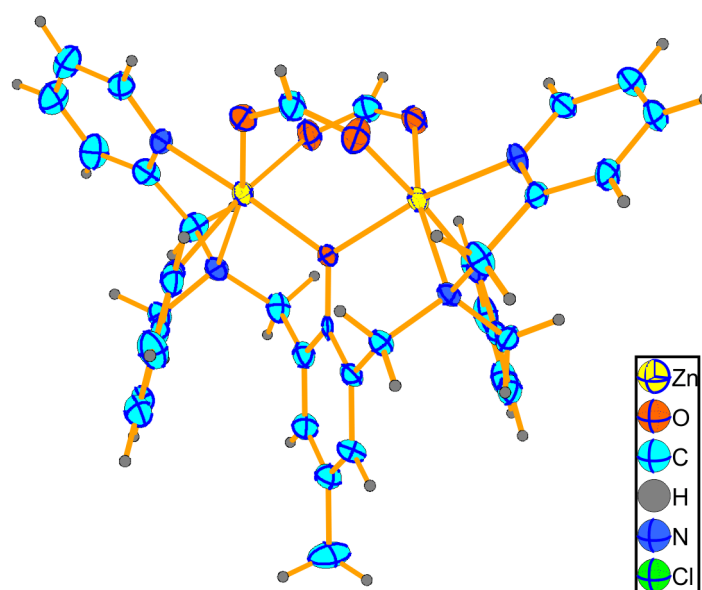
**Abb. 51:**  $^{51}\text{V}$ -Festkörper-NMR der in HEPES- und HES-Pufferlösung vorliegenden Festphase (9,4 T; 12,0 kHz).

Das Spektrum zeigt Absorptionsbanden bei -592 ppm und bei -620 ppm. Die Rotationsseitenbanden zeigen eine relativ geringe Intensität. Dies deutet auf eine verhältnismäßig kleine Anisotropie der chemischen Abschirmung der  $^{51}\text{V}$ -Kerne hin. Die isotrope chemische Verschiebung des  $^{51}\text{V}$ -Signals bei -592 ppm liegt in dem für tetraedrisch mit Sauerstoff koordinierte Vanadium(V)-Kerne üblichen Bereich. Möglicherweise handelt es sich um das Signal des Vanadiumkerns in einem dreifach eckenverknüpften  $\text{VO}_4$ -Tetraeder, wie er in den Brückenköpfen des bizyklischen Pentavanadats<sup>[128]</sup> vorliegt. Für dessen Vanadiumkern wurde in einer Acetonitrillösung eine isotrope chemische Verschiebung von etwa -590 ppm gemessen.<sup>[129]</sup> Auch über die Koordination des stärker abgeschirmten  $^{51}\text{V}$ -Kerns mit einer chemischen Verschiebung von -620 ppm lässt sich keine Aussage machen. Die chemische Verschiebung liegt jedoch im Bereich eines Vanadiumkernes, der sich an Stelle des Zink(II)-Kerns im Rezeptor befindet.<sup>[124]</sup> Die Bestimmung der einzelnen Parameter der Abschirmungstensoren der im Festkörper vorliegenden Vanadiumkerne war auf Grund der nicht ausreichenden Kristallinität der Probe nicht möglich, sodass auch keine sichere Aussage über die Struktur der vorliegenden Vanadiumoxoanionen auf Grund der Festkörper-NMR-Spektren gemacht werden kann.

### 2.6.3.5. Kristallstrukturen weiterer Oxoanionenkomplexe des phenoxoverbrückten Rezeptors 5

Um einen Eindruck von den strukturellen Eigenschaften der Rezeptor-Vanadat-Komplexe des phenoxoverbrückten Rezeptors 5 zu erhalten, wurde versucht, auch aus nicht-wässrigen Lösungen Komplexe von Vanadiumoxoanionen mit dem Rezeptor zu kristallisieren und ihre Struktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufzuklären.

Bei dem Versuch, aus einer Acetonitril-Methanol-Mischung, in der der Rezeptor und Natriumvanadat gelöst waren, durch Gasphasendiffusion mit Tetrahydrofuran einen Rezeptor-Vanadat-Komplex zu kristallisieren, wurde ein Einkristall erhalten, in dem an Stelle des Vanadats zwei Formiatmoleküle an den Rezeptor gebunden waren. Abbildung 52 zeigt einen Ausschnitt aus seiner Struktur.

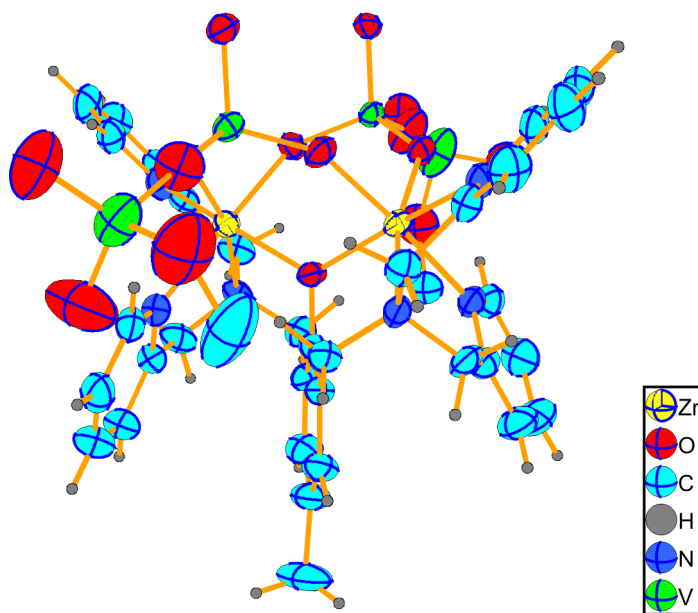


**Abb. 52:** Ausschnitt aus der Röntgenkristallstruktur des Diformiatkomplexes des phenoxoverbrückten Rezeptors 5. Im Gegensatz zum Nitrat anion vermag das Formiat anion die beiden Zink(II)-Zentren zu überbrücken.

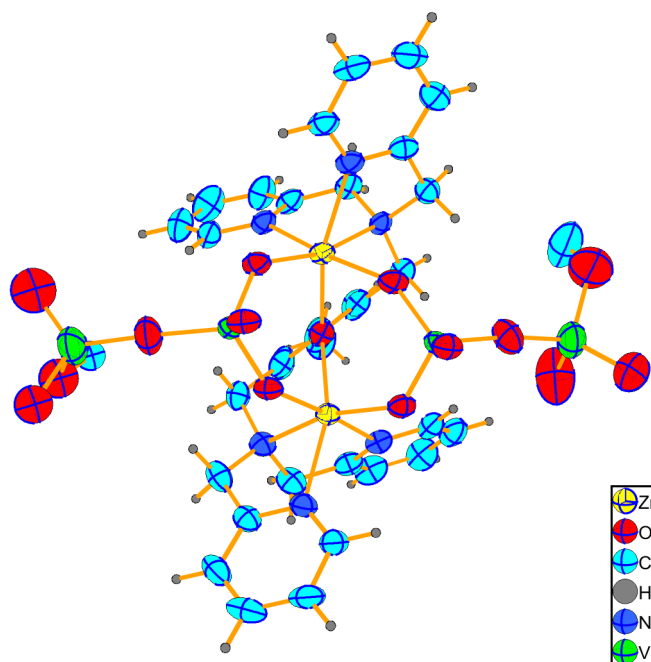
Die Entstehung der Formiat anionen geht dabei auf eine Oxidation des Methanols durch Vanadium(V) zurück, die vermutlich in nicht-wässrigem Medium schon in Anwesenheit einer geringeren Menge Protonen einzutreten vermag. Die Oxidation

durch das Vanadium wird auch durch die Blaufärbung der Lösung angezeigt, die einen Hinweis auf die Bildung von Vanadium(IV) gibt. In der Struktur des Komplexes treten die Formiatanionen jeweils als  $\mu$ -verbrückende Liganden an den Zink(II)-Zentren auf. Im Vergleich zu den Stickstoff-Sauerstoffbindungen im Nitrat anion sind die Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen im Formiat länger. Dies ermöglicht eine kooperative Wirkung der beiden Zink(II)-Zentren bei der Bindung des Oxoanions, wie sie auch im Divanadatkomplex angestrebt wird.

Um gezielt einen Divanadatkomplex mit dem Rezeptor in einer zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Form zu erhalten, wurden das Bis(diaminopropan)divanadat  $((\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_7))$  und der Rezeptor in einem Methanol-Acetonitril-Gemisch gelöst und das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen. Einen Ausschnitt aus der Struktur des erhaltenen Rezeptor-Vanadat-Komplexes zeigen die Abbildungen 53 und 54.



**Abb. 53:** Ausschnitt aus der Struktur eines Divanadat-Rezeptor-Komplexes. Das Divanadat liegt als Methanolester vor und bindet als verbrückender Ligand an die beiden Zink(II)-Zentren. Eine Bindung unter Ausbildung von vier Zink(II)-Sauerstoffbindungen zu einem Divanadatmolekül liegt jedoch nicht vor.



**Abb. 54:** Aufsicht auf den Strukturausschnitt aus Abbildung 53 entlang der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Phenoxosauerstoffatoms des Rezeptors.

Die Kristallstruktur zeigt, dass das Divanadat in der methanolhaltigen Lösung in den Methanolester übergegangen ist, es jedoch zu keiner Spaltung der Anhydridbindung gekommen ist. Die Divanadateinheit bildet allerdings keinen 1:1-Komplex mit dem Rezeptor, wie die Geometrieoptimierung auf DFT-Niveau (Abbildung 32) erwarten ließ. Stattdessen binden zwei Divanadateinheiten jeweils end-on an die beiden Zink(II)-Kationen - in ähnlicher Weise wie die Formiatanionen in der Struktur aus Abbildung 52. Aus der Kristallstruktur ist zudem ersichtlich, dass die Koordinationsgeometrie des Sauerstoffatoms der Anhydridbrücke in den Divanadateinheiten eher einer verzerrten linearen Geometrie entspricht als einer gewinkelten.

## 2.7. Analyse des Zinkbenzylcyclen-Vanadiumoxoanion-Systems

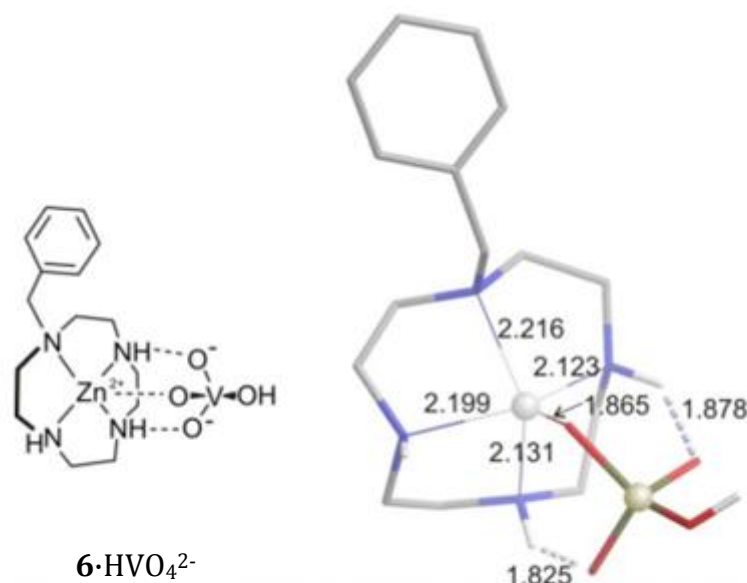
Das Zinkcyclenmotiv ist als phosphatgruppenbindende Einheit in der Supramolekularen Chemie weit verbreitet. Es bietet sich daher als oxoanionenbindende Einheit in einem photoschaltbaren Oxoanionenrezeptor an. Die Wechselwirkung einer einzelnen Zinkcycleneinheit mit Vanadiumoxoanionen in wässriger Lösung soll daher anhand einer Gleichgewichtsanalyse des wässrigen Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Systems aufgeklärt werden. Hierzu wurden Untersuchungen mit dem von GEHL hergestellten Nitratsalz des Zinkbenzylcyclens (**6**) angestellt.<sup>[12]</sup>

Anders als beim phenoxoverbrückten Rezeptor **5** liegen in der Literatur noch keine Angaben zu den Assoziationskonstanten des zu untersuchenden Rezeptors mit Phosphoroxoanionen vor. Daher kann auf Grundlage der Phosphat-Vanadat-Analogie auch noch keine Vorhersage über die Existenzbedingungen denkbarer Komplexe gemacht werden.

### 2.7.1. Untersuchung der strukturellen Möglichkeiten von Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Komplexen

Die bekannten Kristallstrukturen von Komplexen aus Zinkcycleneinheiten und Phosphaten weisen sämtlich eine koordinative Bindung zum zentralen Zink(II)-Zentrum auf.<sup>[12,56]</sup> Dies ist auch für die analogen Vanadatkomplexe zu erwarten. Um einen Eindruck von den strukturellen Möglichkeiten zu erhalten, die für Vanadat-Zinkbenzylcyclen-Komplexe bestehen, wurden von HERGES Geometrieoptimierungen des Komplexes von Zinkbenzylcyclen mit Hydrogenmonovanadat auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt (DFT-B3LYP/6-31G\*<sup>[11]</sup>). Es zeigt sich an diesen Strukturen, dass die tetraedrische Vanadateinheit - zusätzlich zu der koordinativen Bindung von einem Sauerstoffliganden zum zentralen Zink(II)-Kation - zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei weiteren Sauerstoffliganden und je einem sekundären Amin ausbildet (Abbildung 55).





**Abb. 55:**<sup>[11]</sup> Bindungsmotiv von Hydrogenmonovanadat an Zinkbenzylcyclen (**6**). Der Strukturvorschlag beruht auf DFT-basierten Geometrieoptimierungen (DFT-B3LYP/6-31G\*). Zusätzlich zur koordinativen Bindung an das Zink(II)-Zentrum werden zwei Wasserstoffbrücken zu den sekundären Aminen ausgebildet. Die Bindungslängen sind in Ångström ( $10^{-10}\text{m}$ ) angegeben.

### 2.7.2. Gleichgewichtsanalyse des Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Systems in wässriger Lösung mit <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie

Das zu untersuchende wässrige Zinkbenzylcyclen-Vanadat-System besteht im Prinzip aus sechs Komponenten: dem Benzylcyclen, den Protonen, dem Vanadat, dem Zink(II) sowie dem Nitrat als Gegenion der kationischen und dem Natrium(I) als Gegenion der anionischen Komponenten. Da die Stabilitäten der Komplexe mit Na<sup>+</sup> und Nitrat als schwach angenommen werden können, können diese Komponenten als inert angesehen werden. Ihr Einfluss auf die Komplexbildungsgleichgewichte im System beschränkt sich dann auf ihren Beitrag zur Ionenstärke der Lösung. Anhaltspunkte für die Parameter des Gleichgewichtsmodells des Subsystems aus Zink(II), Benzylcyclen und Protonen können die literaturbekannten Ergebnisse einer entsprechenden Untersuchung des analogen Systems mit Cyclentetrahydrochlorid, Zinksulfat und Natronlauge liefern.<sup>[55]</sup> Die thermodynamischen

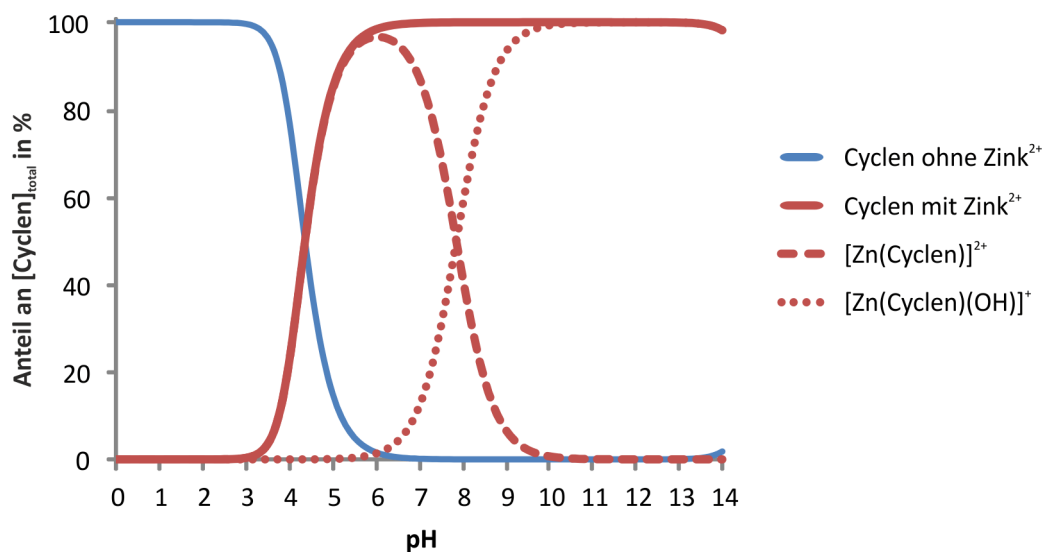
Eigenschaften der Zinkoxoanionen in wässrigen Lösungen wurden eingehend untersucht und können ebenfalls der Literatur entnommen werden (Tabelle 11).<sup>[120]</sup>

**Tab. 11:** Thermodynamische Daten für die Komplexbildungsgleichgewichte in einer wässrigen Lösung mit  $\text{Zn}^{2+}$  und Cyclen. Die Angaben der Stabilitätskonstanten beziehen sich auf die Bildungsreaktion aus den Komponenten:  $p \text{H}^+ + q \text{Zn}^{2+} + r \text{Cyclen} \rightarrow \text{H}_p\text{Zn}_q\text{Cyclen}_r^{(p+2q)+}$ .

<b>p</b>	<b>q</b>	<b>r</b>	<b>Formel des Komplexes</b>	<b>log <math>\beta_{pqr}^{\text{a)}</math> bzw. <math>\text{pK}_{\text{sp}}^{\text{a)}</math></b>
1	0	1	$\text{HCyclen}^+$	11,0 <sup>[55]</sup>
2	0	1	$\text{H}_2\text{Cyclen}^{2+}$	20,9 <sup>[55]</sup>
3	0	1	$\text{H}_3\text{Cyclen}^{3+}$	< 23 <sup>[55]</sup>
4	0	1	$\text{H}_4\text{Cyclen}^{4+}$	< 23 <sup>[55]</sup>
0	1	1	$[\text{Zn}(\text{Cyclen})]^{2+}$	15,3 <sup>[55]</sup>
-1	1	1	$[\text{Zn}(\text{Cyclen})(\text{OH})]^+$	7,4 <sup>[55]</sup>
-1	1	0	$\text{Zn}(\text{OH})^+$	-7,7 <sup>[120]</sup>
-2	1	0	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	-16,6 <sup>[120]</sup>
-3	1	0	$\text{Zn}(\text{OH})_3^-$	-28,2 <sup>[120]</sup>
-4	1	0	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	-40,9 <sup>[120]</sup>
-1	2	0	$\text{Zn}_2(\text{OH})^{3+}$	-8,8 <sup>[120]</sup>
-6	2	0	$\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}$	-54,1 <sup>[120]</sup>
-4	4	0	$\text{Zn}_4(\text{OH})_4^{4+}$	-26,6 <sup>[120]</sup>
-2	1	0	$\text{ZnO}_{\text{fest}}$	-16,7 <sup>b) [120]</sup>

a) Die Werte wurden aus den Literaturangaben mit der DAVIES-Gleichung<sup>[110]</sup> auf die Ionenstärke  $I=0,1 \text{ M}$  extrapoliert.

Auf Grundlage dieser Daten kann die Stabilität der Zinkcycleneinheit in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration der Komponenten berechnet werden (Abbildung 56). Anhand der Ergebnisse für das Zinkcyclen lässt sich dann auch die Stabilität der Zinkbenzylcycleneinheit abschätzen.



**Abb. 56:** Speciation-Plot des Cyclens in einer Lösung aus 1,5 mM Zink<sup>2+</sup> und 1,5 mM Cyclen (25°C, I=0,1 M) gemäß den Daten aus Tabelle 11. Es zeigt sich, dass das Cyclen so stark an das Zink<sup>2+</sup> bindet, dass die Zinkcycleneinheit bei pH-Werten über 6 vollständig ausgebildet ist und nicht durch Zinkatombildung oder Zinkoxidfällung zersetzt wird.

Den Ergebnissen dieser Analyse zufolge ist die Bindung des Zink(II) an die Cycleneinheit sehr stark, sodass bei einer Komponentenkonzentration von je 1,5 mM im basischen Bereich das Zink(II) mindestens bis zu einem pH-Wert von 13,5 fest im Cyclenkomplex gebunden bleibt. Im sauren Bereich kommt es erst ab einem pH-Wert von unter 6,0 zu einer Protonierung des Cyclens und einer damit einhergehenden Dekomplexierung des Zink(II)-Kations.

Von diesen Ergebnissen für das Zinkcyclen ausgehend kann also auch der Zinkbenzylcyclenkomplex in einem pH-Wert-Bereich von 7,5 bis 12 als eine stabile Verbindung angesehen und im Gleichgewichtsmodell als einzelne Komponente des Systems aufgefasst werden. Der pK<sub>s</sub>-Wert des an das Zink(II)-Zentrum von Zinkbenzylcyclen gebundenen Wassermoleküls ist literaturbekannt und liegt bei 7,6.<sup>[56]</sup> Für die Abschätzung der Komplexstabilitäten im Subsystem aus Vanadat und Zink(II) kann man sich an den bekannten Werten der Assoziationskonstanten von Zink(II) und Phosphaten orientieren.<sup>[130]</sup> Diese sind so gering, dass in dem pH-Bereich von 7,5 bis 12, in dem das Zink(II) fest im Benzylcyclenkomplex gebunden

ist, diese Wechselwirkung bei der Beschreibung des Zink-Benzylcyclen-Vanadat-Systems nicht berücksichtigt werden muss.

Das Gleichgewichtsmodell des Protonen-Vanadat-Subsystems ist von PETERSSON *et al.*<sup>[44,45,48,52]</sup> aufgeklärt worden und literaturbekannt. Eine Auflistung der Spezies und Stabilitätskonstanten wurde schon in Kapitel 2.1.1 angegeben.

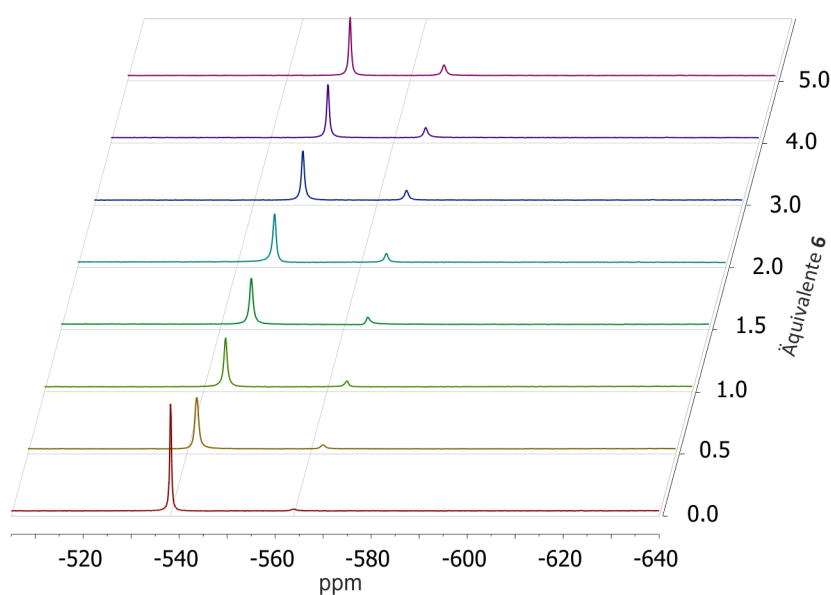
Die Bildung starker Komplexe der Komponenten mit den Natrium- oder Nitrationen ist nicht zu erwarten. Für die Behandlung des Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Systems reicht es daher aus, wenn ihr Einfluss im Rahmen der Ionenstärkeabhängigkeit der Stabilitätskonstanten berücksichtigt wird.

Den oben angeführten Literaturangaben<sup>[55,120]</sup> nach zu urteilen, ist das Zinkbenzylcyclen (**6**) bei einer Konzentration im millimolaren Bereich bei pH-Werten zwischen 7,5 bis 12 stabil. Die Untersuchung der Wechselwirkung mit Vanadiumoxoanionen kann sich also auf diesen Bereich beschränken. Insgesamt kann für eine ausreichend genaue Beschreibung des Systems unter diesen Bedingungen also die Basis des Gleichgewichtssystems auf die drei Komponenten Protonen, Vanadat und Zinkbenzylcyclen (**6**) beschränkt werden. Die Parameter für die binären Subsysteme aus Protonen und Zinkbenzylcyclen<sup>[56]</sup> sowie aus Protonen und Vanadaten<sup>[44,45,48,52]</sup> können der Literatur entnommen werden. Um nun die Stabilität und Stöchiometrie der zusätzlichen Komplexe aufzuklären, die sich bei der Wechselwirkung von Zinkbenzylcyclen und Vanadat ergeben, wurden von GEHL<sup>[12]</sup> <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopische Messreihen bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Die Daten der Messreihen bei pH 9,5, pH 8,5 und pH 7,5 bilden die Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführte Gleichgewichtsanalyse des Vanadat-Zinkbenzylcyclen-Systems.

Die <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopischen Messreihen wurden in drei verschiedenen Pufferlösungen einer Konzentration von 100 mM durchgeführt. Als Puffersäuren wurden dabei die Sulfonsäuren CAPS, EPPS und HEPES eingesetzt, von denen bekannt ist, dass sie keine starken Komplexe mit den anderen Komponenten des Systems bilden.<sup>[12,122,123]</sup> Der pH-Wert in den Messreihen wurde jeweils durch die Zugabe einer entsprechenden Menge an Natriumhydroxid eingestellt. Für jede Pufferlösung wurden jeweils 30 Proben einer Natriumorthovanadatkonzentration von 1,5 mM

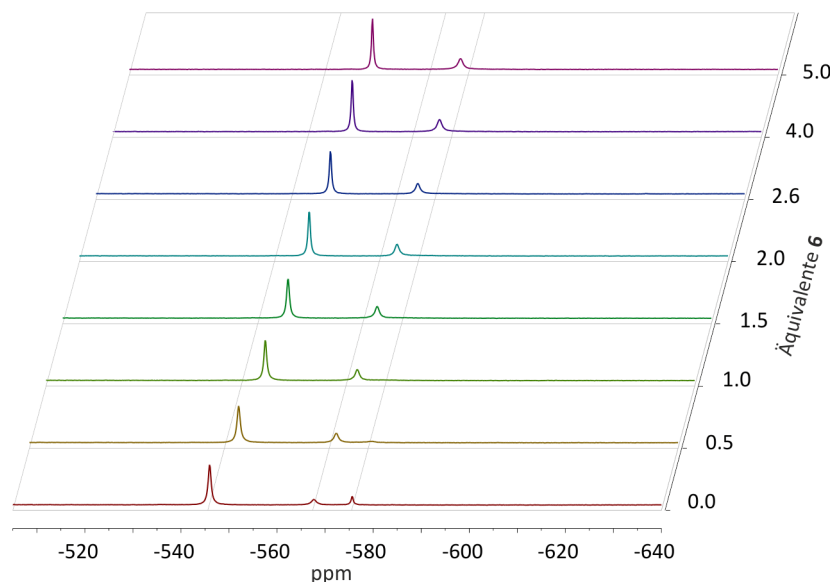
vermessen, in denen die Zinkbenzylcyclen-Konzentration schrittweise von Probe zu Probe zwischen 0 und 7,5 mM (0 - 5 Äquivalente) variiert wurde. Die Totalkonzentration der Puffersäure überstieg somit die Totalkonzentration des Natriumorthovanadats um das 65-fache und die Totalkonzentration des Zinkbenzylcyclens (6) um mindestens das 14-fache.

Die CHES-Pufferlösung wurde mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von etwa 9,5 eingestellt (100 mM CHES, 50 mM NaOH). Eine Auswahl von  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren dieser Messreihe sind in Abbildung 57 gegeben. Das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum der zinkbenzylcyclenfreien Probe (0,0 Äquiv.) der Messreihe zeigt die Signale der Monovanadate (-538 ppm) und der Divanadate (-562 ppm). Bei Erhöhung des Zinkbenzylcyclenanteils kommt es zu einer Abnahme des Integralanteils des Monovanadatsignals, das zugleich eine leichte Verbreiterung und einen Hochfeld-CIS erfährt. Das Divanadatsignal erfährt ebenfalls einen Hochfeld-CIS. Sein Integralanteil nimmt mit Zunahme des Zinkbenzylcyclens zu.



**Abb. 57:** Einige  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren aus der Messreihe einer 1,5 mM Natriumvanadatlösung einer CHES-Pufferlösung (pH~9,5). Die Erhöhung des Zinkbenzylcyclenanteils führt zu einer Zunahme des Integralanteils des Divanadatsignals auf Kosten des Monovanadatsignals. Zugleich erfahren beide Signale einen Hochfeld-CIS.

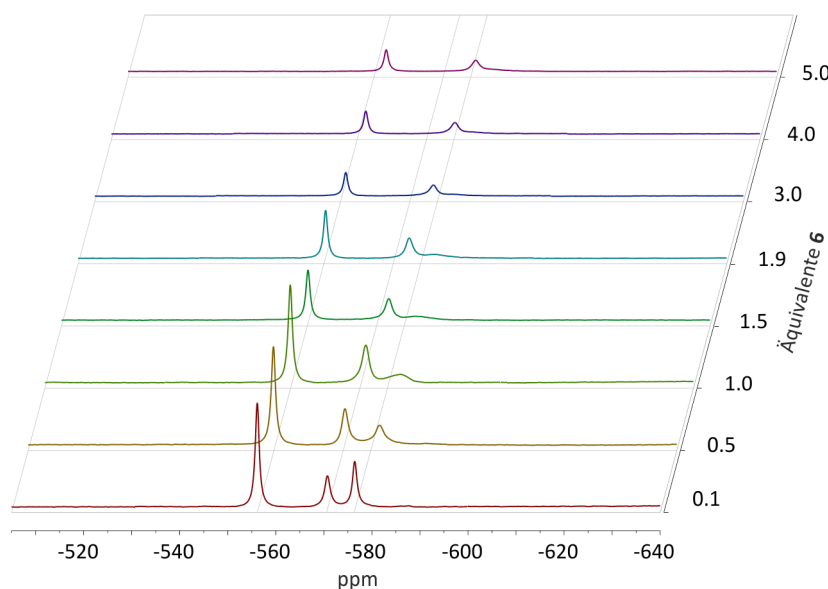
In Abbildung 58 sind einige  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren aus der Messreihe im EPPS-Puffer abgebildet. Der pH-Wert wurde mit einer Natriumhydroxidkonzentration von 73,5 mM auf 8,5 eingestellt. In Abwesenheit des Zinkbenzylcyclens tritt neben dem Monovanadat- und dem Divanadatsignal das Tetravanadatsignal (-576 ppm) auf. Die Erhöhung des Zinkbenzylcyclenanteils führt zu einem Verschwinden des Tetravanadatsignals. Wie auch im CHES-Puffer nimmt der Integralanteil des Divanadatsignals mit zunehmendem Zinkbenzylcyclenanteil zu und der des Monovanadatsignals ab. Sowohl das Monovanadat- als auch das Divanadatsignal erfahren dabei einen leichten Hochfeld-CIS.



**Abb. 58:** Einige  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Messreihe mit 1,5 mM Natriumvanadat im EPPS-Puffer (pH~8,5). Das Tetravanadatsignal verschwindet bei Zunahme des Zinkbenzylcyclenanteils, das Mono- und Divanadatsignal erfahren einen Hochfeld-CIS. Zugleich nimmt der Integralanteil des Monovanadatsignals ab und der des Divanadatsignals zu.

In der HEPES-Pufferlösung wurde der pH-Wert mit einer Natriumhydroxidkonzentration von 50 mM auf etwa 7,6 eingestellt. Die Abbildung 59 zeigt einige der Spektren aus dieser Messreihe. Es zeigt sich, dass das Monovanadatsignal bei Zunahme des Zinkbenzylcyclenanteils stark an Intensität verliert. Ebenso geht der Integralanteil des Tetravanadatsignals zurück. Zusätzlich kommt es zu einer

Verbreiterung dieses Signals. Das Divanadatsignal erfährt einen Hochfeld-CIS, eine Verbreiterung und eine Zunahme seines Integralanteils. Der Hochfeld-CIS des Divanadatsignals und die Verbreiterung der Signale der Tetravanadate und der Divanadate führen bei höheren Zinkbenzylcyclenanteilen zur einer Überlappung von Di- und Tetravanadatsignal.

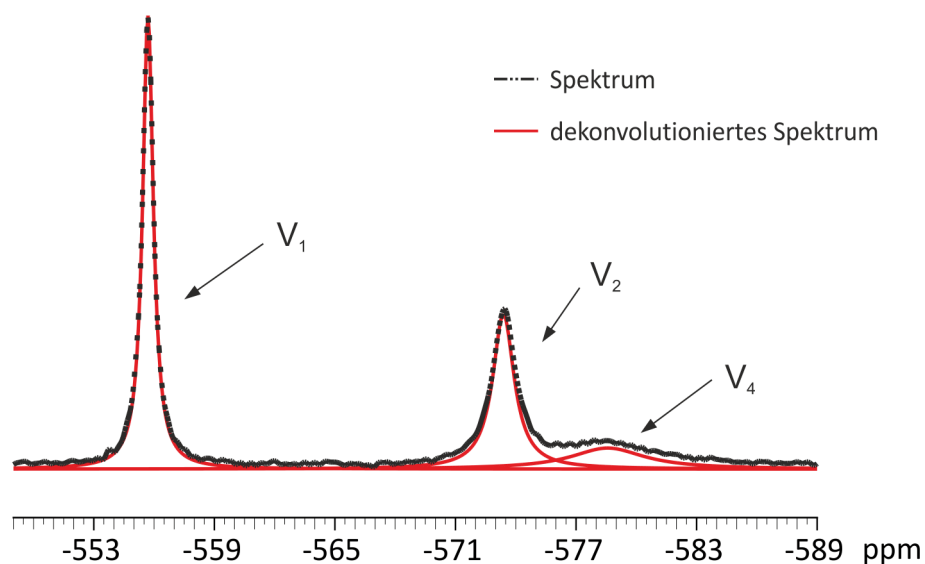


**Abb. 59:** Einige  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren aus der Messreihe mit 1,5 mM Natriumvanadat in einer HEPES-Pufferlösung (pH~7,5). Bei Zunahme des Zinkbenzylcyclenanteils kommt es zu einer Abnahme der Intensität des Monovanadatsignals. Das Tetravanadatsignal wird verbreitert und das Divanadatsignal erfährt einen Hochfeld-CIS, eine Zunahme seines Integralanteils und eine Verbreiterung.

### 2.7.2.1. Quantitative Auswertung der $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale

Grundlage für eine Gleichgewichtsanalyse anhand der gemessenen Spektren ist die quantitative Auswertung der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale. Dazu wurden die chemischen Verschiebungen und Integralanteile sämtlicher Signale in den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren ermittelt. Im Falle der Überlappung mehrerer Signale wurde hierzu näherungsweise das gemessene Signal in eine entsprechende Anzahl von LORENTZ-Funktionen dekonvolutioniert. Aufgrund des in der Probe ablaufenden Austausches von Komponenten der die Signale hervorrufenden Spezies weisen die Linienformen der Signale kein reines LORENTZ-Profil auf. Dieser Aspekt wurde bei dieser Art der

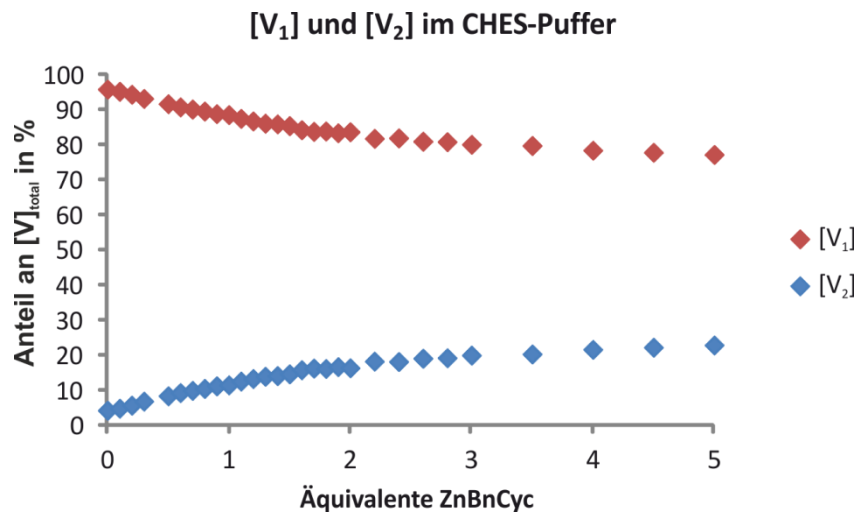
Spektrenbearbeitung vernachlässigt. Die Dekonvolution wurde mit Hilfe des Programms MestreNOVA<sup>®</sup> durchgeführt. Ein Beispiel für die Dekonvolution eines Spektrums, in dem sich die Signale des Di- und des Tetravanadats überlappen, ist in Abbildung 60 gegeben. Abgebildet ist ein Ausschnitt aus dem Spektrum des Messpunktes mit 2,2 Äquivalenten Zinkbenzylcyclen im HEPES-Puffer.



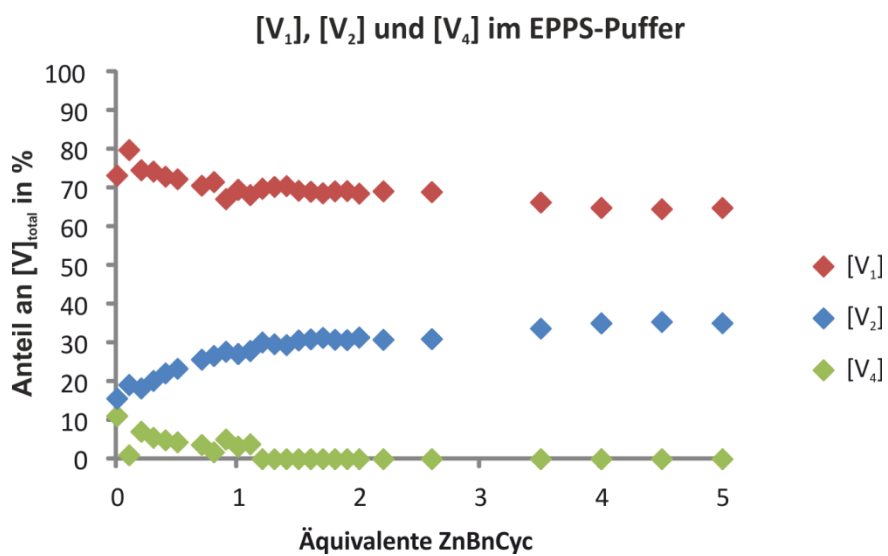
**Abb. 60:** Beispiel für die Bestimmung der Signaldaten durch Dekonvolution des <sup>51</sup>V-NMR-Spektrums in LORENTZ-Funktionen für die einzelnen Signale (H<sub>2</sub>O, 1,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 3,3 mM ZnBnCyc, 100 mM HEPES, 50 mM NaOH).

Die Ergebnisse dieser quantitativen Auswertung der <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopischen Messergebnisse sind in den Abbildungen 61 bis 66 dargestellt. Die Integralanteile wurden dabei in Gesamtkonzentrationen [V<sub>x</sub>] der einzelnen Vanadataggregate V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> umgerechnet.

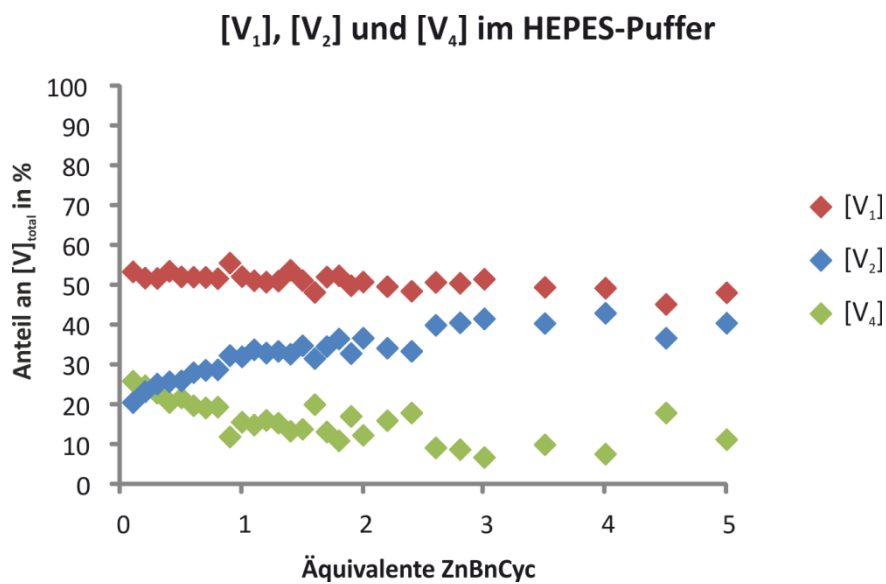




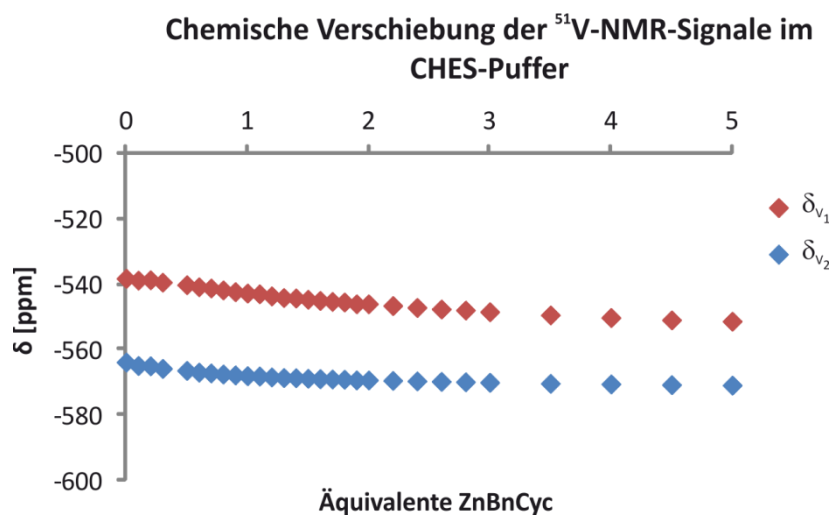
**Abb. 61:** Verteilung des Vanadiums auf die Vanadataggregate V<sub>1</sub> und V<sub>2</sub> in den Proben der Messreihe im CHES-Puffer (1,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 100 mM CHES, 50 mM NaOH).



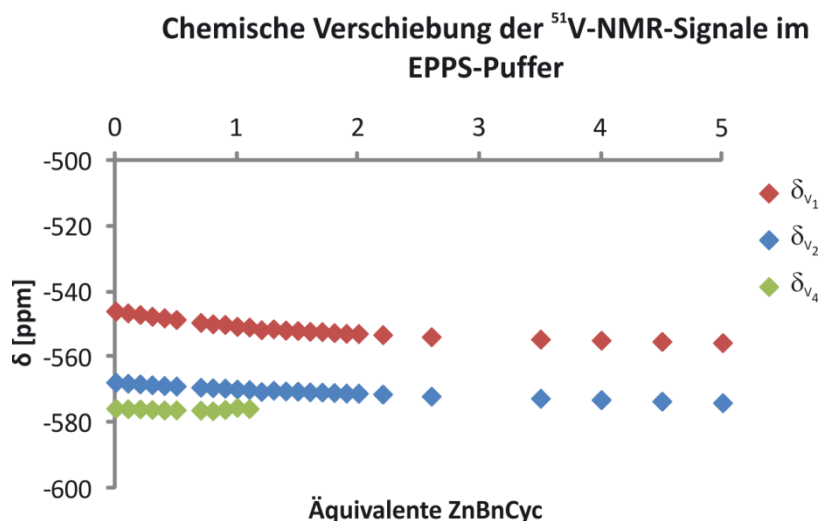
**Abb. 62:** Verteilung des Vanadiums auf die Vanadataggregate V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> und V<sub>4</sub> in den Proben der Messreihe im EPPS-Puffer (1,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 100 mM EPPS, 73 mM NaOH).



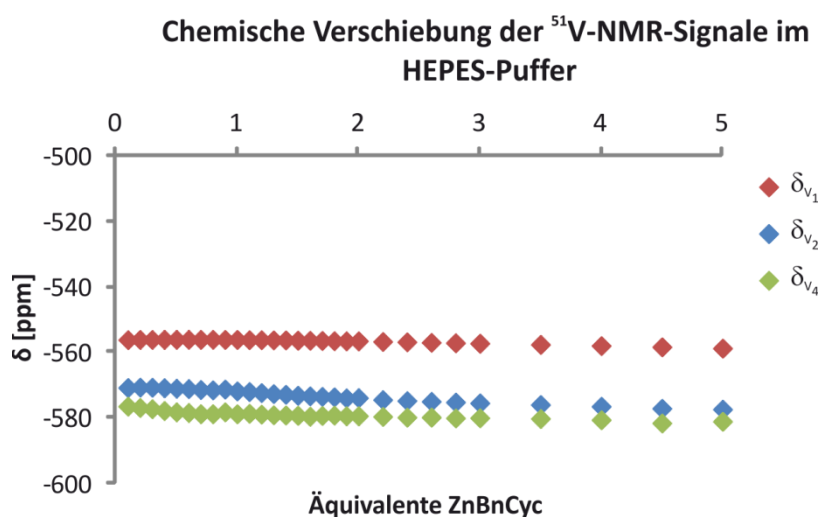
**Abb. 63:** Verteilung des Vanadiums auf die Vanadataggregate V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> und V<sub>4</sub> in den Proben der Messreihe im HEPES-Puffer (1,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 100 mM HEPES, 50 mM NaOH).



**Abb. 64:** Die chemische Verschiebung der <sup>51</sup>V-NMR-Signale in den Proben der Messreihe im CHES-Puffer (1,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 100 mM CHES, 50 mM NaOH).



**Abb. 65:** Die chemische Verschiebung der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale in den Proben der Messreihe im EPPS-Puffer (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM EPPS, 73 mM NaOH).



**Abb. 66:** Die chemische Verschiebung der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale in den Proben der Messreihe im HEPES-Puffer (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM HEPES, 50 mM NaOH).

### 2.7.2.2. Das $^{51}\text{V}$ -NMR-Peakmodell

Um anhand der erhobenen spektralen Daten eine Gleichgewichtsanalyse durchführen zu können, ist es notwendig, einen funktionalen Zusammenhang zwischen den Messwerten und den Konzentrationen der Spezies des zu entwickelnden Gleichgewichtsmodells herzustellen (siehe Kapitel 2.4.3.). Im Falle NMR-spektroskopischer Messwerte sind dazu Annahmen darüber zu treffen, welche Spezies des Gleichgewichtsmodells zu welchen Signalen im Spektrum beitragen. Anhaltspunkte für die

Aufstellung eines solchen NMR-Peakmodells liefern die gemessenen Spektren und Angaben aus der Literatur.

Aus den gemessenen  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren ist ersichtlich, dass die Komplexbildung der Vanadate mit dem Zinkbenzylcyclen nicht wie im Falle des phenoxoverbrückten Rezeptors **5** zum Auftreten neuer Signale führt. Neben der Änderung der Integralanteile der einzelnen Signale kommt es lediglich zu einem CIS und einer Veränderung der Linienform. Dies zeigt, dass der Austausch der beiden Komplexkomponenten Zinkbenzylcyclen und Vanadiumoxoanion schnell im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experimentes verläuft. Zusätzlich ist aus der Literatur bekannt, dass der Austausch von Protonen an den Vanadiumoxoanionen ebenfalls schnell im Vergleich zur NMR-Zeitskala verläuft, die Kondensations- und Hydrolysereaktionen der Vanadiumoxoanionen hingegen langsam.<sup>[44,45]</sup> Demnach ergibt sich also in den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren des Vanadat-Zinkbenzylcyclen-Systems für die verschiedenen Protolysestufen und Zinkbenzylcyclenkomplexe einer Kondensationsstufe des Vanadats jeweils ein gemeinsames koaleszentes Signal. Unter Voraussetzung dieser dynamischen Verhältnisse ergibt sich für die drei in den Messreihen beobachteten  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_4$  folgendes  $^{51}\text{V}$ -NMR-Peakmodell (Formeln 30 bis 35):

$$[V_1] = [V]_t \cdot \frac{I_{V_1}}{\sum_{x=1}^4 I_{V_x}} = \sum_n^{m_1} q_n \cdot [H_{p_n}(\text{VO}_4)_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}]^* \quad (30)$$

$$[V_2] = [V]_t \cdot \frac{I_{V_2}}{\sum_{x=1}^4 I_{V_x}} = \sum_n^{m_2} q_n \cdot [H_{p_n}(\text{V}_2\text{O}_7)_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}] \quad (31)$$

$$[V_4] = [V]_t \cdot \frac{I_{V_4}}{\sum_{x=1}^4 I_{V_x}} = \sum_n^{m_4} q_n \cdot [H_{p_n}(\text{V}_4\text{O}_{12})_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}] \quad (32)$$

$$\delta_{V_i} = \frac{\sum_n^{m_i} \delta_{H_{p_n}(\text{VO}_4)_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}} \cdot q_n \cdot [H_{p_n}(\text{VO}_4)_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}]}{[V_1]} \quad (33)$$

$$\delta_{V_2} = \frac{\sum_{m_2} \delta_{H_{p_n}(V_2O_7)_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}} \cdot q_n \cdot [H_{p_n}(V_2O_7)_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}]}{[V_2]} \quad (34)$$

$$\delta_{V_4} = \frac{\sum_{m_4} \delta_{H_{p_n}(V_4O_{12})_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}} \cdot q_n \cdot [H_{p_n}(V_4O_{12})_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}]}{[V_4]} \quad (35)$$

- $[V_x]$  Gesamtkonzentration des Vanadataggregats  $V_xO_y$
- $[V]_t$ : Vanadiumtotalkonzentration
- $I_{V_x}$ : Integral des  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signals des Aggregats  $V_xO_y$
- $p_n, q_n, r_n$ : stöchiometrische Koeffizienten der Komponenten H,  $V_xO_y$  und **6** in der n. ten Spezies, die zum betreffenden Signal beiträgt
- $m_x$ : Anzahl der Spezies, die zu dem Signal des Aggregates  $V_xO_y$  beiträgt
- $\delta_{V_x}$ : chemische Verschiebung des zum Aggregat  $V_xO_y$  gehörenden Signals
- $\delta_{H_{p_n}(V_xO_y)_{q_n}(\mathbf{6})_{r_n}}$ : chemische Verschiebung des Signals in der n. ten Spezies, die das Aggregat  $V_xO_y$  enthält
- \*) die Ladungen der Komponenten sind zwecks Bewahrung der Lesbarkeit in den Formeln 30 bis 35 nicht aufgeführt

### 2.7.2.3. Aufstellung eines Gleichgewichtsmodells für das Vanadat-Zinkbenzylcyclen-System

Erste Anhaltspunkte für die Entwicklung eines Gleichgewichtsmodells des Vanadat-Zinkbenzylcyclen-Systems liefert schon eine qualitative Betrachtung der Ergebnisse der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihen. Die Wirkung des Zinkbenzylcyclens (**6**) auf die Signale der einzelnen Vanadataggregate zeigt, dass sämtliche Aggregate Komplexe mit dem Zinkbenzylcyclen (**6**) bilden. Zudem scheinen die Komplexe des Divanadats mit dem Zinkbenzylcyclen (**6**) eine besondere Stabilität zu besitzen, wie aus der mit dem Zinkbenzylcyclengehalt zunehmenden Gesamtkonzentration des Divanadataggregats  $[V_2]$  hervorgeht. Das mit Hilfe DFT-basierter Geometrieoptimierungen ermittelte Bindungsmotiv des tetraedrisch koordinierten Vanadatanions an das Zinkbenzylcyclen (Abbildung 55) gibt zudem auch Hinweise auf die denkbaren

Stöchiometrien der gebildeten Komplexe. Auf diesen Anhaltspunkten basierend wurde ein qualitatives Gleichgewichtsmodell entworfen und mittels der in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Methode zur Gleichgewichtsanalyse mit MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup> verfeinert. Dabei wurde zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten die Summe der Fehlerquadrate der sich aus den Integralanteilen ergebenden Gesamtkonzentrationen  $[V_x]$  der einzelnen Vanadataggregate  $V_xO_y$  minimiert. Die Fehlerquadrate der chemischen Verschiebung der Signale wurden nicht berücksichtigt, da keine Informationen hinreichender Genauigkeit über die chemischen Verschiebungen der einzelnen komplexen Spezies bekannt sind. Die Vielzahl unbekannter messmethodenspezifischer Parameter in Kombination mit den im Vergleich zur Breite des Absorptionsbereichs der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale<sup>[21]</sup> sehr geringen beobachteten CISs macht daher die chemische Verschiebung für die Stabilitätskonstantenbestimmung unbrauchbar.

Das gesamte Gleichgewichtsmodell, das auf diese Weise ermittelt wurde, ist in den Tabellen 12 und 13 wiedergegeben.

**Tab. 12:** Thermodynamische Daten der Puffersäuren und des Lösungsmittels in der Gleichgewichtsanalyse für das wässrige Zinkbenzylcyclen-Vanadat-System.

Komponente	$\text{pK}_s^{\text{a)}$
CHES	9,46 <sup>[131]</sup>
EPPS	7,98 <sup>[131]</sup>
HEPES	7,46 <sup>[131]</sup>
H <sub>2</sub> O	13,76 <sup>[52]</sup>

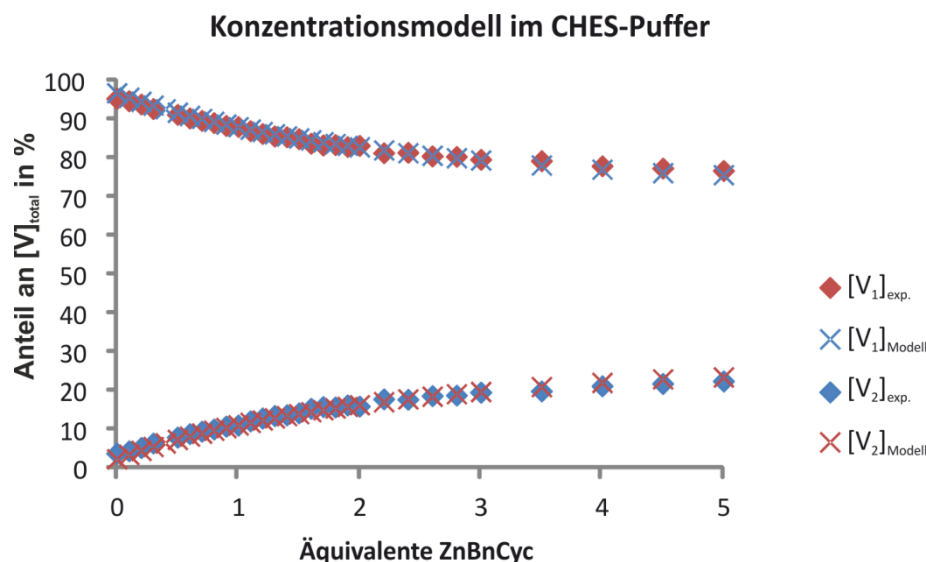
a) Die Werte aus der Literatur wurden mit der DAVIES-Gleichung<sup>[110]</sup> auf eine Ionenstärke von  $I=0,15$  M umgerechnet.

**Tab. 13:** Daten für das Subsystem der Spezies aus Protonen, Vanadat und Zinkbenzylcyclen. Die Angaben für die Stabilitätskonstanten  $\beta_{pqr}$  beziehen sich auf die Bildungsreaktion  $p H^+ + q VO_4^{3-} + r ZnBnCyc^{2+} \rightarrow H_p(VO_4)_q(ZnBnCyc)_r^{(p-3q+2r)+}$ .

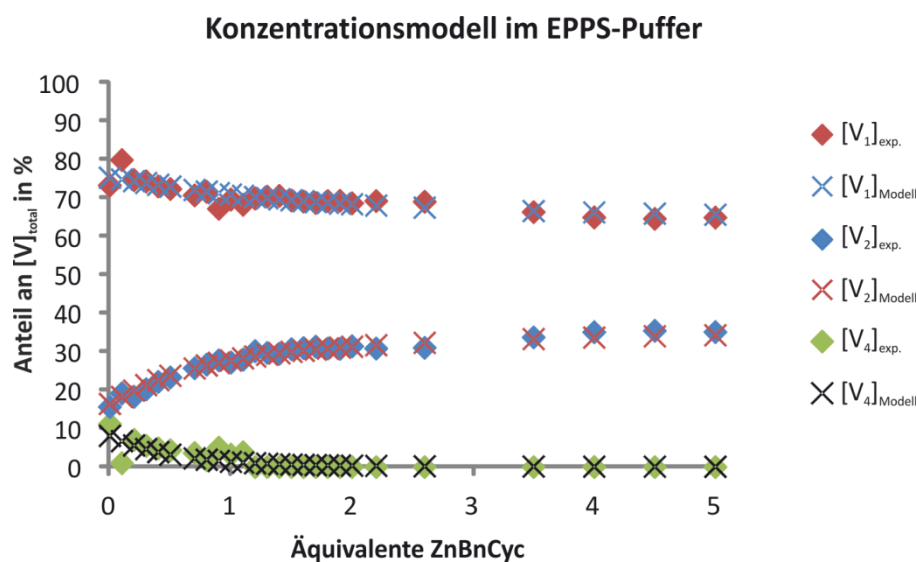
<b>p</b>	<b>q</b>	<b>r</b>	<b>Formel des Komplexes</b>	<b>log <math>\beta_{pqr}^{a)}</math></b>
1	1	0	$HVO_4^{2-}$	12,9 <sup>[48]</sup>
2	1	0	$H_2VO_4^-$	21,1 <sup>[52]</sup>
2	2	0	$V_2O_7^{4-}$	26,0 <sup>[52]</sup>
3	2	0	$HV_2O_7^{3-}$	36,3 <sup>[52]</sup>
4	2	0	$H_2V_2O_7^{2-}$	44,8 <sup>[52]</sup>
6	4	0	$V_4O_{13}^{6-}$	74,4 <sup>[52]</sup>
7	4	0	$HV_4O_{13}^{5-}$	83,7 <sup>[52]</sup>
8	4	0	$V_4O_{12}^{4-}$	93,6 <sup>[52]</sup>
10	5	0	$V_5O_{15}^{5-}$	116,6 <sup>[52]</sup>
24	10	0	$V_{10}O_{28}^{6-}$	261,2 <sup>[52]</sup>
25	10	0	$HV_{10}O_{28}^{5-}$	267,8 <sup>[52]</sup>
26	10	0	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	272,0 <sup>[52]</sup>
27	10	0	$H_3V_{10}O_{28}^{3-}$	273,8 <sup>[52]</sup>
4	1	0	$VO_2^+$	28,1 <sup>[52]</sup>
-1	0	1	$[(ZnBnCyc)(OH)]^+$	-7,6 <sup>[56]</sup>
1	1	1	$[(ZnBnCyc)(HVO_4)]$	16,70 ( $\pm 0,15$ )
2	2	1	$[(ZnBnCyc)(V_2O_7)]^{2-}$	32,18 ( $\pm 0,04$ )
2	2	2	$[(ZnBnCyc)_2(V_2O_7)]$	35,73 ( $\pm 0,36$ )
3	2	1	$[(ZnBnCyc)(HV_2O_7)]^-$	40,60 ( $\pm 0,16$ )
3	2	2	$[(ZnBnCyc)_2(HV_2O_7)]^+$	43,64 ( $\pm 0,23$ )
8	4	2	$[(ZnBnCyc)_2(V_4O_{12})]$	99,93 ( $\pm 0,37$ )
8	4	4	$[(ZnBnCyc)_4(V_4O_{12})]^{4+}$	105,58 ( $\pm 0,51$ )

a) Die Werte wurden mit der DAVIES-Gleichung<sup>[110]</sup> auf eine Ionenstärke von  $I=0,15$  M umgerechnet.

Ein Vergleich der sich aus diesem Modell ergebenden Integralanteile mit den experimentell ermittelten zeigen die Abbildungen 67 bis 69.

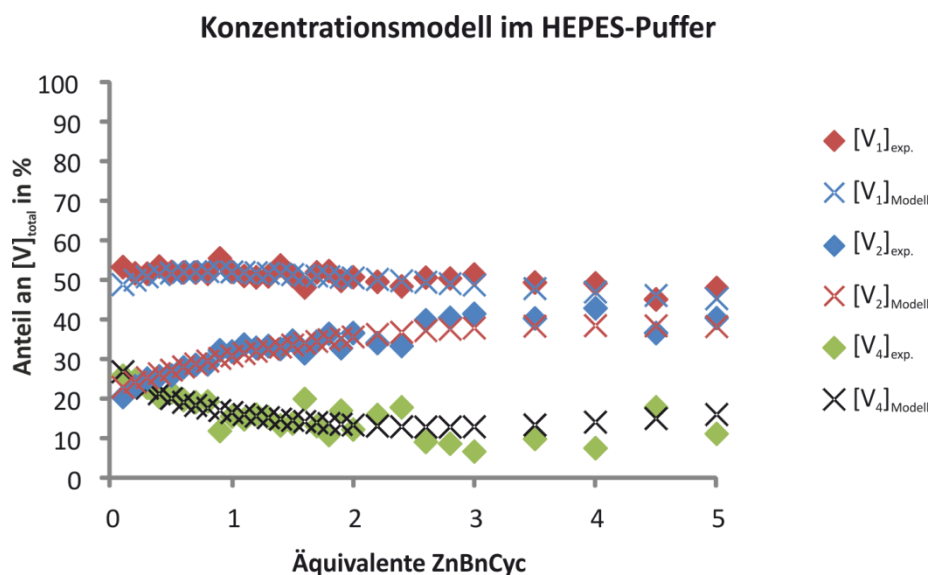


**Abb. 67:** Vergleich der mit dem Gleichgewichtsmodell aus den Tabellen 12 und 13 modellierten  $^{51}\text{V}$ -NMR-Integralanteile der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale mit den experimentell bestimmten Werten in der Messreihe in CHES-Pufferlösung (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0-7,5 mM ZnBnCyc (6)).



**Abb. 68:** Vergleich der mit dem Gleichgewichtsmodell aus den Tabellen 12 und 13 modellierten  $^{51}\text{V}$ -NMR-Integralanteile der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale mit den experimentell bestimmten Werten in der Messreihe in CHES-Pufferlösung (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM EPPS, 73 mM NaOH, 0-7,5 mM ZnBnCyc (6)).





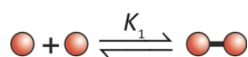
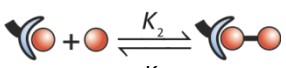
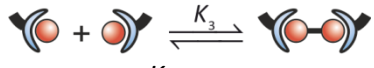
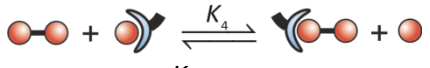
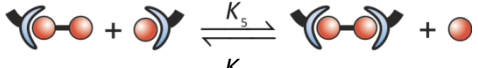



**Abb. 69:** Vergleich der mit dem Gleichgewichtsmodell aus den Tabellen 12 und 13 modellierten  $^{51}\text{V}$ -NMR-Integralanteile der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale mit den experimentell bestimmten Werten in der Messreihe in CHES-Pufferlösung (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM HEPES, 50 mM NaOH, 0-7,5 mM ZnBnCyc (6)).

Aus den Stabilitätskonstanten in Tabelle 13 ergibt sich für das Hydrogenmonovanadat eine Assoziationskonstante von  $10^{3,8} \text{ M}^{-1}$ . Das Divanadat wird mit einer Assoziationskonstante von  $10^{6,8} \text{ M}^{-1}$  wesentlich stärker gebunden, während die Bindung einer zweiten Zinkbenzylcycleneinheit mit einer Assoziationskonstante von  $10^{3,3} \text{ M}^{-1}$  schwächer ausfällt. Die Bindung des Zinkbenzylcyclens an das protonierte Divanadatanion ist mit einer Assoziationskonstante von  $10^{4,3} \text{ M}^{-1}$  etwas schwächer als die des unprotonierten Divanadats. Auch hier wird die zweite Zinkbenzylcycleneinheit mit einer Assoziationskonstante von  $10^{3,0} \text{ M}^{-1}$  schwächer gebunden als die erste Einheit. Durch die Komplexbildung mit Zinkbenzylcyclen wird das Proton des Hydrogendivanadats acidifiziert und der  $\text{pK}_s$ -Wert sinkt von 10,3 im freien Hydrogendivanadat auf 8,4 im Komplex mit einer Zinkbenzylcycleneinheit und auf 7,9 im Komplex mit zwei Zinkbenzylcyclenliganden.

### 2.7.2.4. Thermodynamischer Einfluss der Zinkbenzylcyclenkomplexierung auf das Monovanadat-Divanadat-Gleichgewicht

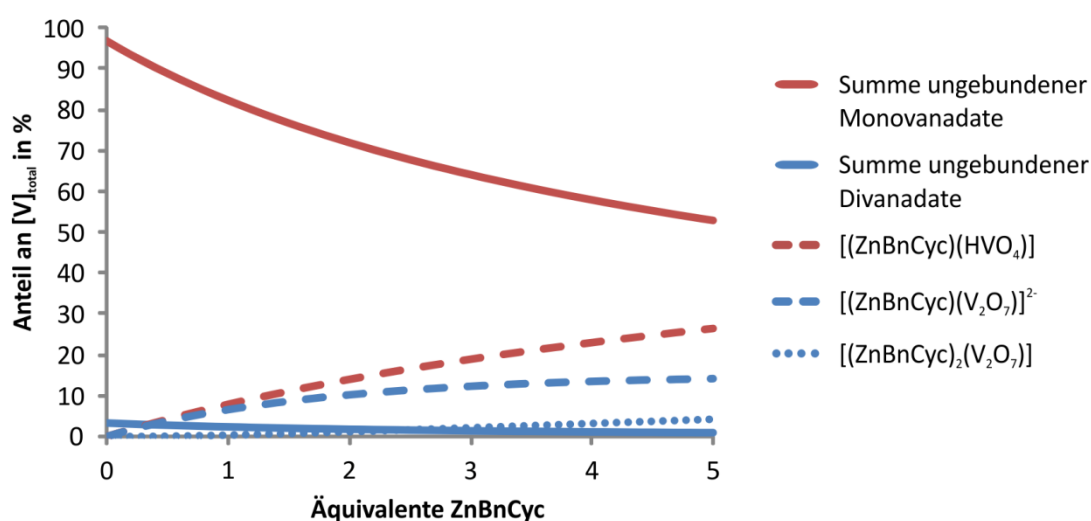
Aus den Stabilitätskonstanten im Gleichgewichtsmodell lassen sich die freien Reaktionsenthalpien der Kondensationsreaktionen von Mono- zu Divanadat berechnen (Tabelle 14, Rechnungen siehe Anhang Kap. 5.1).

**Tab. 14:** Die freien Enthalpien ( $\Delta G^\circ$ ) für die Kondensation von Monovanadat- zu Divanadateinheiten in Gegenwart von Zinkbenzylcyclen (**6**).

Reaktionsschema a), b)	log K	$\Delta G^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
 $2 \text{HVO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_1} \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	0,15 (k.A.) <sup>[52]</sup>	-0,9 (k.A.) <sup>[52]</sup>
 $\text{HVO}_4^{2-} + \text{HVO}_4\text{L} \xrightleftharpoons{K_2} \text{V}_2\text{O}_7\text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2,56 ( $\pm 0,19$ )	-14,60 ( $\pm 1,08$ )
 $2 \text{HVO}_4\text{L} \xrightleftharpoons{K_3} \text{V}_2\text{O}_7\text{L}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,33 ( $\pm 0,66$ )	-13,29 ( $\pm 3,76$ )
 $2 \text{HVO}_4\text{L} \xrightleftharpoons{K_4} \text{V}_2\text{O}_7\text{L}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,41 ( $\pm 0,19$ )	-13,74 ( $\pm 1,08$ )
 $\text{V}_2\text{O}_7\text{L}^{2-} + \text{HVO}_4\text{L} \xrightleftharpoons{K_5} \text{V}_2\text{O}_7\text{L}_2 + \text{HVO}_4^{2-}$	-0,23 ( $\pm 0,55$ )	1,31 ( $\pm 3,14$ )
a)  : V <sub>1</sub> -Einheit;  : V <sub>2</sub> -Einheit,  : ZnBnCyc-Einheit b) L: ZnBnCyc( <b>6</b> )		

Die Betrachtung der Kondensationsreaktionen von Monovanadat zu Divanadat unter Beteiligung des Zinkbenzylcyclens zeigt, dass die thermodynamische Triebkraft der Kondensation durch die Komplexbildung mit Zinkbenzylcyclen zunimmt. Unter Beteiligung einer Zinkbenzylcyclenkomponente wird die Triebkraft der

Kondensation um  $13,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  erhöht. Die Beteiligung zweier Zinkbenzylcyclenkomponenten führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Triebkraft der Kondensation, allerdings fällt diese Erhöhung mit nur  $12,39 \text{ kJ mol}^{-1}$  etwas niedriger aus. In diesem Verhältnis drückt sich eine Destabilisierung des Zinkbenzylcyclen-Divanadat-Komplexes durch das Hinzutreten einer weiteren Zinkbenzylcycleneinheit aus. Im Vergleich der freien Reaktionsenthalpie der Ligandenaustauschreaktionen zwischen dem Zinkbenzylcyclen-Monovanadat-Komplex und dem Divanadat bzw. dem Zinkbenzylcyclen-Divanadat-Komplex tritt dieser Effekt deutlicher hervor: Der Austausch eines ans Zinkbenzylcyclen (**6**) gebundenen Hydrogenmonovanadats gegen Divanadat weist eine freie Reaktionsenthalpie von  $-13,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  auf, der Übergang eines zweiten Zinkbenzylcyclenliganden aus einem Komplex mit Hydrogenmonovanadat auf diese Divanadateinheit hingegen erfordert  $1,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Bei Berücksichtigung der Standardabweichungen der Stabilitätskonstanten lässt sich jedoch nicht genau sagen, ob der Effekt eines zweiten Zinkbenzylcyclenliganden eher stabilisierend oder eher destabilisierend wirkt. Sicher ist jedoch, dass der insgesamt stabilisierende Effekt der Zinkbenzylcyclenkomplexierung im Wesentlichen schon von einem einzigen Liganden am Divanadat hervorgerufen wird und der Einfluss des zweiten Liganden im Vergleich dazu gering ist. Insgesamt wird auf Grund der Stabilisierung des Divanadats im Komplex mit Zinkbenzylcyclen durch die Zugabe von Zinkbenzylcyclen zu einer Vanadatlösung die Kondensation von Monovanadat in Divanadat induziert (Abbildung 70).



**Abb. 70:** Speciation-Plot des Vanadat-Rezeptor-Systems mit Zinkbenzylcyclen (**6**) bei pH 9,5 (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 0-7,5 mM ZnBnCyc (**6**), pH=9,5, I=0,15 M).

### 2.7.2.5. Vergleich des Zinkbenzylcyclens mit anderen Oxoanionenrezeptoren

Aus den pH-unabhängigen Assoziationskonstanten des Divanadats und des Monovanadats lassen sich die pH-abhängigen Konstanten für pH 7 berechnen. Ein Vergleich mit der Monomer-Dimer-Selektivität der literaturbekannten Phosphatrezeptoren (siehe Kapitel 2.1.2) wird so möglich.

Für pH 7 ergeben sich für das Zinkbenzylcyclen folgende phänomenologische Assoziationskonstanten (Formeln 36 - 39):

$$K_V = \frac{[\text{HVO}_4(\mathbf{6})]}{([\mathbf{6}^{2+}] + [\text{H}_1(\mathbf{6})^-]) \cdot ([\text{VO}_4^{3-}] + [\text{HVO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{VO}_4^-])} \quad (36)$$

$$\lg K_V^{\text{pH } 7} = 2,51 \quad (37)$$

$$K_{V_2}^{1:1} = \frac{[\text{V}_2\text{O}_7(\mathbf{6})^{2-}] + [\text{HV}_2\text{O}_7(\mathbf{6})^-]}{([\mathbf{6}^{2+}] + [\text{H}_1(\mathbf{6})^-]) \cdot ([\text{V}_2\text{O}_7^{4-}] + [\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}] + [\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}])} \quad (38)$$

$$\lg K_{V_2}^{\text{pH } 7} = 2,78 \quad (39)$$

Im Vergleich zu den in Kapitel 2.1.2 aufgeführten Rezeptoren, die Mono- und Diphosphat unterschiedlich stark binden, ist sowohl die Affinität als auch die Selektivität von Zinkbenzylcyclen gegenüber Mono- und Divanadat gering. Bislang ist Zinkbenzylcyclen jedoch der einzige bekannte Rezeptor, für den eine bevorzugte Bindung von Divanadat gegenüber Monovanadat in Wasser nachgewiesen worden ist.

### 2.7.2.6. Extrapolation der chemischen Verschiebung der $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale der beteiligten Spezies

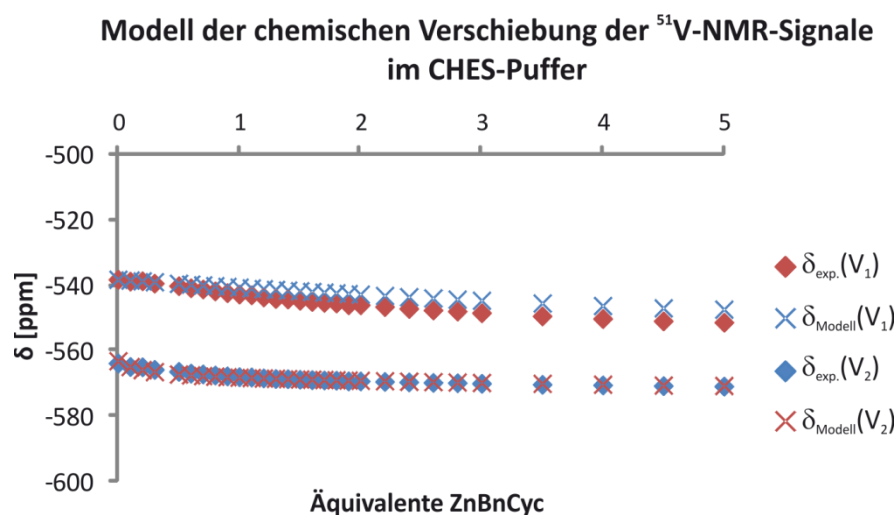
Um auf Grundlage der Ergebnisse der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe eine Abschätzung der chemischen Verschiebungen der Signale der einzelnen komplexen Spezies zu erhalten, wurden diese unter Voraussetzung des Gleichgewichtsmodells extrapoliert, das auf der Analyse der Integralanteile beruht. Dazu wurde die Summe der Quadrate der Abweichung der aus den Gleichungen 33, 34 und 35 des Peakmodells sich ergebenden chemischen Verschiebungen von den experimentell bestimmten Werten durch Optimierung der chemischen Verschiebungen der Signale der einzelnen Spezies minimiert. Dies geschah unter Verwendung des MICROSOFT-

EXCEL<sup>®</sup> Add-ins Solver. Die Ergebnisse der Extrapolation sind in Tabelle 15 angegeben.

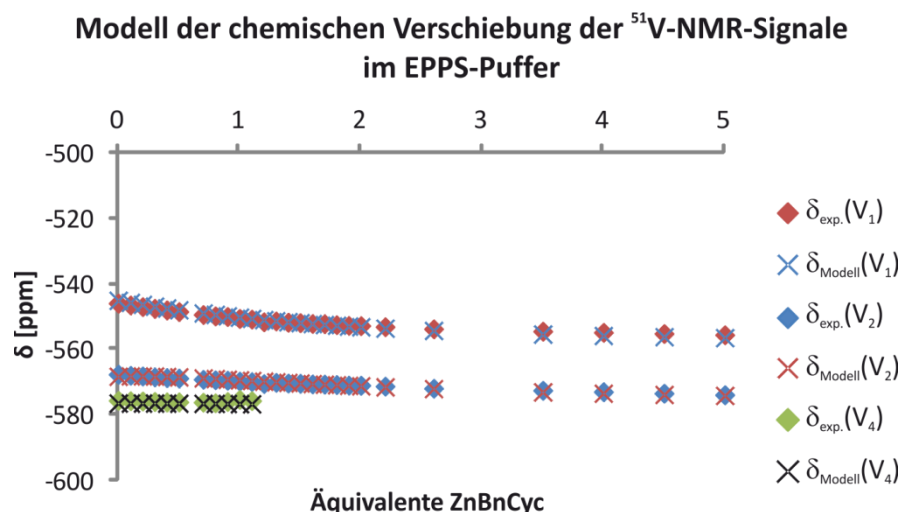
**Tab. 15:** Die durch Parameteroptimierung unter Voraussetzung des Gleichgewichtsmodells extrapolierten chemischen Verschiebungen der <sup>51</sup>V-NMR-Signale der einzelnen Spezies im Zinkbenzylcyclen-Vanadat-System.

Spezies	$\delta$ [ppm]
$[(\text{ZnBnCyc})(\text{HVO}_4)]$	-558,91 ( $\pm 0,49$ )
$[(\text{ZnBnCyc})(\text{V}_2\text{O}_7)]^{2-}$	-568,85 ( $\pm 0,68$ )
$[(\text{ZnBnCyc})_2(\text{V}_2\text{O}_7)]$	-576,12 ( $\pm 1,99$ )
$[(\text{ZnBnCyc})(\text{HV}_2\text{O}_7)]^-$	-565,80 ( $\pm 1,65$ )
$[(\text{ZnBnCyc})_2(\text{HV}_2\text{O}_7)]^+$	-579,98 ( $\pm 1,52$ )
$[(\text{ZnBnCyc})_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]$	-579,59 ( $\pm 0,79$ )
$[(\text{ZnBnCyc})_4(\text{V}_4\text{O}_{12})]^{4+}$	-581,14 ( $\pm 1,34$ )

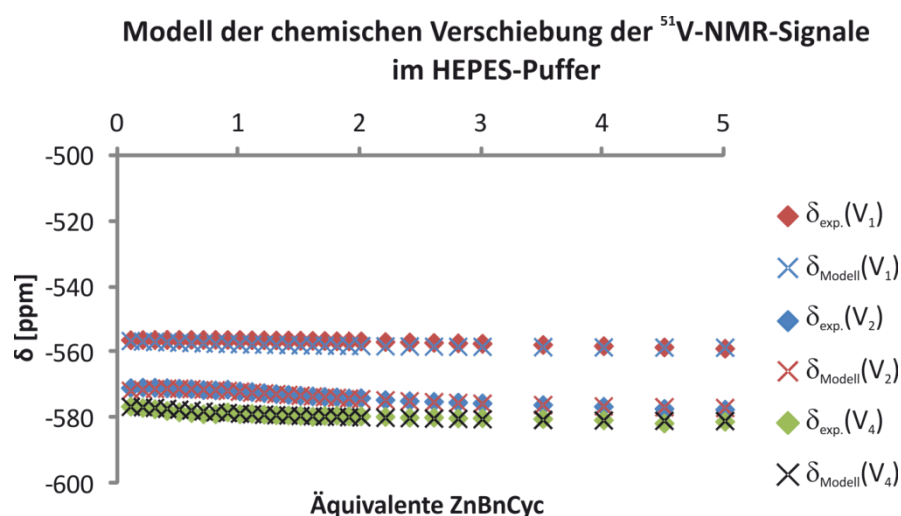
Ein Vergleich des auf diese Weise ermittelten Modells für die chemische Verschiebung mit den experimentell ermittelten Daten ist in den Abbildungen 71 bis 73 gegeben.



**Abb. 71:** Vergleich der auf Grundlage der Daten in den Tabellen 12, 13 und 15 modellierten Verschiebungen der <sup>51</sup>V-NMR-Signale mit den experimentell bestimmten Werten in der Messreihe in CHES-Pufferlösung (1,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0-7,5 mM ZnBnCyc (6)).



**Abb. 72:** Vergleich der auf Grundlage der Daten in den Tabellen 12, 13 und 15 modellierten Verschiebungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale mit den experimentell bestimmten Werten in der Messreihe in EPPS-Pufferlösung (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM EPPS, 73 mM NaOH, 0-7,5 mM ZnBnCyc (6)).



**Abb. 73:** Vergleich der auf Grundlage der Daten in den Tabellen 12, 13 und 15 modellierten Verschiebungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale mit den experimentell bestimmten Werten in der Messreihe in HEPES-Pufferlösung (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM HEPES, 50 mM NaOH, 0-7,5 mM ZnBnCyc (6)).

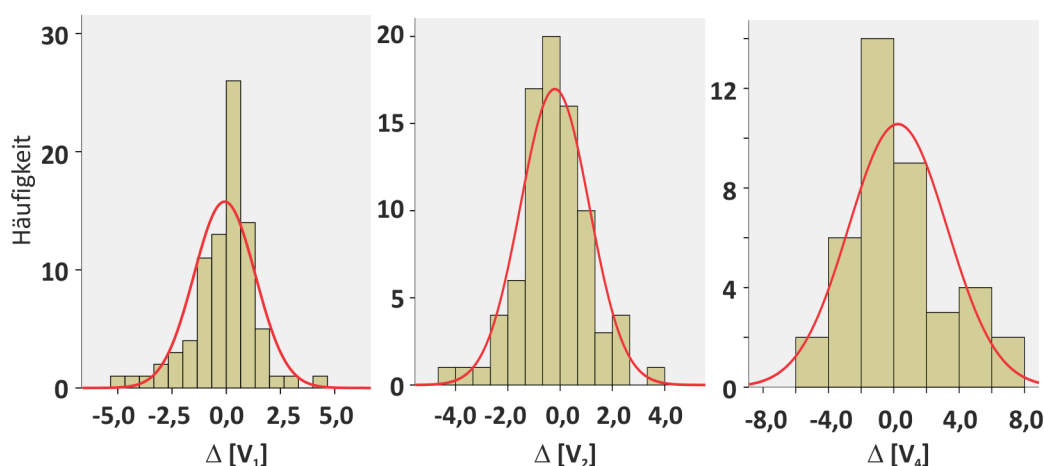
Im basischen Milieu des CHES-Puffers ( $\text{pH} \sim 9,5$ ) weist das Modell für die chemische Verschiebung des Monovanadatsignals eine systematische Abweichung auf. Diese ist möglicherweise auf die Bildung eines geringen Anteils einer im Gleichgewichtsmodell nicht berücksichtigten Monovanadatspezies zurückzuführen. Die

vergleichsweise geringe Abweichung im Modell für die chemische Verschiebung und die gute Übereinstimmung des Modells für den Integralanteil sprechen dafür, dass die nur bei hohen pH-Werten auftretende nicht im Gleichgewichtsmodell integrierte Spezies nur in geringer Konzentration vorliegt.

Die so ermittelten chemischen Verschiebungen der einzelnen Spezies ergeben, dass die Komplexierung mit Zinkbenzylcyclen stets zu einem Hochfeld-CIS des  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signals führt. Dieser CIS beträgt für das unprotonierte Divanadatanion 8 ppm bei der Komplexierung mit einem Liganden und 16 ppm bei der Komplexierung mit zwei Liganden. Das Signal des protonierten Divanadatanions wird bei der ersten Komplexierung um 4 ppm nach Hochfeld verschoben, bei Komplexierung mit zwei Zinkbenzylcycleneinheiten um 17 ppm. In Anbetracht der Standardabweichungen sind die CISs denen beim unprotonierten Divanadatanion vergleichbar. Das Signal des zyklischen Tetravanadatanions reagiert mit einem CIS von etwa 3-5 ppm offensichtlich nicht so empfindlich auf die Komplexbildung mit Zinkbenzylcyclen. Das Signal des Hydrogenmonovanadatanions reagiert auf die Protonierung mit einem Hochfeld-CIS von 23 ppm empfindlicher als sämtliche anderen Vanadium-oxoanionen.<sup>[44,45]</sup> Ebenso zeigt auch die Komplexierung mit Zinkbenzylcyclen beim Hydrogenmonovanadat den stärksten Einfluss mit einem CIS von gut 20 ppm.

### 2.7.2.7. Kritische Betrachtung des Gleichgewichtsmodells

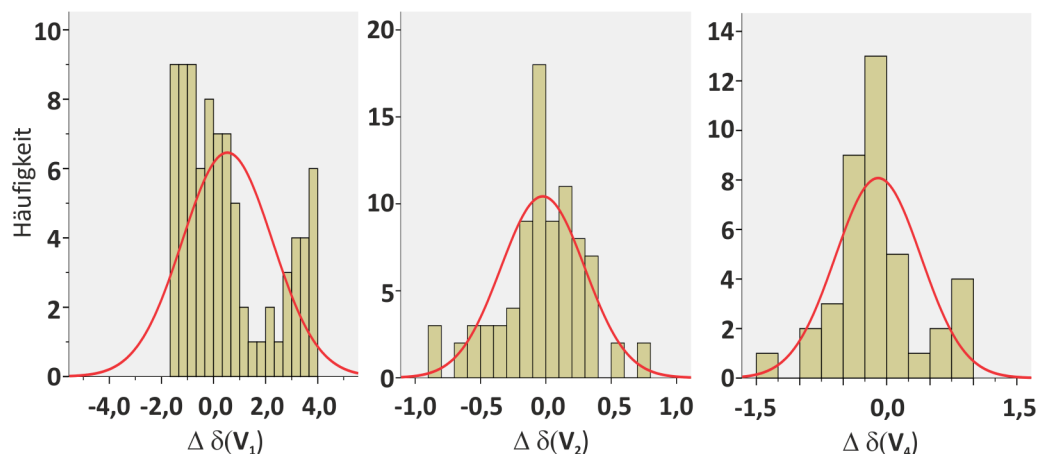
Das Gleichgewichtsmodell, das auf Grundlage der Integraldaten bestimmt wurde, liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Der qualitative Vergleich der Fehlerverteilung mit einer entsprechenden Normalverteilung zeigt lediglich bei den Integralen des Monovanadatsignals eine kleine systematische Abweichung (Abbildung 74).



**Abb. 74:** Vergleich der Verteilung der Abweichungen zwischen modellierten und experimentellen Integralanteilen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale und den entsprechenden Normalverteilungen.

Die Gründe für die Abweichung können vielfältig sein. Unter anderem könnte auch eine im Rahmen der Gleichgewichtsanalyse auf Grund ihrer geringen Konzentration nicht entdeckte Spezies den Defekt erklären. Einen Hinweis hierauf könnte die Betrachtung der Abweichungen im aus dem Gleichgewichtsmodell extrapolierten Modell der chemischen Verschiebung liefern. Auch dieses Modell liefert eine recht gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Eine systematische Abweichung tritt auch hier im Wesentlichen nur für das Monovanadatsignal auf (Abbildung 75).





**Abb. 75:** Vergleich der Verteilung der Abweichungen zwischen modellierten und experimentellen chemischen Verschiebungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale und den entsprechenden Normalverteilungen.

Das Modell liefert gerade für die Messreihe im CHES-Puffer eine systematische Abweichung für die Messpunkte, an denen ein Überschuss an Zinkbenzylcyclen vorliegt (Abbildung 71). Die Unstimmigkeiten im Modell scheinen sich also im Wesentlichen auf Spezies zu beziehen, die in diesen Bedingungen vorliegen. Möglicherweise wird das komplexierte Hydrogenmonovanadat im CHES-Puffer teilweise schon deprotoniert, was im Gleichgewichtsmodell nicht berücksichtigt wurde. Im Vergleich zu einem von einer Protonierung an der Monovanadateinheit induzierten CIS sind die beobachteten Abweichungen jedoch gering, sodass die Konzentration an nicht berücksichtigter Spezies relativ klein zu sein scheint. Dies wird auch durch die gute Übereinstimmung des Modells für die Integralanteile mit den experimentellen Daten bestätigt.

Die Standardabweichungen der ermittelten thermodynamischen Daten sind verhältnismäßig gering. Ebenso liegen die Größen der Werte in einem plausiblen Bereich, sodass der ermittelte Parametersatz den Erwartungen nicht zuwiderläuft.

### 2.7.3. Untersuchung des kinetischen Effekts der Zinkbenzylcyclenkomplexierung auf die Vanadatcondensationsreaktion mit $^{51}\text{V}$ -EXSY-NMR

Für die Verwendung einer oxoanionenbindenden Einheit in einem photoschaltbaren Rezeptor zur lichtgetriebenen Synthese ist neben dessen thermodynamischen Effekten auf die Substrate auch sein Einfluss auf ihre kinetische Stabilität von Bedeutung. Für die Untersuchung der Geschwindigkeit von Reaktionen, die den Austausch von Vanadium(V) beinhalten, steht mit der  $^{51}\text{V}$ -EXSY-NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode zur Verfügung. Mit dieser Methode können die Gesamtraten des Magnetisierungsaustausches zwischen zwei Vanadium(V)-Spezies mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum gemessen werden. Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der  $^{51}\text{V}$ -EXSY-NMR-Messung ist, dass der dem Magnetisierungsaustausch zu Grunde liegende chemische Austausch langsam im Vergleich zur  $^{51}\text{V}$ -NMR-Zeitskala ist und sich somit auch getrennte Signale für die Austauschpartner ergeben.

Das EXSY-NMR-Experiment beruht auf der auch für das NOESY- und COSY-Experiment verwandten Pulssequenz.<sup>[104]</sup> Im BLOCH'schen Vektormodell stellt es sich folgendermaßen dar: Nach dem ersten  $90^\circ$ -Puls kommt es während der sich anschließenden Evolutionszeit  $t_1$  zu einer Entwicklung der Quermagnetisierung entsprechend der LAMOR-Frequenz der betreffenden Kerne. Am Ende der Evolutionszeit erfolgt ein zweiter  $90^\circ$ -Puls. Dieser erzeugt für jeden beteiligten Kernspin eine longitudinale z-Magnetisierung, deren Größe von der Länge der Evolutionszeit und der seiner LAMOR-Frequenz abhängt. Mit dem in der sich nun anschließenden Mischzeit  $t_{\text{mix}}$  ablaufenden chemischen Austausch der Kerne unterschiedlicher LAMOR-Frequenz kommt es auch zu einem Austausch der ihnen entsprechenden Magnetisierungsanteile. Die Mischzeit wird mit einem dritten  $90^\circ$ -Puls beendet, dem die Detektion des Signals folgt (Abbildung 76, Abbildung 77).

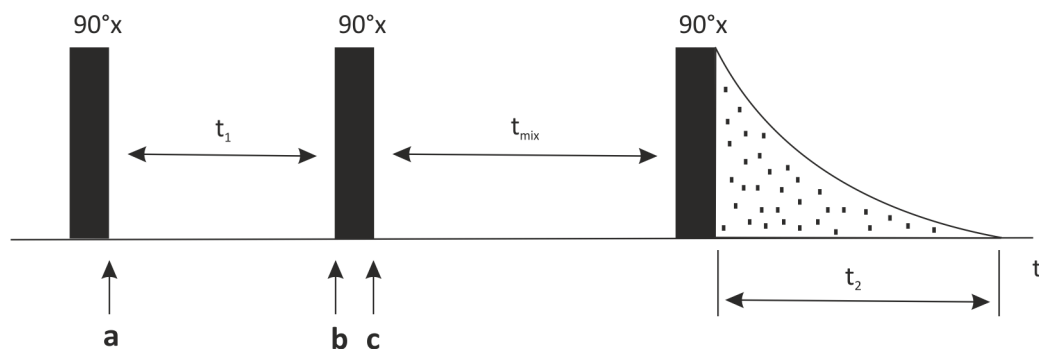


Abb. 76: Pulsdiagramm des EXSY-Experimentes.

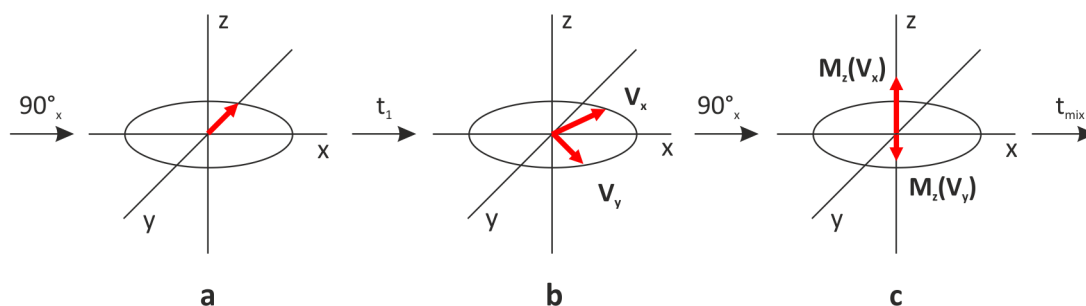


Abb. 77: Schematische Darstellung der Magnetisierungen der beiden Spins der austauschenden Kerne  $V_x$  und  $V_y$  im BLOCH'schen Vektormodell.

Ist der chemische Austausch der einzige dem Magnetisierungsaustausch zu Grunde liegende Mechanismus, entspricht die Ratenkonstante des Magnetisierungsaustausches der Ratenkonstante des chemischen Austausches. Für den Zusammenhang der Ratenkonstanten des Magnetisierungsaustausches mit den Intensitäten im EXSY-NMR-Spektrum haben MACURA *et al.* folgende Formel abgeleitet (Formel 40):<sup>[132]</sup>

$$I_{i,j}(t_m) = \left( e^{-\underline{\mathbf{R}} \cdot t_m} \right)_{i,j} \cdot M_j^\circ \quad (40)$$

$I_{i,j}$ : Intensität des 2D-NMR-Spektrums

$t_m$ : Mischzeit

$\underline{\mathbf{R}}$ : Matrix der Austauschratenkonstanten

$M_j^\circ$ : Magnetisierung des Signals  $j$  zum Beginn der Mischzeit

Die Matrix der Ratenkonstanten  $\underline{\mathbf{R}}$  lässt sich daraus folgendermaßen bestimmen (Formeln 41 und 42):<sup>[133]</sup> Mit der Matrix  $\underline{\mathbf{A}}$  aus den Elementen

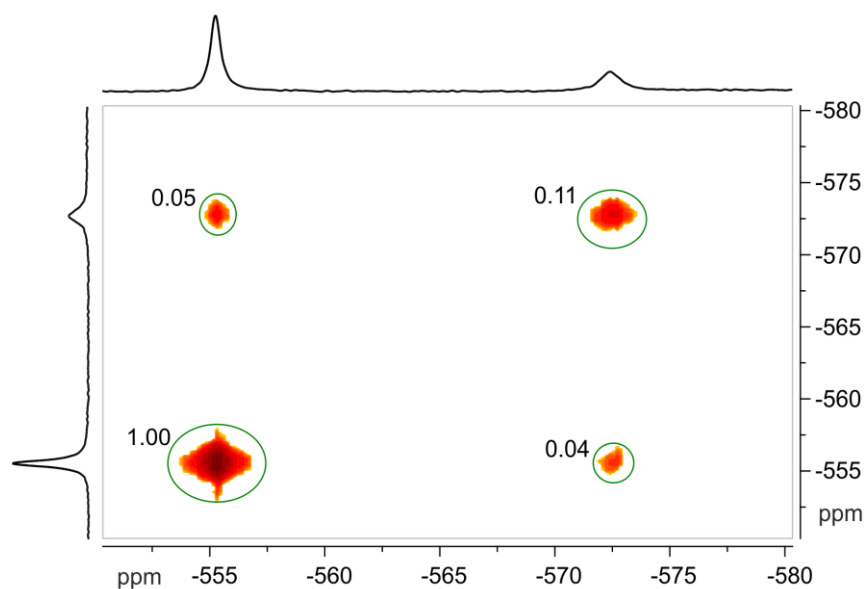
$$A_{i,j} = \frac{I_{i,j}}{M_j} \quad (41)$$

gilt

$$\underline{\mathbf{R}} = -t_m^{-1} \cdot \ln \underline{\mathbf{A}} = -t_m^{-1} \cdot \underline{\mathbf{X}} (\ln \underline{\mathbf{\lambda}}) \underline{\mathbf{X}}^{-1} \quad (42)$$

wobei die Matrix  $\underline{\mathbf{X}}$  die quadratische Matrix der Eigenvektoren der Matrix  $\underline{\mathbf{A}}$  ist und der Logarithmus der Matrix  $\underline{\mathbf{\lambda}}$  die Diagonalmatrix aus den Logarithmen der Eigenwerte der Matrix  $\underline{\mathbf{A}}$ .

In Zusammenarbeit mit GEHL wurde der kinetische Effekt der Komplexierung mit Zinkbenzylcyclen auf die Kondensations- und Hydrolysegeschwindigkeit der Vanadate in HEPES- und EPPS-Pufferlösungen einer Natriumvanadatkonzentration von 1,5 mM untersucht.<sup>[11,12]</sup> Ein typisches  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum aus dieser Messreihe ist in Abbildung 78 gegeben. Die Kreuzpeaks zeigen den chemischen Austausch zwischen den Spezies, die die jeweiligen Signale hervorbringen, an.



**Abb. 78:**  $^{51}\text{V}$ -EXSY-NMR Spektrum ( $t_m = 1$  ms) einer 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in einer 100 mM EPPS-Pufferlösung mit 2 Äquivalenten (3,0 mM) Zinkbenzylcyclen (6).

Aus den Peakintensitäten lassen sich also die Ratenkonstanten  $k_1$  und  $k_2$  des Gesamtvanadiumaustausches zwischen Monovanadateinheiten und Divanadateinheiten enthaltenden Spezies bestimmen. Die Ratenkonstante  $k_1$  steht dabei für die Ratenkonstante der Vanadiumübertragung von Monovanadat in Divanadat und die Ratenkonstante  $k_2$  für die Ratenkonstante der Hydrolyse von Divanadat (Formeln 43 und 44).

$$\frac{d[V_1]}{dt} = -k_1 \cdot [V_1] \quad (43)$$

$$\frac{d[V_2]}{dt} = -k_2 \cdot [V_2] \quad (44)$$

Die Ratenkonstanten werden aus  $^{51}\text{V}$ -EXSY-NMR-Messungen mit einer Mischzeit  $t_{\text{mix}}$  von 1 ms und 0,005 ms berechnet. Dabei wurden die Intensitäten der Diagonalpeaks der EXSY-Spektren mit einer Mischzeit von 0,005 ms gemäß Gleichung 40 zur näherungsweise Bestimmung der z-Magnetisierungen  $M_j^\circ$  zum Beginn der Mischzeit herangezogen.<sup>[133]</sup>

Die Messungen ergaben, dass durch die Komplexbildung der Vanadate mit Zinkbenzylcyclen (**6**) die Geschwindigkeit des Vanadiumaustausches zwischen Monovanadateinheiten und Divanadateinheiten abnimmt. Gemäß der beobachteten Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zugunsten der Divanadateinheiten wird dabei die Hydrolyse der Divanadate zu Monovanadaten ( $k_2$ ) stärker verlangsamt als die Kondensation von Monovanadaten zu Divanadaten ( $k_1$ ). Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

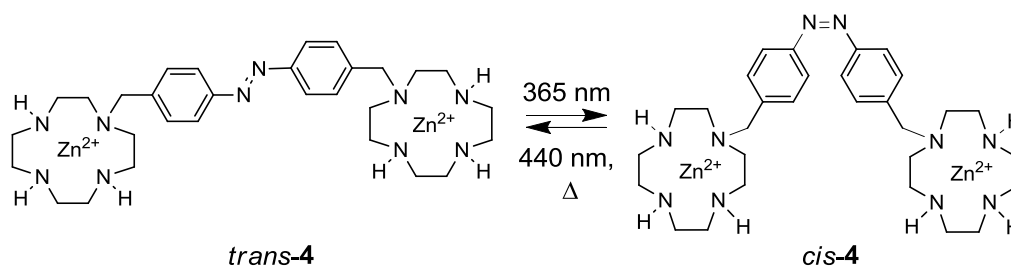
**Tab. 16:** Mit  $^{51}\text{V}$ -EXSY-NMR bestimmte Ratenkonstanten des Vanadiumaustausches zwischen Monovanadat- und Divanadateinheiten.

Pufferlösung	Äquivalente <b>6</b>	$k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_2$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
HEPES	0	73	207
HEPES	2	68	89
EPPS	0	23	164
EPPS	2	14	70

Die Verlangsamung der Dynamik durch die Komplexbildung mit Zinkbenzylcyclen entspricht allerdings nicht den Erwartungen, denen zufolge der Angriff eines Nucleophils durch die Koordination an das elektronenarme Zink(II)-Zentrum erleichtert werden sollte. Dieser Effekt wird jedoch offensichtlich durch die sterische Hinderung überkompensiert. Im Falle der Kondensation können nur Stöße zu einer Reaktion führen, die von der nicht durch Zinkbenzylcyclen abgeschirmten Seite erfolgen. Ebenso werden im Komplex gebundene Monovanadate vorwiegend in der Rolle des Elektrophils reagieren, wodurch die Aktivierungsentropie herabgesetzt wird. Die Verlangsamung der Hydrolyse kann ebenfalls durch die sterische Hinderung erklärt werden. Die zusätzliche Verlangsamung der Hydrolyse gegenüber der Kondensation liegt wahrscheinlich in der thermodynamischen Stabilisierung der Divanadateinheit im Komplex mit Zinkbenzylcyclen begründet.

## 2.8. Analyse der Komplexbildung im System aus Vanadiumoxoanionen und dem photoschaltbaren azobenzolbasierten Rezeptor 4

Der erste photoschaltbare Oxoanionenrezeptor auf Grundlage der Zinkbenzylcycleneinheit ist der azobenzolbasierte Rezeptor **4**. Seine symmetrische Struktur mit zwei terminalen makrozyklischen Einheiten führte zu der Verbreitung der Bezeichnung „Ohrwärmer“ für dieses Molekül. Die Phosphataffinität dieses Rezeptors wurde das erste Mal im Jahre 2006 von MAIE *et al.*<sup>[67]</sup> zur Photoschaltung der Konformation von DNS-Molekülen genutzt, deren Phosphorsäureanhydridgruppen mit den Zinkbenzylcycleneinheiten in Wechselwirkung treten. Strukturelle oder thermodynamische Einzelheiten über die Wechselwirkung zwischen Phosphaten und dem Zinkbenzylcyclene-azobenzol **4** sind jedoch nicht bekannt.



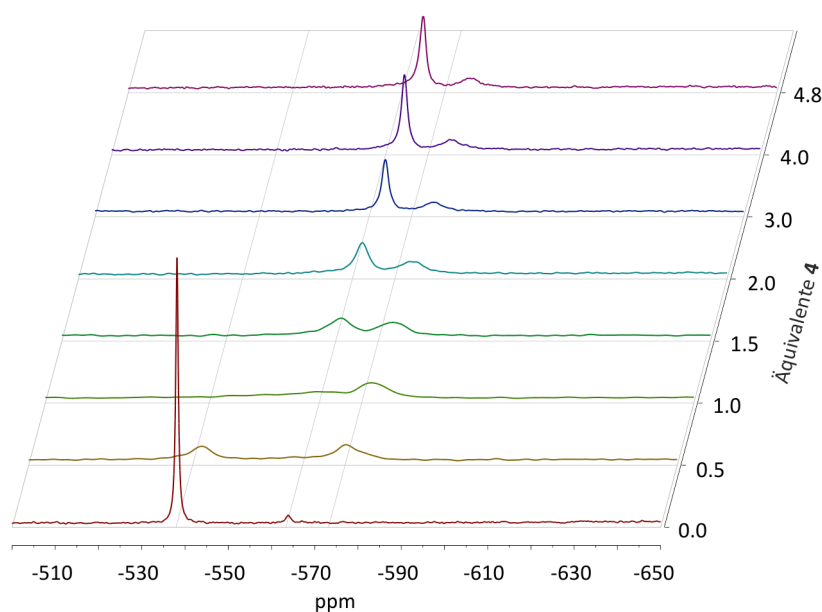
**Schema 59:** Die beiden Photoisomere des azobenzolbasierten Rezeptors **4**.

### 2.8.1. Messungen für die Gleichgewichtsanalyse des *trans*-„Ohrwärmer“-Vanadat-Systems

Um aufzuklären, welche Komplexe das *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors **4** mit Vanadiumoxoanionen bildet, wurden von GEHL <sup>51</sup>V-NMR-Messreihen von 1,5 mM Natriumvanadatlösungen mit verschiedenen pH-Werten und Rezeptorkonzentrationen durchgeführt.<sup>[12]</sup> Dabei wurden jeweils Messungen an 30 Proben in Lösungen mit den Puffersäuren HEPES, EPPS, CHES und CAPS vorgenommen. In allen Proben betrug dabei die Natriumvanadatkonzentration 1,5 mM und die Puffersäurenkonzentration 100 mM. Die Rezeptorkonzentration wurde innerhalb der Messreihen schrittweise von Probe zu Probe von 0 mM auf 7,2 mM erhöht. Der pH-Wert der Lösungen wurde in jeder Messreihe durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Natriumhydroxid eingestellt. In sämtlichen Proben wurde durch thermische Relaxation sichergestellt, dass der Rezeptor **4** nur in Form

seines *trans*-Isomers vorliegt. Das Isomerenverhältnis wurde dabei in jeder Probe durch zusätzlich zu den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren überprüft.

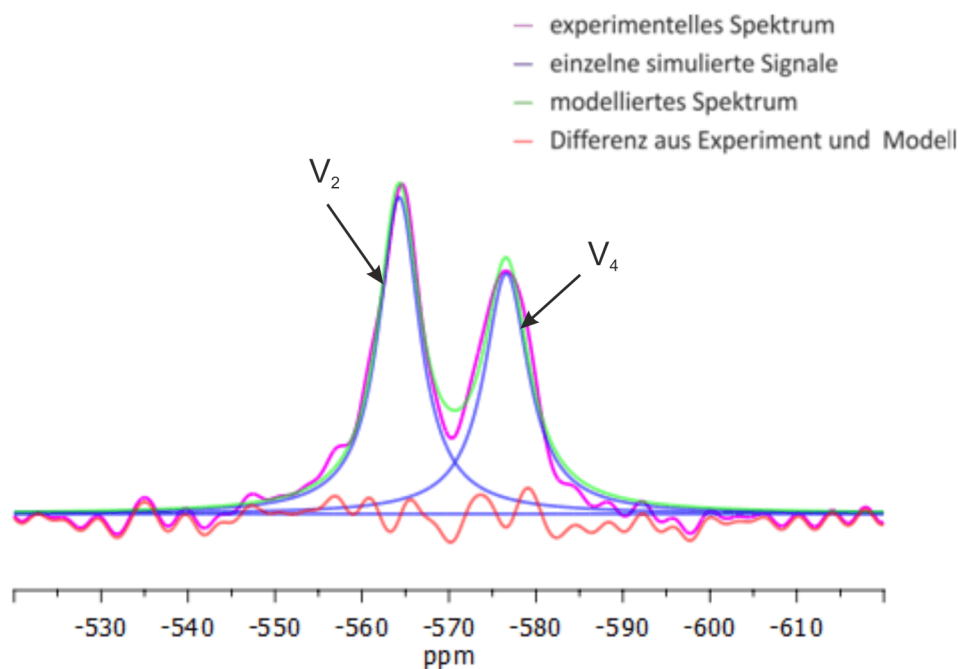
Spektren aus jenen Messreihen bilden die Datengrundlage für die in dieser Arbeit durchgeführte Gleichgewichtsanalyse. Um wie bei der Analyse des Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Gleichgewichts (Kap. 2.7) auf ein vereinfachtes Modell des Rezeptor-Protonen-Systems zurückgreifen zu können, wurden nur Daten von Proben in die Analyse mit einbezogen, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass das Zink(II)-Kation fest im Cyclenring gebunden ist (siehe Kap. 2.7.2). Eine für alle Proben konsistente quantitative Auswertung überlappender  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale durch Dekonvolution in LORENTZ-Funktionen war jedoch nur für die Proben der Messreihe in der CHES-Pufferlösung möglich. Einen Überblick über die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren dieser Messreihe gibt Abbildung 79.



**Abb. 79:** Einige  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren aus der Messreihe mit 1,5 mM Natriumvanadat in einer CHES-Pufferlösung (pH~9,5). Bei Zunahme des Rezeptoranteils verschwindet das Monovanadatsignal. Dafür tritt bei etwa -575 ppm ein neues Signal auf, das bei höheren Rezeptorüberschüssen an Intensität zu Gunsten eines Signals verliert, das bei etwa -560 ppm liegt.

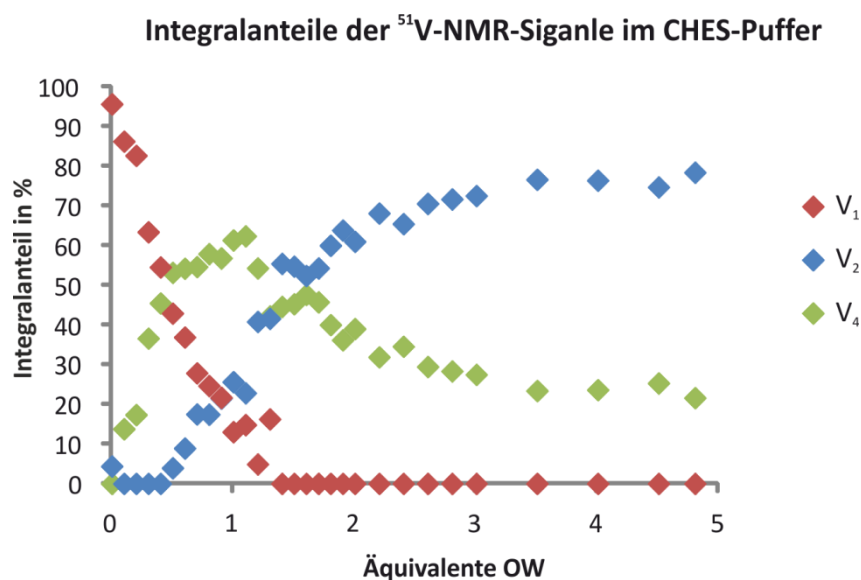


Die Spektren zeigen, dass sich das den Monovanadateinheiten zuzuordnende Signal bei steigendem Anteil an Rezeptor verbreitert und zugleich in seiner Intensität abnimmt und einen Hochfeld-CIS erfährt. Gleichzeitig tritt bei Zugabe des Rezeptors ein neues Signal bei -580 ppm auf, das schnell an Intensität gewinnt, bei etwa 0,5 Äquivalenten seinen maximalen Integralanteil ausweist, der dann langsam mit größer werdendem Rezeptor-Vanadat-Verhältnis abnimmt. Das Divanadatsignal verschwindet bei Zugabe des Rezeptors. Mit zunehmendem Rezeptoranteil tritt jedoch wieder ein Signal in demselben Bereich der chemischen Verschiebung auf, dessen Integralanteil mit dem Rezeptoranteil ansteigt. Dieses Signal überlappt in den Spektren einiger Proben dieser Messreihe mit dem bei etwa -575 ppm auftretenden Signal. Um als Grundlage der Gleichgewichtsanalyse die Werte für die Integrale und die chemischen Verschiebungen dieser Spezies ermitteln zu können, wurden die überlappenden Signale mit Hilfe des Programms MESTRENOVA<sup>®</sup> in LORENTZ-Funktionen dekonvolutioniert. Ein Beispiel für die Dekonvolution der überlappenden Signale zeigt Abbildung 80.

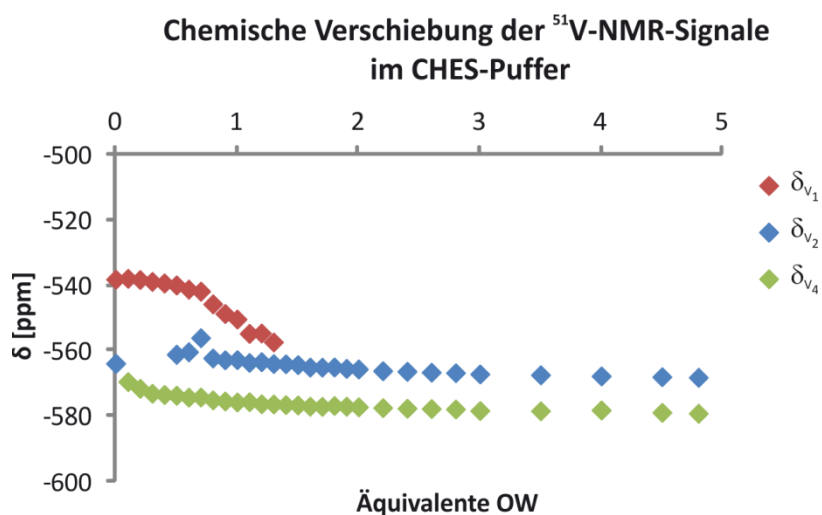


**Abb. 80:** Beispiel für die Bestimmung der Signaldaten durch Dekonvolution des <sup>51</sup>V-NMR-Spektrums in LORENTZ-Funktionen für die einzelnen Signale (H<sub>2</sub>O, 1,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, 2,25 mM **4**, 100 mM CHES, 50 mM NaOH).

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Messreihe in der CHES-Pufferlösung sind in den Abbildungen 81 und 82 dargestellt.



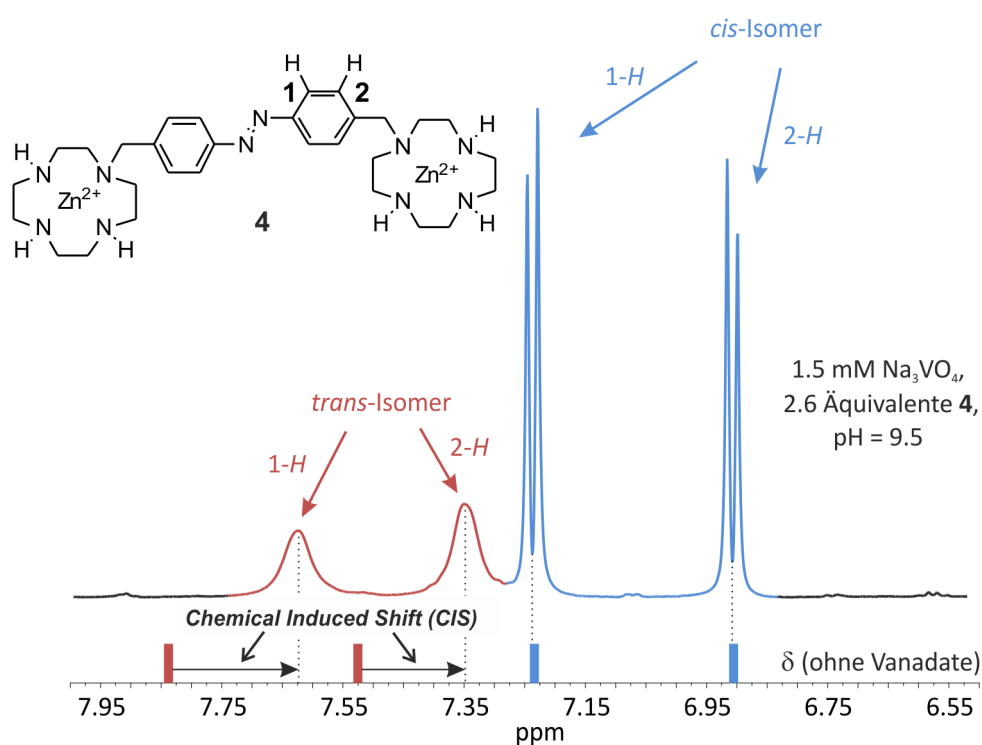
**Abb. 81:** Verteilung des Vanadiums auf die Vanadataggregate  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_4$  in den Proben der Messreihe im CHES-Puffer (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0-7,2 mM OW (4)).



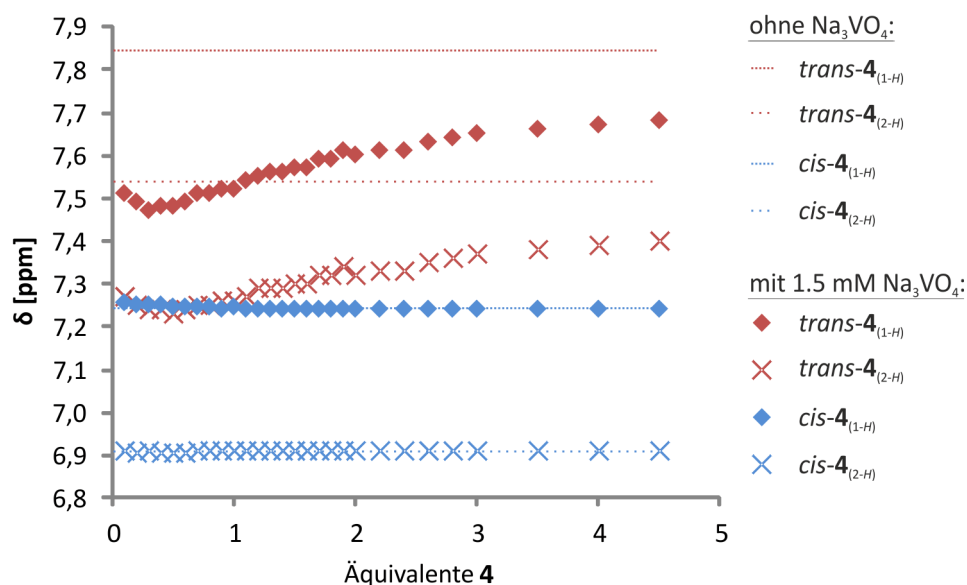
**Abb. 82:** Die chemische Verschiebung der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale in den Proben der Messreihe im CHES-Puffer (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0-7,2 mM OW (4)).

## 2.8.2. Messreihen für die Aufklärung der Wechselwirkung des *cis*-Isomers des photoschaltbaren Rezeptors **4** mit Vanadiumoxoanionen

Um auch die Wechselwirkung des *cis*-Isomers des photoschaltbaren Rezeptors **4** mit Vanadiumoxoanionen aufklären zu können, wurden die Proben der Messreihe im CHES-Puffer auch im photochemischen Gleichgewicht der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, dass die Signale der aromatischen Protonen des *trans*-Isomers des Rezeptors in Folge der Wechselwirkung mit den Vanadaten eine Verbreiterung und einen Hochfeld-CIS erfahren. Die entsprechenden Signale des *cis*-Isomers hingegen werden durch die Gegenwart des Vanadats in keiner Weise beeinflusst (Abbildung 83, Abbildung 84).

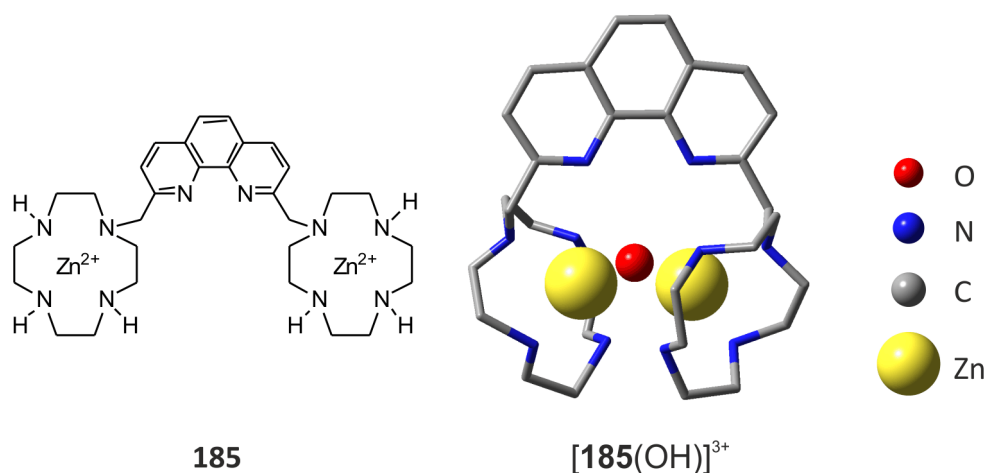


**Abb. 83:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe mit 1,5 mM Natriumorthovanadat ( $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ) im CHES-Puffer mit 2,6 Äquivalenten des photoschaltbaren Rezeptors **4** im photostationären Gleichgewicht der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 1,2 mM OW (**4**)).



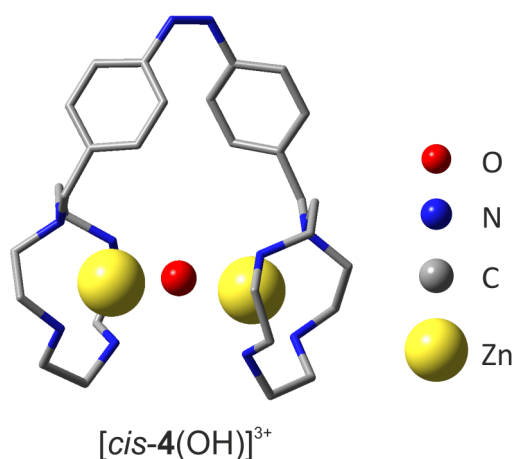
**Abb. 84:** Die CISs der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der aromatischen Protonen des *cis*- und des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** in Gegenwart von Vanadiumoxoanionen (1.5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0.15-7.20 mM OW (**4**)).

Dieser Befund legt nahe, dass das *cis*-Isomer des Rezeptors in der CHES-Pufferlösung keine Komplexe mit den Vanadiumoxoanionen bildet. Dies liegt wahrscheinlich in der Bildung eines sehr stabilen Hydroxidkomplexes des Rezeptors begründet, in dem ein Hydroxidion die beiden Zink(II)-Zentren der Zinkbenzylcycleneinheiten überbrückt. Die Annahme der Existenz eines derartigen Komplexes wird durch die Kristallstruktur des  $\mu$ -Hydroxokomplexes des Di-(zinkbenzylcyclen)-phenanthrolins **185** gestützt. In dieser Verbindung haben die Zinkbenzylcycleneinheiten einen ähnlichen Abstand bei ähnlicher konformationeller Freiheit wie im *cis*-Isomer des Rezeptors **4** (Abbildung 85).<sup>[134]</sup>



**Abb. 85:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Perchloratsalzes des  $\mu$ -Hydroxokomplexes des Di-(zinkbenzylcyclen)-phenanthrolins (**185**). Die strukturellen Gegebenheiten sind sehr ähnlich denen der entsprechenden Azobenzolverbindung **4**, so dass auch in letzterem die Ausbildung einer Hydroxobrücke erwartet werden kann.

Die Struktur des auf Grundlage der experimentellen Befunde und der strukturellen Analogie zum entsprechenden Zinkcyclen-phenanthrolinkomplex postulierten  $\mu$ -Hydroxokomplexes des *cis*-Isomers des zinkbenzylcyclen-azobenzolbasierten Rezeptors **4** wurde auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT-B3LYP/6-31G\*\*) berechnet (Abbildung 86).



**Abb. 86:** Auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT-B3LYP/6-31G\*\*) berechnete Struktur des  $\mu$ -Hydroxokomplexes des photoschaltbaren azobenzolbasierten Rezeptors **4**. Die Struktur ähnelt sehr stark der durch Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärten Struktur des analogen Phenanthrolinkomplexes **185**.

Die Zink-Sauerstoff-Bindung in dem  $\mu$ -Hydroxokomplex des azobenzolbasierten Rezeptors **4** ist in der berechneten Struktur mit 2.03 Å nur unwesentlich länger als die entsprechende Bindung in der Kristallstruktur des phenantrolinbasierten Komplexes, die eine Länge von 1.90 Å aufweist. Demnach sollte auch im *cis*-Isomer des azobenzolbasierten Rezeptors **4** die Hydroxobrücke zwischen den Zink(II)-Zentren stabil sein.

### 2.8.3. Entwicklung des Gleichgewichtsmodells für das System aus Vanadaten und dem *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors **4**

Bei der Entwicklung eines Gleichgewichtsmodells, das unter den in der Messreihe im CHES-Puffer gegebenen Bedingungen seine Gültigkeit hat, müssen also keine Vanadatkomplexe des *cis*-Isomers des Rezeptors berücksichtigt werden. Unter den in der CHES-Pufferlösung gegebenen Bedingungen (pH  $\sim$  9,5) ist die einzige Spezies, die das *cis*-Isomer des Rezeptors enthält, sein  $\mu$ -Hydroxokomplex. Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Gleichgewichtsmodells für das System aus Vanadat und dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4** in wässriger Lösung bilden unter anderem die aus der Literatur bekannten Daten über die Subsysteme aus je zwei Komponenten: dem Vanadat-Protonen-Gleichgewicht, dem Rezeptor-Protonen-Gleichgewicht und dem Puffersystem. Während die Stöchiometrien und Stabilitätskonstanten des Vanadat-Protonen-Gleichgewichts und der  $pK_s$ -Wert der Puffersäure der Literatur direkt entnommen werden können,<sup>[48,52,131]</sup> sind die  $pK_s$ -Werte der an das Zink(II)-Zentrum des Rezeptors **4** gebundenen Wassermoleküle nicht bekannt. Daher wurde auf Grund der hohen strukturellen Ähnlichkeit näherungsweise für diese  $pK_s$ -Werte der bekannte  $pK_s$ -Wert des Zinkbenzylcyclens angenommen.<sup>[56]</sup> Des Weiteren können für die Analyse dieselben dynamischen Verhältnisse wie im Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Gleichgewicht angenommen und das in den Gleichungen 30 bis 35 (Kap. 2.7.2) gegebene Peakmodell übernommen werden. Bei der Modellentwicklung gemäß der in Kap. 2.4.3 beschriebenen Methode mit MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup> wurden die Fehlerquadrate der Integralanteile minimiert. Die chemischen Verschiebungen wurden aus denselben Gründen wie bei der Gleichgewichtsanalyse des Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Systems nicht berücksichtigt (Kap. 2.7.2). In Tabelle 17 sind die Komplexe des photoschaltbaren Rezeptors, die im auf diese Weise entwickelten Gleichgewichtsmodell enthalten sind, angegeben. Die ebenfalls im

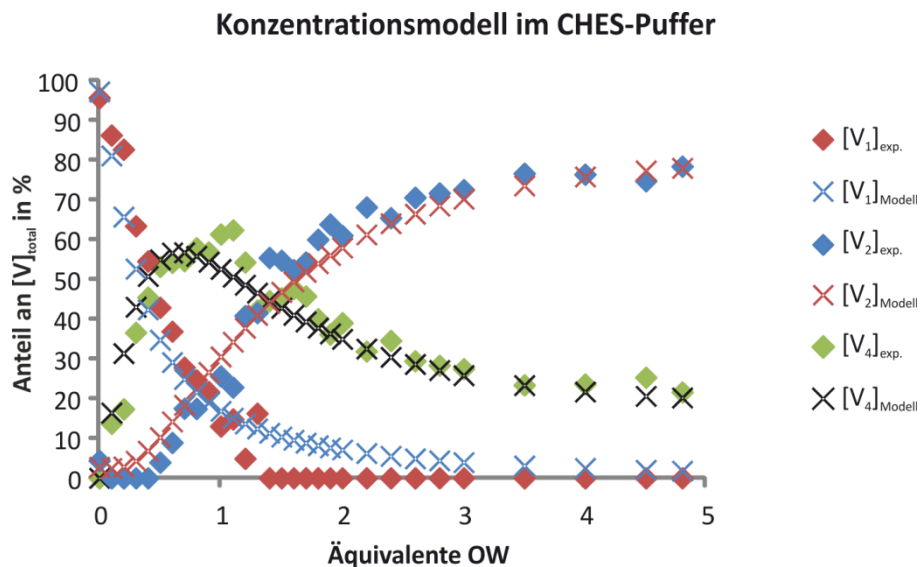
Gleichgewichtsmodell enthaltenen Spezies der Puffer-Protonen- und der Vanadat-Protonen-Subsysteme sowie das Autoprotolysegleichgewicht des Wassers sind dieselben wie im Zinkbenzylcyclen-Vanadat-System und daher um der Übersichtlichkeit Willen in der Darstellung nicht mit aufgeführt.

**Tab. 17:** Daten für das Subsystem der Spezies aus Protonen, Vanadat und dem photoschaltbaren Rezeptor **4**. Die Angaben für die Stabilitätskonstanten  $\beta_{pqr}$  beziehen sich auf die Bildungsreaktion  $p \text{H}^+ + q \text{VO}_4^{3-} + r \text{OW}^{4-} \rightarrow \text{H}_p(\text{VO}_4)_q(\text{OW})_r^{(p-3q+4r)+}$ .

<b>p</b>	<b>q</b>	<b>r</b>	<b>Formel</b>	<b>log <math>\beta_{pqr}</math><sup>a)</sup></b>
-1	0	1	$[(\text{OW})(\text{OH})]^{3+}$	-7,6 <sup>b)</sup>
-2	0	1	$[(\text{OW})(\text{OH})_2]^{2+}$	-15,2 <sup>b)</sup>
0	2	2	$[(\text{OW})_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2]^{2+}$	23,8 ( $\pm 0,2$ )
1	2	2	$[(\text{OW})_2(\text{HV}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2]^{3+}$	33,4 ( $\pm 0,2$ )
8	4	2	$[(\text{OW})_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]^{4+}$	114,2 ( $\pm 0,1$ )

a) Die Werte wurden mit der DAVIES-Gleichung<sup>[110]</sup> auf eine Ionenstärke von  $I=0,15 \text{ M}$  umgerechnet.  
b) Ähnlichkeitsbedingte Annahme auf Grundlage der bekannten Daten für Zinkbenzylcyclen (**6**)<sup>[56]</sup>

Ein Vergleich der experimentellen Integralanteile aus den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signalen der Messreihe in der CHES-Pufferlösung mit dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4** mit den entsprechenden aus dem Gleichgewichtsmodell sich ergebenden Werten ist in Abbildung 87 wiedergegeben.

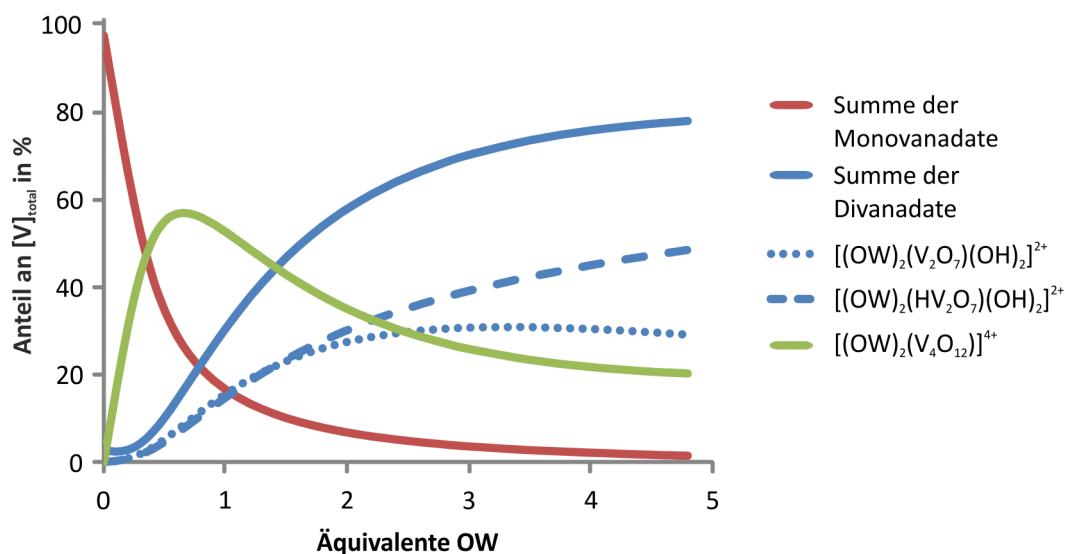


**Abb. 87:** Vergleich der aus dem Gleichgewichtsmodell sich ergebenden mit der im Experiment bestimmten Verteilung des Vanadiums auf die verschiedenen Vanadiumoxoanionen in den Proben der Messreihe mit dem photoschaltbaren Rezeptor **4** in CHES-Pufferlösung (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0-7,2 mM OW (**4**)).

Das *trans*-Isomer des Rezeptors **4** scheint demgemäß mit dem Tetravanadat einen sehr stabilen Komplex aus zwei Molekülen des Rezeptors und einer Tetravanadat-einheit zu bilden. Die kumulative Assoziationskonstante für die Bildung dieses Komplexes mit den beiden Rezeptormolekülen ergibt sich dabei zu  $10^{14,3} \text{ M}^{-2}$ . Des Weiteren scheinen noch Komplexe aus zwei Molekülen des Monohydroxokomplexes des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** und mit dem Divanadat und dem Hydrogendivanadat gebildet zu werden. Ihre kumulativen Assoziationskonstanten ergeben sich aus dem Gleichgewichtsmodell zu  $10^{13,0} \text{ M}^{-2}$  bzw.  $10^{12,3} \text{ M}^{-2}$  und der  $\text{pK}_s$ -Wert des zweifach komplexierten Hydrogendivanadatanions zu 9,6.

Aus dem Gleichgewichtsmodell lässt sich die Verteilung des Vanadiums auf die einzelnen Spezies in einer CHES-Puffer-Lösung berechnen. Für eine 1,5 mM Natriumvanadatlösung ist sie in Abbildung 88 für Konzentrationen des *trans*-Rezeptors zwischen 0 und 7,2 mM wiedergegeben.





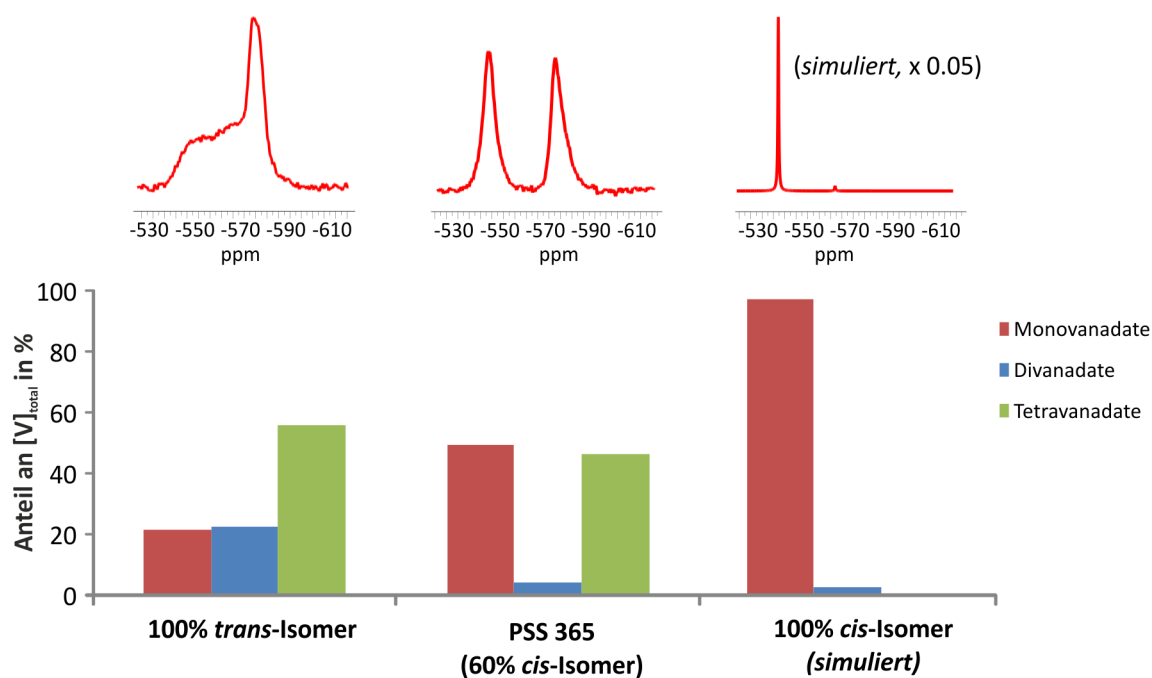
**Abb. 88:** Verteilung des Vanadiums auf die verschiedenen Spezies im System aus Vanadaten und dem photoschaltbaren Rezeptor **4** gemäß dem Gleichgewichtsmodell in CHES-Pufferlösung (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0-7,2 mM OW (**4**))

Die hohe Stabilität des Tetravanadatkomplexes bedingt, dass in einer CHES-Pufferlösung die Monovanadatkomplexe mit dem Rezeptor nicht in nachweisbarer Konzentration auftreten. Aus demselben Grunde treten keine den 1:1-Komplexen des Zinkbenzylcyclens mit Divanadat bzw. Hydrogendivanadat entsprechende Komplexe mit dem *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors **4** auf. Bei einem hinreichend großen Überschuss an Rezeptor gegenüber dem Vanadat hingegen bilden sich die den entsprechenden Komplexen aus zwei Molekülen Zinkbenzylcyclen **6** mit einer Divanadateinheit analogen Komplexe mit dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4** (Vergleiche Kap. 2.7.2).

#### 2.8.4. Photoschaltung des Aggregationsgrades von Vanadium(V)-Oxoanionen

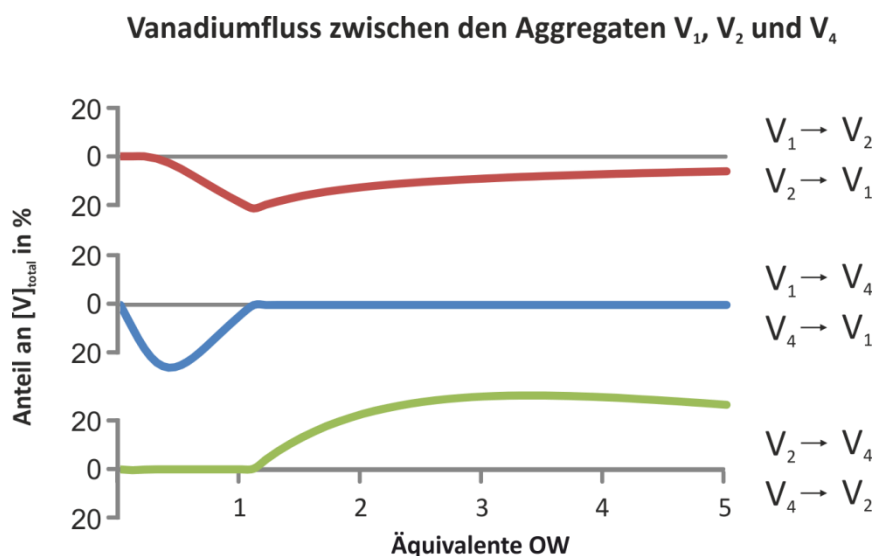
In dem Komplexbildungssystem aus Vanadaten und dem photoschaltbaren Rezeptor **4** von GEHL ist also gemäß den Ergebnissen der Gleichgewichtsanalyse tatsächlich erstmals die Photoschaltung des Aggregationsgrades von Vanadium(V)-Oxoanionen gelungen. So ergibt sich beispielsweise aus dem Gleichgewichtsmodell, dass in der Probe mit 0,8 Äquivalenten des *trans*-Isomers des photoschaltbaren

Rezeptors **4** in der Messreihe im CHES-Puffer in Folge der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm der Anteil von in Divanadateinheiten gebundenem Vanadium von 23% auf 4% sinkt. Ebenso sinkt der Anteil des in Tetravanadateinheiten gebundenen Vanadiums von 56% auf 47%, während der Anteil von in Monovanadateinheiten gebundenem Vanadium von 22% auf 49% steigt. Die Verteilung des Vanadiums auf die unterschiedlichen Vanadiumoxoanioneneinheiten nach einer vollständigen Konversion des Rezeptors **4** in sein *cis*-Isomer lässt sich auf Grundlage des Gleichgewichtsmodells berechnen. In Falle einer vollständigen Photoisomerisierung des Rezeptors würden 97% des Vanadiums in Monovanadateinheiten gebunden vorliegen und 3% in Divanadateinheiten. Das Tetravanadat würde nahezu vollständig hydrolysiert werden (Abbildung 89).



**Abb. 89:** <sup>51</sup>V-NMR-Spektren (oben) einer Lösung mit 100 % Anteil des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** und im PSS 365 nm (60% *cis*-Isomer) sowie das simulierte Spektrum ( $W_{1/2} = 60 \text{ Hz}^{[22]}$ ) einer Lösung mit 100% Anteil des *cis*-Isomers des Rezeptors **4**. Unter den Spektren ist die Verteilung des Vanadiums auf die verschiedenen Aggregationsgrade in Gegenwart der jeweiligen *cis/trans*-Isomerenverhältnisse wiedergegeben (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 1,2 mM OW (**4**)).

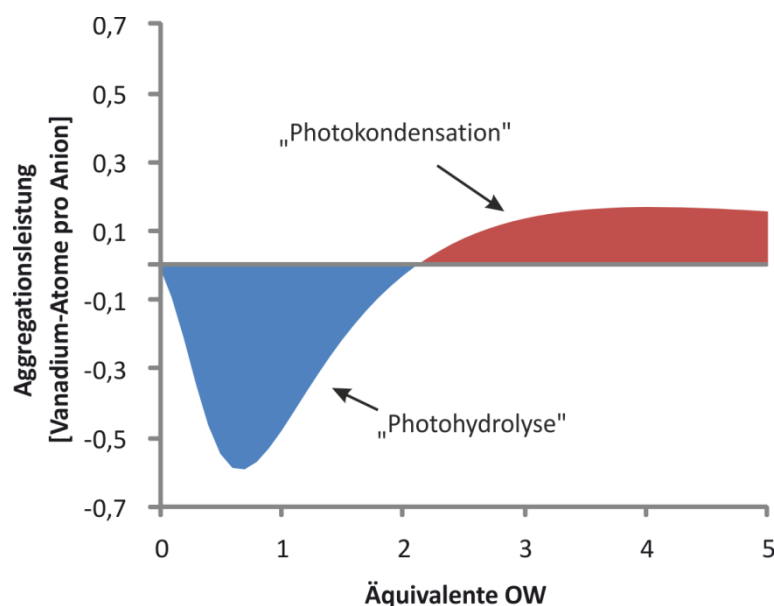
Die Photoisomerisierung des Rezeptors führt also in dieser Probe dazu, dass 19% des gesamten Vanadiums von Divanadateinheiten in Monovanadateinheiten und 9% von Tetravanadat- in Monovanadateinheiten überführt werden. Diese durch die Belichtung induzierten Flüsse des Vanadiums zwischen den verschiedenen Aggregationsstufen hängen von der Zusammensetzung der Probe und dem Ausmaß der Photoisomerisierung des Rezeptors ab. In Abbildung 90 sind die Vanadiumflüsse zwischen Monovanadat-, Divanadat- und Tetravanadateinheiten ( $V_1$ ,  $V_2$  bzw.  $V_4$ ) wiedergegeben, die sich in einer 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung bei pH 9,5 ergeben, wenn der Anteil des *cis*-Isomers des Rezeptors z.B. durch Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm von 0% auf 60% erhöht wird und die Gesamtrezeptorkonzentration zwischen 0 und 7,5 mM (0-5 Äquivalente des Rezeptors) liegt.



**Abb. 90:** In Folge einer 60%-igen *trans-cis*-Isomerisierung des Rezeptors **34** auftretende Übertragungen von Vanadium zwischen Mono-, Di- und Tetravanadateinheiten. In der jeweils unteren Hälfte der drei Graphen sind Flüsse vom höheren zum niedrigeren Aggregat und in der oberen Hälfte Flüsse von der niedriger zur höher aggregierten Vanadatspezies gegeben (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , pH=9,5, I=0,15 M, 0-7,5 mM OW (**4**), 0% bzw. 60% Anteil des *cis*-Isomers von **4**).

Es zeigt sich, dass es im Bereich eines Unterschusses an Rezeptor (0-1 Äquivalente OW) in Folge der Photoisomerisierung vor allem zu einem Übergang des Vanadiums aus Tetravanadat- in Monovanadateinheiten kommt. Ab etwa 0,5 Äquivalenten des Rezeptors kommt es auch zu einem Übergang von Divanadat-

Monovanadateinheiten. Der Fluss von Tetravanadateinheiten in Monovanadateinheiten kommt ab etwa einem Äquivalent Rezeptor zum Erliegen und wird durch einen Fluss von Divanadat- in Tetravanadateinheiten abgelöst. Dieser erreicht bei etwa 3,2 Äquivalenten ein Maximum und fällt bei noch höheren Rezeptorüberschüssen langsam wieder ab. Bei niedrigeren Rezeptoranteilen fließt das Vanadium also überwiegend von höheren Aggregaten in niedrigere, sodass die Photoisomerisierung insgesamt zu einer Abnahme des Aggregationsgrades der Vanadiumoxoanionen führt. Bei höheren Rezeptoranteilen hingegen wird der Fluss von Divanadateinheiten in Tetravanadateinheiten dominant, sodass es insgesamt zu einer Erhöhung des durchschnittlichen Aggregationsgrades der Vanadiumoxoanionen kommt. Betrachtet man die durchschnittliche Anzahl an Vanadiumatomen pro Vanadiumoxoanion als Maß für den Aggregationsgrad der Vanadiumoxoanionen im Rezeptor-Vanadat-System, so stellt die Differenz dieser Größe zwischen zwei Isomerenverhältnissen des photoschaltbaren Rezeptors **4** ein Maß für die Aggregationsleistung des Systems für die betreffende Photoisomerisierung dar. Für das betrachtete System aus dem photoschaltbaren Rezeptor **4** in einer 1,5 mM Natriumorthovanadatlösung bei pH 9,5 ist diese Aggregationsleistung bei einer Photoisomerisierung von einem Anteil des *cis*-Isomers des Rezeptors von 0% auf 60% für Rezeptorgesamtkonzentrationen von 0 bis 7,5 mM (0-5 Äquivalente) in Abbildung 91 dargestellt.



**Abb. 91:** Die Photoisomerisierung des Rezeptors **4** kann abhängig von der Zusammensetzung des Systems eine Vermehrung („Photokondensation“) oder eine Verminderung („Photohydrolyse“) der durchschnittlichen Anzahl an Vanadiumatomen pro Vanadatspezies bewirken (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , pH=9,5,  $I=0,15$  M, 0-7,5 mM OW (**4**), 0% bzw. 60% Anteil des *cis*-Isomers von **4**).

Bei Rezeptoranteilen unter zwei Äquivalenten des Rezeptors nimmt der Aggregationsgrad also in Folge der *trans-cis*-Isomerisierung des Rezeptors **4** ab, sodass die Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm zu einer rezeptorvermittelten „Photohydrolyse“ der Vanadiumoxoanionen im System führt. Diese Hydrolyse hat bei etwa 0,6 Äquivalenten des Rezeptors mit fast 0,6 Vanadiumatomen pro Anion ihr Maximum. Bei höheren Rezeptorüberschüssen bewirkt die Photoisomerisierung des Rezeptors hingegen eine Zunahme des Aggregationsgrades der Vanadiumoxoanionen und mithin ihre „Photokondensation“. Diese weist bei etwa 3,2 Äquivalenten des Rezeptors mit gut 0,2 Vanadiumatomen pro Anion ein Maximum auf und wird durch den Fluss von Vanadiumatomen aus Divanadateinheiten in Tetravanadateinheiten getragen.

Mit dem photoschaltbaren Rezeptor **4** können also unterschiedliche Reaktionen zwischen Vanadiumoxoanionen durch Belichtung induziert werden. Das Ausmaß, mit dem die einzelnen verschiedenen Reaktionen ablaufen, hängt dabei wesentlich von den Gesamtkonzentrationen des Rezeptors und des Vanadates ab.

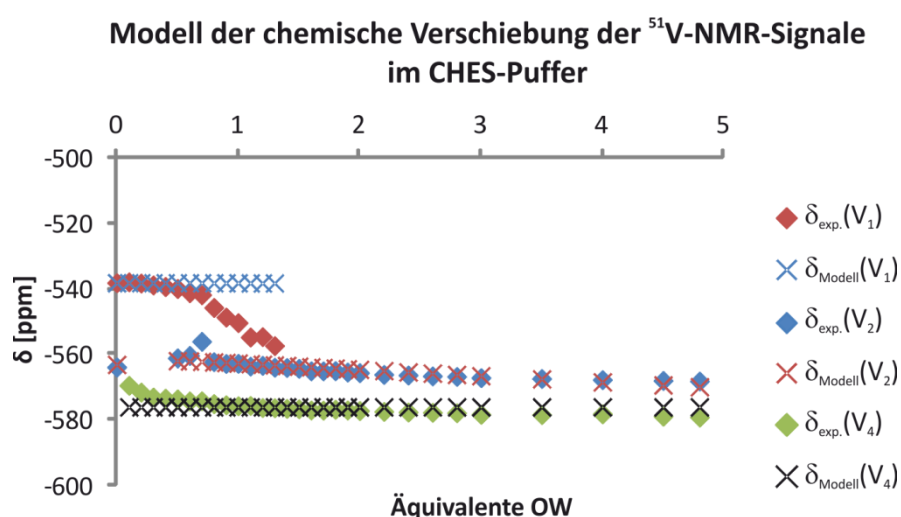
### 2.8.5. Extrapolation der chemischen Verschiebungen der $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale der Komplexe aus Vanadat und dem photoschaltbaren Rezeptor 4

Die chemischen Verschiebungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale der Rezeptor-Vanadat-Komplexe wurden unter Voraussetzung des auf Grundlage der Integralanteile bestimmten Gleichgewichtsmodells durch Minimierung der Fehlerquadrate der chemischen Verschiebung extrapoliert (Tabelle 18).

**Tab. 18:** Unter Voraussetzung des Gleichgewichtsmodells extrapolierte chemische Verschiebungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale der Komplexe aus Vanadat und dem photoschaltbaren Rezeptor 4.

Spezies	$\delta$ [ppm]
$[(\text{OW})_2(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2]^{2+}$	-537,32 ( $\pm 3,31$ )
$[(\text{OW})_2(\text{HV}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2]^{3+}$	-589,50 ( $\pm 3,07$ )
$[(\text{OW})_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]^{4+}$	-576,04 ( $\pm 0,28$ )

Ein Vergleich der mit diesen Werten modellierten chemischen Verschiebungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale in der Messreihe im CHES-Puffer mit den experimentell ermittelten Werten ist in Abbildung 92 gegeben.



**Abb. 92:** Vergleich der modellierten mit den experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale in Proben des Systems aus Vanadaten und dem *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors (OW, 4) (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0-7,2 mM OW (4)).

Die extrapolierten chemischen Verschiebungen der einzelnen Spezies weichen teilweise stark von den Werten ab, die man auf Grund der chemischen Verschiebungen der analogen Komplexe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) erwarten würde. Die Komplexierung des Divanadatanions mit zwei Einheiten des photoschaltbaren Rezeptors führt den Ergebnissen der Extrapolation zufolge zu einem Tieffeld-CIS von 23 ppm. Im Falle des Zinkbenzylcyclens führte diese jedoch zu einem Hochfeld-CIS von 16 ppm. Das Signal des protonierten Divanadatanions hingegen erfährt im Zuge der Komplexierung mit zwei photoschaltbaren Liganden **4** mit 27 ppm einen um 10 ppm höheren Hochfeld-CIS als bei der Komplexierung mit zwei Zinkbenzylcycleneinheiten. Offensichtlich lassen sich also im Falle des photoschaltbaren Liganden die chemischen Verschiebungen der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale der einzelnen Spezies nicht durch Extrapolation aus den Daten der Messreihe im CHES-Puffer bestimmen. Dies liegt vor allem in der Unsicherheit der experimentellen Daten begründet, die sich durch die starke Überlappung der Signale in den Spektren ergibt. Weiterhin fällt auf, dass die sich aus dem Modell ergebende chemische Verschiebung des Monovanadatsignals ab etwa 0,9 Äquivalenten des Rezeptors stark von den experimentellen Werten abweicht. Diese Abweichung zeigt deutlich, dass im Gleichgewichtsmodell mindestens ein Monovanadateinheiten enthaltender Komplex des Rezeptors **4** nicht berücksichtigt ist. In dem Bereich dieser systematischen Abweichung ist jedoch, wie aus dem Integralanteil des Monovanadatsignals hervorgeht, die Monovanadatsgesamtkonzentration und mit ihr auch die Konzentration der nicht berücksichtigten Spezies gering.

#### 2.8.6. Kritische Betrachtung des Gleichgewichtsmodells

Das anhand der Integralanteile der Signale in den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Messreihe im CHES-Puffer aufgestellte Gleichgewichtsmodell beinhaltet also einen besonders stabilen Tetravanadatkomplex. Durch dessen hohe Stabilität werden die Monovanadatkomplexe des *trans*-Rezeptors nur in sehr geringen Konzentrationen gebildet. Dies macht die Bestimmung ihrer Stabilitätskonstanten aus den der Analyse zu Grunde liegenden  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren unmöglich. Die geringe Intensität des Monovanadatsignals bei gleichzeitig starker Verbreiterung erschwert zudem eine zuverlässige Bestimmung seines Integralanteils und der chemischen Verschiebung. Insgesamt führen diese Schwierigkeiten bei der Modellierung des Verlaufes des

Monovanadatsignals zu großen Fehlern. Der Anteil des Vanadiums, das in Spezies gebunden ist, die diesem mit großen Abweichungen behafteten Signal zuzuordnen sind, beträgt jedoch nur einige Prozent. Die Beschränkung auf die Daten der Messreihe in der CHES-Pufferlösung erhöht zudem die Unsicherheit der Aussagen des Gleichgewichtsmodells für das System aus Vanadat und dem zinkbenzylcyclen-azobenzolbasierten Rezeptor **4** im Vergleich zu den Aussagen des in Kapitel 2.7.2 auf einer größeren Datengrundlage aufgestellten Gleichgewichtsmodells für das Zinkbenzylcyclen-Vanadat-System. Da sich die der Stabilitätskonstantenbestimmung der Tetravanadat- und Divanadatkomplexe zugrunde liegenden Signale stark überlappen, sind diese Werte noch einer weiteren Unsicherheit unterworfen. Hinzu kommt noch die Vernachlässigung einer in den Spektren einiger Proben auftretenden Schulter im breiten  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signal bei etwa  $-580$  ppm. Diese Vernachlässigung des Integralanteils der Schulter erhöht die Unsicherheit in Bezug auf die Stabilitätskonstanten der Tetravanadat- und Divanadatkomplexe. Insgesamt kann die im Gleichgewichtsmodell angegebene thermodynamische Stabilität der Komplexe also nur als eine relativ grobe Abschätzung angesehen werden, wie es die Abweichungen zwischen den aus dem Gleichgewichtsmodell ermittelten Assoziationskonstanten der Divanadatkomplexe des Rezeptors **4** von denen ihrer analogen Komplexe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) nahelegen. So sind die kumulativen Assoziationskonstanten für die Zweifachkomplexierung des Divanadat- bzw. des Hydrogendivanadatanions mit  $10^{9,7} \text{ M}^{-2}$  bzw.  $10^{7,3} \text{ M}^{-2}$  für die Komplexierung mit Zinkbenzylcyclen deutlich kleiner als im Falle des photoschaltbaren Rezeptors **4**, die bei  $10^{13,0} \text{ M}^{-2}$  und  $10^{12,7} \text{ M}^{-2}$  liegen. Hingegen fällt dem Gleichgewichtsmodell folgend die Acidifizierung des Protons im zweifach komplexierten Hydrogendivanadatanion im Komplex mit Zinkbenzylcyclen mit einer Abnahme des  $\text{pK}_s$ -Wertes um 2,4 stärker aus als bei der Komplexierung mit dem photoschaltbaren Rezeptor **4**, in deren Folge der  $\text{pK}_s$ -Wert nur um 0,7 abnimmt.

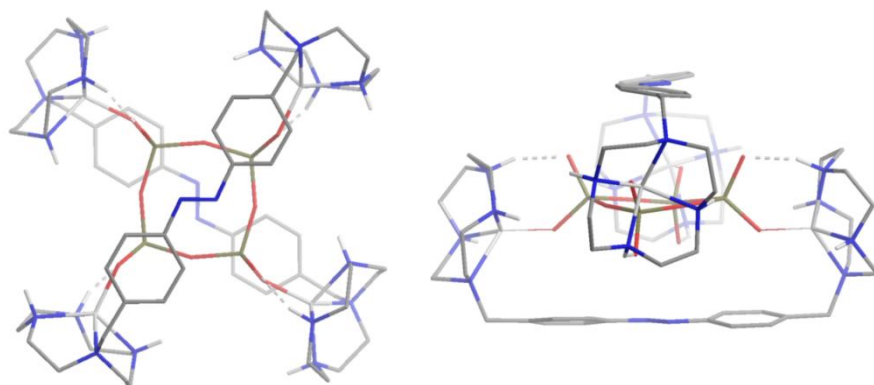
Das Modell eignet sich also lediglich für eine qualitative Beschreibung des Systems und bedarf der Erweiterung und Verfeinerung durch ergänzende Messungen, wie z.B. potentiometrischen Messungen mit der Glaselektrode und  $^{51}\text{V}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Messungen bei anderen Gesamtvanadiumkonzentrationen, bei denen eventuell im aktuellen Modell fehlende Spezies in größerer



Konzentration auftreten. Die Ergebnisse weiterer Messungen könnten insbesondere dazu beitragen, die sich aus der Auswertung überlappender Signale ergebende Unsicherheit zu reduzieren.

### 2.8.7. Struktur und Stabilität des postulierten Tetravanadatkomplexes

Ein Strukturvorschlag für den postulierten Komplex aus zwei Molekülen des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** und des zyklischen Tetravanadatanions ergibt sich aus auf Basis der Dichtefunktionaltheorie beruhenden Geometrieoptimierungen von HERGES (Abbildung 93).

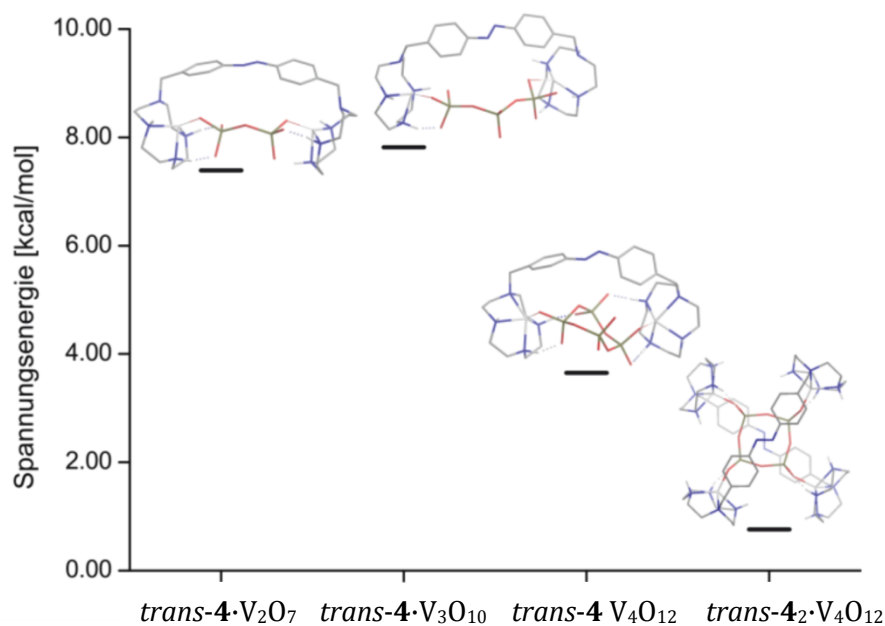


**Abb. 93:**<sup>[12]</sup> Auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT-B3LYP/6-31G\*) berechnete Struktur des tennisballartigen Komplexes von zwei *trans*-Isomeren des Rezeptors **4** mit einem zyklischen Tetravanadatanion. Die Struktur vereint eine sehr geringe Verzerrung der Rezeptorstruktur mit der Ausbildung einer maximalen Anzahl von Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen in Form von koordinativen Bindungen und Wasserstoffbrücken.

In dieser Struktur ist das Tetravanadatanion von zwei *trans*-Isomeren des Rezeptors umgeben. Diese fügen sich in ähnlicher Weise ineinander wie die Hälften eines Tennisballs. Dabei ist an jedes Zink(II)-Zentrum ein nichtverbrückender Sauerstoffligand eines Vanadium(V)-Zentrums des Tetravanadatanions gebunden. Der andere nichtverbrückende Sauerstoffligand desselben Vanadium(V)-Zentrums bildet zusätzlich jeweils eine Wasserstoffbrücke zu der dem Benzylrest gegenüber liegenden sekundären Aminogruppe des Cyclens. In diesem Komplex tritt also eine maximale Anzahl von stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen dem Tetravanadatanion

und dem Rezeptor auf. Zugleich erfährt der Rezeptor in diesem Komplex nur eine kaum merkliche Verzerrung seiner Struktur, sodass das *trans*-Isomer offensichtlich ein sehr passgenauer Bestandteil für eine tennisballartige Einkapselung eines Tetravanadats darstellt. Diese Passgenauigkeit und die damit einhergehende Stabilisierung durch koordinative Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen stellt eine gute Erklärung für die sich aus der Gleichgewichtsanalyse ergebende hohe Selektivität des *trans*-Isomers des Rezeptors gegenüber dem zyklischen Tetravanadat dar.

Die Interpretation der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren durch die Gegenwart des Tetravanadatkomplexes wird weiterhin gestützt durch den Vergleich der Spannungsenergie, die in dem *trans*-Isomer des Rezeptors in Folge der Komplexierung verschiedener Vanadiumoxoanionen auftreten würde. Als Spannungsenergie ist dabei die Energie definiert, die allein für die in Folge der Komplexbildung im Zink(II)-freien Rezeptor auftretende Geometrieverzerrung aufgebracht werden muss. Sie ergibt sich aus der Differenz der Energie des geometrieoptimierten Zink(II)-freien Rezeptors und der Energie, die dieser Teil des Rezeptors in der Geometrie enthält, die er in der energieärmsten Konformation des Komplexes einnimmt. Diese Energiedifferenz kann als ein Maß für die Passgenauigkeit von Rezeptor und Substrat aufgefasst werden. Die Spannungsenergien für den Komplex mit einem Rezeptor **4** und Divanadat (*trans-4*· $\text{V}_2\text{O}_7$ ), mit einem Rezeptor **4** und Trivanadat (*trans-4*· $\text{V}_3\text{O}_{10}$ ) und einem Rezeptor **4** und Tetravanadat (*trans-4*· $\text{V}_4\text{O}_{12}$ ) sowie dem tennisballartigen Komplex aus zwei Rezeptormolekülen und Tetravanadat (*trans-4*<sub>2</sub>· $\text{V}_4\text{O}_{12}$ ) wurden von KÖHLER auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie berechnet. Die jeweiligen Spannungsenergien sind in dem Diagramm in Abbildung 94 wiedergegeben.



**Abb. 94:**<sup>[12]</sup> Die Spannungsenergien für die Bildung verschiedener Komplexe des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** mit Divanadat, Trivanadat und zyklischem Tetra- vanadat (DFT-SVP/PBE). Die Betrachtung der Spannungsenergie als Maß für die Passgenauigkeit des Rezeptors zum Substrat zeigt, dass der Rezeptor für die Bil- dung eines tennisballartigen Komplexes mit Tetra vanadat die optimale Form aufweist.

Die Spannungsenergien im Rezeptor machen deutlich, dass das *trans*-Isomer des Rezeptors **4** tatsächlich die beste Passgenauigkeit für die Bildung des tennisball- artigen Komplexes aus zwei Molekülen des *trans*-Isomers des photoschaltbaren Rezeptors **4** und dem zyklischen Tetra vanadatanion aufweist. Für die Bildung eines Divanadat- oder Trivanadatkomplexes, bei der das Oxoanion in bidentater Weise vom Rezeptor gebunden wird, scheint der Rezeptor hingegen auf Grund der hohen Spannungsenergie keine besonders geeignete Struktur aufzuweisen. Ebenso führt die Bildung eines 1:1-Komplexes aus zyklischem Tetra vanadat und dem *trans*- Isomer des Rezeptors zu einer Verzerrung des Rezeptormoleküls.

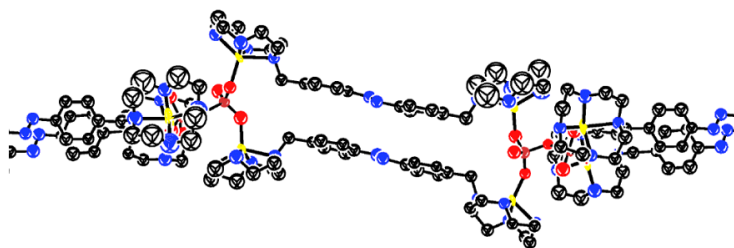
Die sich auf den Befunden der Gleichgewichtsanalyse gründende Vermutung, dass das *trans*-Isomer des Rezeptors **4** einen Komplex mit dem zyklischen Tetra vanadat- anion bildet, wird also durch die hohe Passgenauigkeit des Rezeptors für die Bildung eines solchen Komplexes gestützt. Die in diesem Strukturvorschlag für den postulierten Komplex auftretende maximale Anzahl an Rezeptor-Substrat-Wechsel- wirkungen zeigt zudem, dass das *trans*-Isomer des Rezeptors **4** ein geradezu

optimales Design für die Bildung einer tennisballartigen molekularen Kapsel um das zyklische Tetravanadatanion aufweist.

Ein weiterer experimenteller Befund, der den obigen Strukturvorschlag für den Komplex des Tetravanadatanions mit dem Rezeptor **4** stützt, ist der beobachtete Tieffeld-CIS der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der aromatischen Protonen des Rezeptors in Gegenwart von Vanadiumoxoanionen (Abbildung 83, Abbildung 84). Dieser CIS lässt sich durch eine Wechselwirkung des komplexierten Tetravanadatanions mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Rezeptors erklären. Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen von SCHÜTT<sup>[135]</sup> ergeben einen Hochfeld-CIS für die Signale der Protonen in *meta*-Stellung zur Azogruppe von 0,4 ppm im tennisballartigen Komplex des Tetravanadatkomplexes. Dieser Wert stimmt gut mit dem CIS überein, der sich aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für den 2:1-Komplex des Rezeptors mit dem zyklischen Tetravanadatanion abschätzen lässt.

#### 2.8.8. Bindungsmotiv im Divanadat-Komplex des *trans*-Isomers des Rezeptors **4**

Einen Hinweis auf die strukturellen Möglichkeiten der Komplexbildung des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** mit dem Divanadatanion bietet die von GEHL und ENGLERT erhaltene Kristallstruktur des 2:1-Komplexes des *trans*-Isomer des Rezeptors **4** mit Diphosphat (Abbildung 95).



**Abb. 95:**<sup>[12]</sup> Ausschnitt aus der Kristallstruktur des 2:1-Komplexes des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** mit dem Diphosphatanion  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Die Struktur zeigt, dass ohne den Aufbau sterischer Spannung bis zu vier Rezeptormoleküle an ein Diphosphatanion koordinieren können. Bei höheren Konzentrationen ist mit der Bildung von Oligomeren dieser Struktur auch in Lösung zu rechnen.

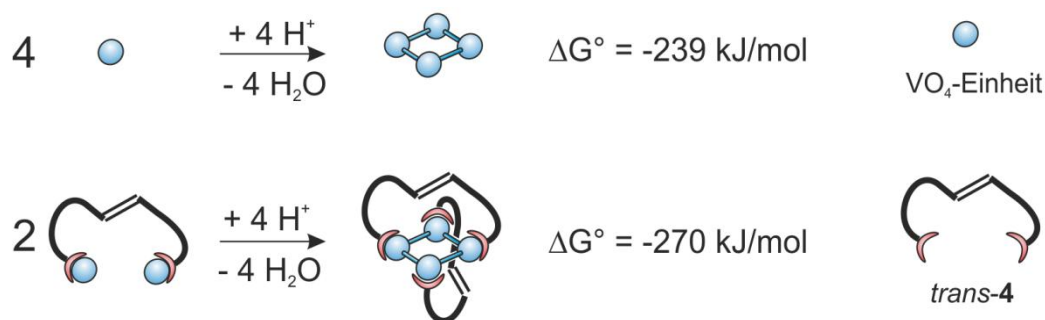
Aus der Struktur dieses Komplexes geht hervor, dass vier Moleküle des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** ohne das Auftreten sterischer Spannung an das Diphosphatanion koordinieren können. Zudem steht auch der Bildung von

Polymeren strukturell nichts im Wege. Wenn auch in der Gleichgewichtsanalyse keine Hinweise auf die Bildung solcher Verbindungen mit dem analogen Divanadat-anion gefunden wurden, so muss doch davon ausgegangen werden, dass es bei höheren Konzentrationen zur Bildung von Oligomeren dieser Struktur kommt.

### 2.8.9. Lichtgetriebene Tetravanadatsynthese

Die Bildung des tennisballartigen Komplexes aus dem *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors **4** in Verbindung mit der Tatsache, dass das *cis*-Isomer des Rezeptors unter den gleichen Bedingungen keine Vanadiumoxoanionen bindet, ermöglicht im Prinzip die lichtgetriebene Synthese von Tetravanadat gemäß dem in Kapitel 1.1.1 vorgestellten Konzept der rezeptorvermittelten, lichtgetriebenen Synthese.

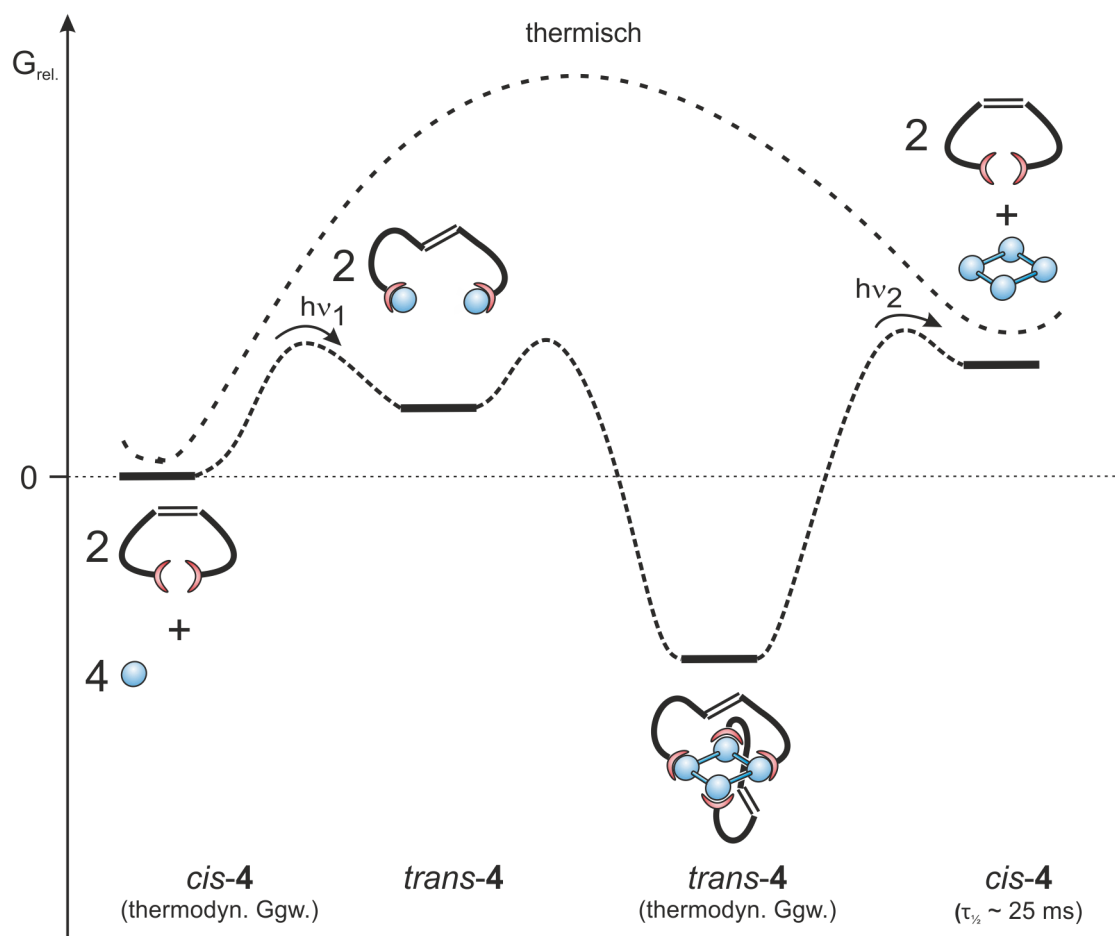
Die Bildung des Tetravanadatanions ist unter Beteiligung des Rezeptors gegenüber der rezeptorfreien Tetravanadatbildung thermodynamisch begünstigt. Legt man die Assoziationskonstante des Hydrogenmonovanadatanions an die Zinkbenzylcyclen-einheit einer Abschätzung zu Grunde ( $\log K_{\text{ass}}=3.8$ , Tabelle 13), so beträgt die durch die Komplexbildung mit dem Rezeptor gegebene zusätzliche Triebkraft für die Tetravanadatbildung etwa 31 kJ/mol (7 kcal/mol) (Abbildung 96).



**Abb. 96:** Unter Beteiligung des *trans*-Isomers des photoschaltbaren Rezeptors **4** wird die Bildung des Tetravanadats thermodynamisch um ungefähr 31 kJ/mol (7 kcal/mol) begünstigt.

Ihre thermodynamische Stabilisierung im Komplex führt zu einer Anreicherung der Tetravanadatanionen im Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4**. Im Zuge einer Photoisomerisierung dieses Rezeptors werden die im Komplex gebundenen Tetravanadateinheiten freigesetzt und so das Kondensationsgleichgewicht

der Vanadiumoxoanionen zu Gunsten des zyklischen Tetravanadatanions ausgeleitet. Für die Lebensdauer des Tetravanadatanions ( $\tau_{1/2} \sim 25 \text{ ms}^{[50]}$ ) wird in diesem Prozess aus Komplexbildung und anschließender Photoisomerisierung somit ein Teil der vom Rezeptor absorbierten Lichtenergie in die Auslenkung des Vanadiumoxoanionengleichgewichts zu Gunsten des Tetravanadats konvertiert (Abbildung 97).

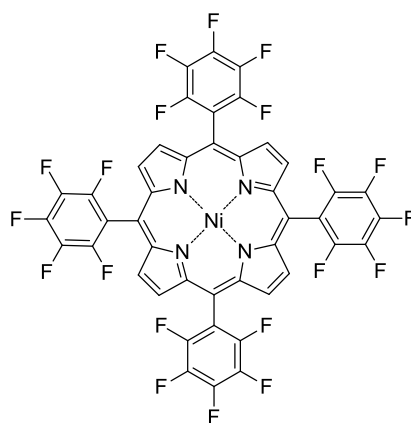


**Abb. 97:** Die Funktionsweise des Prozesses der lichtgetriebenen Tetravanadat-synthese mit dem photoschaltbaren Rezeptor 4: Tetravanadat wird im Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomer des Rezeptors 4 in Form eines tennisballartigen 2:1-Komplexes angereichert, aus dem es durch Photoisomerisierung des Rezeptors freigesetzt wird.

## 2.9. Gleichgewichtsanalyse und -modellierung in LD-CISSS-Systemen

### 2.9.1. Der LD-CISSS-Effekt und seine Anwendung

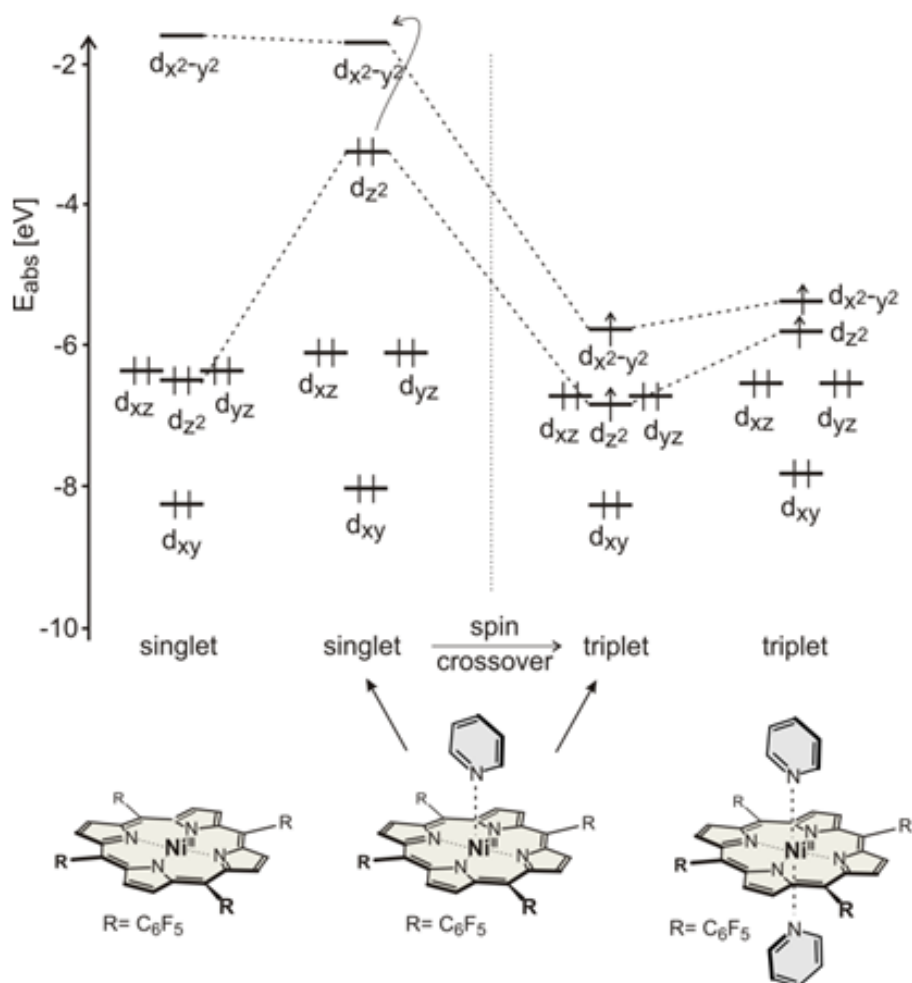
Der Light-Driven-CISSS (Light-Driven-Coordination-Induced-Spin-State-Switch) ist ein auf dem Konzept der photodissoziierbaren Liganden (PDL, Photo-Dissociable-Ligand) beruhender Effekt, mit dem der Magnetismus eines Metallkomplexes durch Belichtung mit bestimmten Wellenlängen kontrolliert werden kann. Der LD-CISSS-Effekt auf Grundlage des Nickel(II)-tetra(pentafluorophenyl)-porphyrins (Ni-TPFPP, **10**, Schema 60) wurde von HERGES *et al.*<sup>[42,136-138]</sup> in die supramolekulare Chemie eingeführt und zur Entwicklung molekularer Systeme genutzt, deren magnetische Suszeptibilität mit Licht steuerbar ist (LD-CISSS).



**10**

**Schema 60:** Struktur des Nickel(II)-tetra(pentafluoro)phenylporphyrin (Ni-TPFPP, **10**).

Der Effekt der Spinumkehr beruht in diesen Systemen auf der Änderung der Koordinationsgeometrie des Nickel(II)-Zentrums beim Zutritt von ein oder zwei Pyridinliganden in den axialen Positionen. Der Einfluss dieser zusätzlichen Liganden auf die Energie der d-Elektronenkonfigurationen des Nickel(II)-Zentrums wurde von SCHÜTT auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT-B3LYP/6-31 G\*) berechnet (Abbildung 98).<sup>[138]</sup>



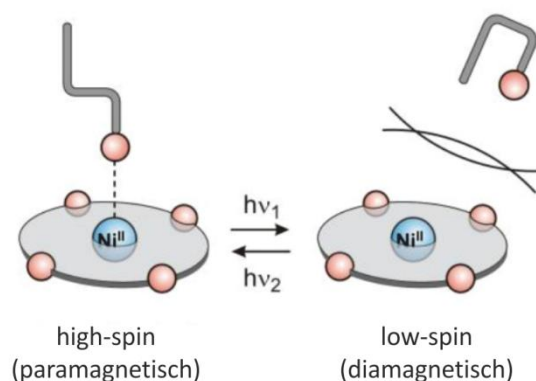
**Abb. 98:**<sup>[138]</sup> Von SCHÜTT auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie berechneter Effekt des Zutritts von ein bzw. zwei axialen Pyridinliganden in die Koordinationssphäre des Ni-TPFPP (**10**).

Das Molekülorbitalschema zeigt, dass mit der Bildung einer quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre am Nickel(II)-Zentrum unter Zutritt eines Pyridinliganden das  $d_{z^2}$ -Orbital in seiner Energie stark angehoben wird. Durch den Übergang eines  $d_{z^2}$ -Elektrons in das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital unter gleichzeitiger Spinumkehr bildet sich eine energieärmere High-Spin-Konfiguration der d-Elektronen des Nickel(II)-Zentrums. Der Zutritt eines weiteren axialen Pyridinliganden führt dann zu dem ebenfalls paramagnetischen Komplex mit einem quadratisch-bipyramidal koordinierten Nickel(II)-Zentrum.

Der Magnetismus der Ni-TPFPP-Komplexe lässt sich also von axialen Pyridinliganden beeinflussen: Ohne axialen Liganden liegen die d-Elektronen des Nickel(II)-Zentrums in einer Singulettkonfiguration vor und der Komplex ist mithin diamagne-



tisch. Mit ein oder zwei axialen Pyridinliganden hingegen ist eine Triplettkonfiguration der Nickel(II)-d-Elektronen energetisch günstiger, wodurch diese Komplexe paramagnetisch werden. Diese ligandeninduzierte Änderung des Spinzustands nutzt man nun in LD-CISSL-Systemen dadurch, dass man anstatt des Pyridins photoschaltbare Pyridinderivate als PDLs einsetzt, deren Photoisomere eine unterschiedliche Affinität zum Ni-TPFPP (**10**) aufweisen. Im Zuge der photochemischen Anreicherung des stärker bindenden Isomers kommt es in einem solchen System auch zur Zunahme der Konzentration an paramagnetischen Komplexen aus Ni-TPFPP und dem Pyridinderivat. Bei der photochemischen Anreicherung des schwächer bindenden pyridinbasierten PDLs hingegen stellt sich eine niedrigere Gleichgewichtskonzentration an paramagnetischen Ni-TPFPP-PDL-Komplexen ein (Abbildung 99). Auf dieser Photoschaltbarkeit der Konzentration paramagnetischer Spezies beruht die LD-CISSL genannte Photoschaltbarkeit der magnetischen Suszeptibilität von Nickel(II)-TPFPP-Lösungen in Gegenwart pyridinbasierter und neuerdings auch imidazolbasierter PDLs.<sup>[139]</sup>



**Abb. 99:**<sup>[138]</sup> Schematische Darstellung des Mechanismus des PDL-gesteuerten LD-CISSL. Die Photoisomere des PDLs haben eine unterschiedliche Affinität zum Ni-TPFPP (**10**).

### 2.9.2. Steuerung von Systemeigenschaften mit photodissoziierbaren Liganden (PDLs)

Im Prinzip können in jedem molekularen System sämtliche Eigenschaften, die von der Koordinationszahl eines Metallzentrums abhängen, mit Hilfe von PDLs durch Licht gesteuert werden.<sup>[140-143]</sup> Ein einfaches nickelporphyrinbasiertes LD-CISS-System mit nur einem einzigen PDL kann für Systeme mit einem hohen PDL-Überschuss über das Nickelporphyrin näherungsweise analytisch behandelt werden (siehe Anhang, Kap. 5.2).

Für nickel(II)-porphyrinbasierte LD-CiSS-Systeme ist die Switching-Efficiency (SE) als Maß für die Effektivität der Schaltung der magnetischen Eigenschaften definiert als die Differenz der prozentualen Anteile des Porphyrins im High-Spin-Zustand [hs] an der Gesamtmenge an Porphyrin  $[P]_{total}$  zwischen den beiden photostationären Zuständen PSS<sub>a</sub> und PSS<sub>b</sub> (Formel 45).

$$SE = 100 \cdot \frac{[hs]_{PSS_a} - [hs]_{PSS_b}}{[P]_{total}} \quad (45)$$

Führt man mit  $X_a$  und  $X_b$  als den Anteilen des PDL-Photoisomers PDL<sub>a</sub> an der Gesamtmenge an PDL ( $[PDL]_{total}$ ) in den photostationären Zuständen PSS<sub>a</sub> und PSS<sub>b</sub> sowie  $K_a$  und  $K_b$  als den Assoziationskonstanten der Photoisomere des PDL mit dem Nickel(II)-porphyrin die zwei Pseudoassoziationskonstanten (Formel 46 und 47)

$$K'_a = X_a \cdot K_a + (1 - X_a) \cdot K_b \quad (46)$$

und

$$K'_b = X_b \cdot K_a + (1 - X_b) \cdot K_b \quad (47)$$

für die Gesamtkomplexbildung des Nickel(II)-porphyrins mit dem PDL in den beiden photostationären Zuständen PSS<sub>a</sub> und PSS<sub>b</sub> ein, so ergibt sich als näherungsweise analytischer Ausdruck für die Switching-Efficiency (SE) (Formel 48)

$$SE = 100 \cdot \frac{[PDL]_{total} \cdot (K'_a - K'_b)}{(1 + K'_b \cdot [PDL]_{total}) \cdot (1 + K'_a \cdot [PDL]_{total})} \quad (48)$$

Diese hängt neben den Pseudoassoziationskonstanten nur von der Totalkonzentration des PDLs ab. Die PDL-Konzentration  $[PDL]_{opt}$ , für die sich die höchste Switching-Efficiency ( $SE_{max}$ ) ergibt, ist demnach (Formel 49)

$$[PDL]_{opt} = \frac{1}{\sqrt{K'_a \cdot K'_b}} \quad (49)$$

und die maximale Switching-Efficiency ( $SE_{max}$ ) (Formel 50)

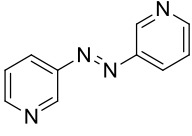
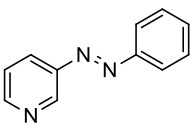
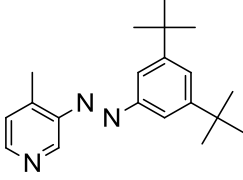
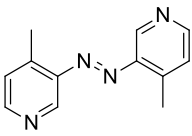
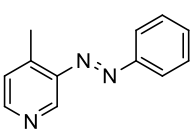
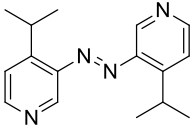
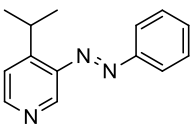
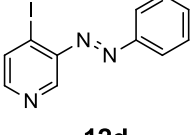
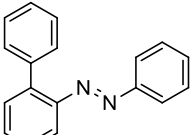
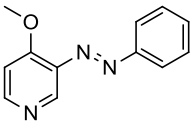
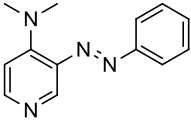
$$SE_{max} = 100 \cdot \frac{1 - \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}}{1 + \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}} \quad (50)$$

Es zeigt sich also, dass in einem einfachen LD-CISSS-System mit nur einem PDL die maximale Switching-Efficiency ( $SE_{max}$ ) und die dazugehörige optimale PDL-Konzentration  $[PDL]_{opt}$  bei hohem PDL-Überschuss sich direkt aus den chemischen Eigenschaften der PDLs ergeben und von der konkreten Zusammensetzung des Systems unabhängig sind. Für die Systeme mit nur schwach bindenden PDLs ergeben sich für Nickel(II)-porphyrinkonzentrationen im millimolaren Bereich dabei hohe PDL-Überschüsse für die optimale Switching-Efficiency. Für diese Systeme sind die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Näherungsformel für  $SE_{max}$  und  $[PDL]_{opt}$  also erfüllt und  $SE_{max}$  und  $[PDL]_{opt}$  sind charakteristische Eigenschaften des betreffenden PDL-Systems, die von der Nickel(II)-porphyrinkonzentration unabhängig sind.

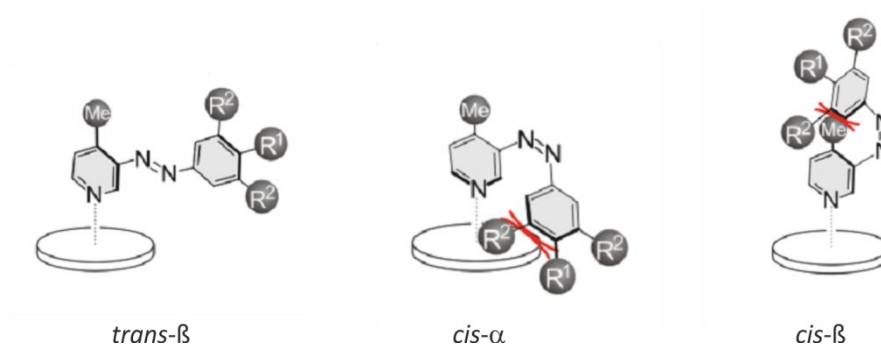
### 2.9.3. Design von PDLs für LD-CISSS Systeme mit Nickel(II)-TPFPP

Von THIES und BORNHOLDT wurden verschiedene pyridinbasierte PDLs für LD-CISSS-Systeme mit Nickel(II)-TPFPP hergestellt.<sup>[41,42,137,138,144]</sup> Sie lassen sich in zwei Klassen einteilen: die symmetrischen Azopyridine **11a** - **11c** und die Phenylazopyridine **12a** - **12g** sowie **13** (Tabelle 19). Ähnlich den analogen Azobenzolen lassen sich die *cis*-Isomere der Azopyridine durch Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm anreichern und die *trans*-Isomere durch Belichtung mit Licht der Wellenlänge 455 nm. Dabei ist das *trans*-Isomer thermodynamisch stabiler als das *cis*-Isomer.

Tab. 19: In den LD-CISSS-Systemen angewandte PDLs.

azopyridinbasierte PDLs	phenylazopyridinbasierte PDLs	
	pyridinsubstituiert	pyridin- und phenylsubstituiert
 <b>11a</b>	 <b>12a</b>	 <b>13</b>
 <b>11b</b>	 <b>12b</b>	
 <b>11c</b>	 <b>12c</b>	
	 <b>12d</b>	
	 <b>12e</b>	
	 <b>12f</b>	
	 <b>12g</b>	

Das Konzept für das Design dieser PDLs beruht auf Azopyridinen, deren *cis*-Isomer schlechter an das Nickel(II)-Zentrum des Porphyrins bindet als das *trans*-Isomer. Dieser Unterschied in der Affinität der Isomere wird durch Substituenten verstärkt, indem diese einerseits durch sterische Hinderung die Bindung des *cis*-Isomers erschweren und andererseits die konformationelle Freiheit so einschränken, dass dieser zusätzlichen sterischen Hinderung nicht durch Drehung um die Phenyl-Azo-Bindung ausgewichen werden kann. Diese strukturellen Gegebenheiten sind in der Abbildung 100 von HERGES für 4-Methyl-phenylazopyridine skizziert.<sup>[138]</sup>



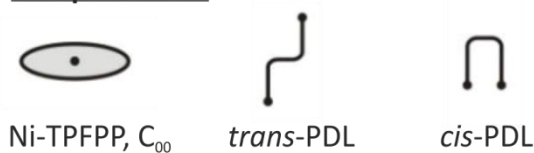
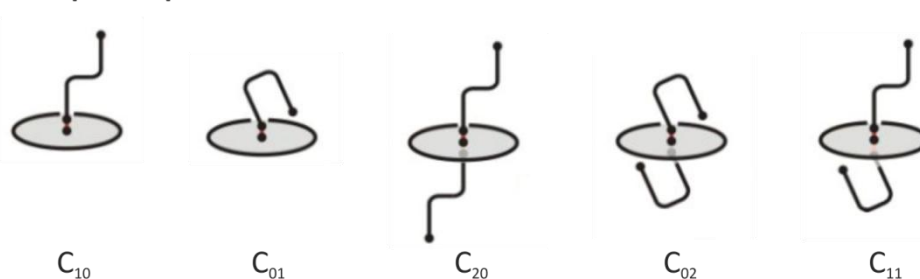
**Abb. 100:**<sup>[138]</sup> Designkonzept für die PDLs in LD-CISSS-Systemen am Beispiel des Phenylazopyridins **13** ( $R^1$ : Proton,  $R^2$ : tert-Butyl-Rest). Die Einführung von Substituenten setzt auf zweierlei Weise selektiv die Assoziationskonstante des *cis*-Isomers des PDLs herab: einerseits durch die sterische Wechselwirkung mit dem Porphyringerüst in der Konformation *cis- $\alpha$*  und andererseits durch die sterische Spannung in der Konformation *cis- $\beta$* , die ein Ausweichen aus der Konformation *cis- $\alpha$*  erschwert.

Durch die Einführung von Substituenten in der 4-Position des Pyridinringes und in der 3'- und 5'-Position am Phenylring wird die Konformation *cis- $\beta$*  durch die hohe sterische Spannung energetisch sehr ungünstig, sodass der PDL vorwiegend in der Konformation *cis- $\alpha$*  vorliegt, die wiederum eine hohe sterische Wechselwirkung mit dem Porphyringerüst aufweist, wenn sie an das Nickel(II)-Zentrum bindet. Im  $\beta$ -Konformer des *trans*-Isomers (*trans- $\beta$* ) treten im Komplex hingegen nur geringe sterische Wechselwirkungen auf, sodass die Bindung des *trans*-Isomers nicht im selben Maße durch sterische Spannungen behindert wird wie die des *cis*-Isomers.

#### 2.9.4. Bestimmung der Stabilitätskonstanten in LD-CISS-Systemen mit Nickel(II)-TPFPP und azopyridinbasierten PDLs

Für die Entwicklung effizienter LD-CISS-Systeme auf Grundlage azopyridinbasierter PDLs ist die Kenntnis der Assoziationskonstanten der *cis*- und *trans*-Isomere der PDLs mit dem Nickel(II)-porphyrin von großer Bedeutung. Ebenso ist die Kenntnis dieser Parameter Voraussetzung für die Modellierung der Abhängigkeit der Switching-Efficiency (SE) der Systeme von den Konzentrationen der einzelnen Systemkomponenten und dem Isomerenverhältnis der PDL-Isomere in den photo-stationären Zuständen.

In LD-CISS-Systemen mit Nickel(II)-TPFPP und azopyridinbasierten PDLs ist die Bildung von insgesamt fünf verschiedenen Komplexen denkbar. So können im System sowohl die 1:1 Komplexe als auch die 1:2 Komplexe des *trans*-Isomers wie auch die des *cis*-Isomers mit dem Nickelporphyrin gebildet werden. Ebenso ist der gemischte Komplex mit einem *cis*-PDL und einem *trans*-PDL möglich. Zusätzlich wäre bei den Azopyridinen mit zwei Pyridineinheiten in einem PDL-Unterschuss bei hohen Komponentenkonzentrationen auch die Bildung eines Komplexes aus zwei Molekülen Nickel(II)-TPFPP und einem Molekül *trans*-PDL denkbar. Bei höheren Konzentrationen kann es dann auch zur Bildung von Koordinationspolymeren kommen.<sup>[137]</sup> In Abbildung 101 sind die bei der Gleichgewichtsanalyse dieser Systeme in Betracht zu ziehenden Komplexe skizziert.

**Komponenten:****Komplexe Spezies:**

**Abb. 101:** Schematische Darstellung der in den PDL-gesteuerten LD-CISS-Systemen auftretenden Spezies. Die Ni-TPFPP enthaltenden Spezies werden systematisch mit C<sub>pq</sub> bezeichnet, wobei p den stöchiometrischen Koeffizienten des *trans*-Isomers des PDLs in der Spezies angibt und q denjenigen des *cis*-Isomers.

Eine für die Gleichgewichtsanalyse dieser Systeme geeignete quantitative Messmethode liefert dabei der Paramagnetismus der PDL-Ni-TPFPP-Komplexe. Diese Eigenschaft führt zu einer sehr starken Abschirmung der Kerne im NMR-Experiment und damit zu einem hohen Tieffeld-CIS in Folge der Bindung des PDLs an das Nickel(II)-Zentrum. Gemäß der Spindichteverteilung über den gesamten paramagnetischen Komplex erfahren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Phenylprotonen des PDLs und die Pyrrolprotonen des Porphyrinteils den größten Tieffeld-CIS. Die chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen in den paramagnetischen Komplexen des Nickel(II)-TPFPP mit Pyridin beträgt dabei 52,4 ppm, wie eine Sättigungstitration mit Pyridin gezeigt hat.<sup>[41,42]</sup> Gleichzeitig erwies sich dieser Wert als eine hinreichend genaue Abschätzung für die chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen in allen paramagnetischen Pyridinkomplexen mit Nickel(II)-TPFPP.<sup>[42]</sup> Die chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen des diamagnetischen Nickel(II)-TPFPP in Toluol beträgt 8,56 ppm. Dieser Wert kann dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der reinen Komponente direkt entnommen werden.

Die Datengrundlage für die Gleichgewichtsanalyse auf Grundlage des CIS der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Pyrrolprotonen bilden von THIES<sup>[144]</sup> durchgeführte  $^1\text{H}$ -NMR-Messreihen. Für jedes untersuchte PDL-System wurden Toluollösungen mit einer Nickel(II)-TPFPP-Konzentration von 106  $\mu\text{M}$  untersucht. Die Proben jeder Messreihe bestanden dabei aus einer Reihe von zehn Lösungen, deren PDL-Konzentration von Probe zu Probe von 0 bis zu 2000 Äquivalenten PDL variiert wurde. Für die Proben jeder Messreihe wurden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gemessen, nachdem das *trans*-Isomer durch etwa zwölfstündiges Erwärmen auf 40°C angereichert wurde. Zusätzlich wurden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des photostationären Gleichgewichts einer Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm gemessen. In einigen Fällen wurden weiterhin die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nach dem Ablauf von etwa einer Halbwertszeit des freien PDLs nach der Belichtung mit 365 nm gemessen. Aus jedem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden jeweils das Isomerenverhältnis des PDLs bestimmt sowie die chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen des Porphyrins (siehe Experimenteller Teil, Kap. 4.13).

Die Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexe des PDLs mit dem Nickel(II)-TPFPP wurden auf Grundlage dieser Daten durch Minimierung der Fehlerquadrate der chemischen Verschiebung der Pyrrolprotonen ermittelt. Dazu wurde die in Kapitel 2.4.3 beschriebene Methode der Gleichgewichtsanalyse mit MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup> angewandt.<sup>[112,145]</sup> Der Austausch der Liganden an den axialen Positionen des Nickel(II)-Zentrums verläuft schnell im Vergleich zur  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala, sodass sich ein koaleszentes Signal für die Pyrrolprotonen aller Ni-TPFPP-Spezies ergibt. Die chemische Verschiebung dieses Signals wurde darum als das mit den Konzentrationsanteilen an der Gesamtporphyrinkonzentration gewichtete Mittel der chemischen Verschiebungen der einzelnen Spezies modelliert. Dabei wurde angenommen, dass alle paramagnetischen Porphyrinspezies eine chemische Verschiebung von 52,40 ppm aufweisen und die diamagnetischen eine chemische Verschiebung von 8,56 ppm. Ebenso wurde angenommen, dass sämtliche Komplexe des Nickel(II)-TPFPP eine paramagnetische High-Spin-Konfiguration aufweisen (Gleichung 51).








$$\delta = \frac{[C_{00}] \cdot 8,56 \text{ ppm} + ([C_{10}] + [C_{20}] + [C_{01}] + [C_{02}] + [C_{11}]) \cdot 52,40 \text{ ppm}}{[\text{Ni-TPFPP}]_{\text{total}}} \quad (51)$$

$\delta$ : chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsanalyse der LD-CISS-Systeme mit den Azopyridinen **11a** bis **11c** zusammengefasst. Die Gültigkeit des ermittelten Gleichgewichtsmodells beschränkt sich dabei auf Systeme mit Nickel(II)-TPFPP-Konzentrationen im submillimolaren Bereich. Bei höheren Konzentrationen ist mit der Bildung von Koordinationspolymeren aus Nickel(II)-TPFPP und dem *trans*-Isomer des PDLs zu rechnen. Die Bildung eines Komplexes aus zwei Molekülen Nickel(II)-TPFPP und einem *trans*-Isomer des PDLs konnte in den Proben der der Analyse zu Grunde liegenden Messreihen nicht nachgewiesen werden. Einzelheiten über die Ergebnisse der Gleichgewichtsanalyse sind im Experimentellen Teil in Kapitel 4.13 angegeben.

**Tab. 20:** Stabilitätskonstanten der Photoisomere der PDLs aus der Klasse der Azopyridine (**11a-c**).

PDL	Spezies <sup>a)</sup>				
	 C <sub>10</sub>	 C <sub>20</sub>	 C <sub>01</sub>	 C <sub>02</sub>	 C <sub>11</sub>
	log $\beta_{10}$	log $\beta_{20}$	log $\beta_{01}$	log $\beta_{02}$	log $\beta_{11}$
<b>11a</b>	0,6808 (±0,0093)	2,3341 (±0,0075)	0,2307 (±0,0283)	2,0952 (±0,0151)	2,2040 (±0,0240)
<b>11b</b>	1,0120 (± 0,0026)	2,6694 (± 0,0021)	0,1764 (± 0,0120)	1,8066 (± 0,0034)	1,8238 (± 0,0336)
<b>11c</b>	0,9995 (±0,0013)	2,5837 (±0,0017)	-0,5258 (±0,0248)	0,9341 (±0,0363)	1,5337 (±0,0484)






a)  $\beta_{pq} = [C_{pq}] / [\text{Ni-TPFPP}] \cdot [\text{trans-PDL}]^p \cdot [\text{cis-PDL}]^q$

Die Ergebnisse zeigen, dass die *cis*-Isomere der PDLs deutlich schwächere Komplexe mit dem Ni-TPFPP bilden als die entsprechenden *trans*-Isomere. Der Unterschied in den Stabilitäten fällt zudem umso größer aus, desto größer der sterische Anspruch

der Alkylsubstituenten an den Pyridineinheiten ist. Gleichzeitig zeigt sich ein kooperativer Effekt für die Bindung des zweiten axialen Liganden, der jeweils deutlich stärker gebunden wird als der erste. Dieser Effekt wurde auch schon in der Bindung nicht-photoschaltbarer Pyridinliganden beobachtet.<sup>[42]</sup>

Für die PDLs **12a** bis **12g** und **13** aus der Klasse der Phenylazopyridine sind die Ergebnisse der Gleichgewichtsanalyse in Tabelle 21 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zu den Ergebnissen der Gleichgewichtsanalysen sind im Experimentellen Teil Kapitel 4.13 angegeben.

**Tab. 21:** Stabilitätskonstanten für die Komplexbildung des Ni-TPFPP mit den phenylazopyridinbasierten PDLs **12a- 12g** und **13** in Toluol.

PDL	Spezies <sup>b)</sup>				
	 C <sub>10</sub>	 C <sub>20</sub>	 C <sub>01</sub>	 C <sub>02</sub>	 C <sub>11</sub>
	log β <sub>10</sub>	log β <sub>20</sub>	log β <sub>01</sub>	log β <sub>02</sub>	log β <sub>11</sub>
<b>12a</b>	0,4473 (±0,0159)	1,6770 (±0,0104)	0,0085 (±0,0715)	1,4692 (±0,0313)	1,7503 (±0,0311)
<b>12b</b>	0,7658 (±0,0195)	1,9959 (±0,0164)	0,4540 (±0,0374)	1,3907 (±0,0999)	2,2589 (±0,0264)
<b>12c</b>	0,6906 (±0,0105)	1,8239 (±0,0096)	0,2929 (±0,0231)	1,2649 (±0,0498)	1,9179 (±0,0234)
<b>12d</b>	-0,0927 (±0,0234)	0,9107 (±0,0163)	-0,4425 (±0,0500)	0,4021 (±0,0619)	0,8913 (±0,0579)
<b>12e</b>	0,4966 (±0,0057)	1,6439 (±0,0045)	0,3591 (±0,0066)	1,6147 (±0,0081)	1,9808 (±0,0122)
<b>12f</b>	0,9759 (±0,0101)	2,2473 (±0,0097)	0,8443 (±0,0156)	2,3450 (±0,0105)	2,6145 (±0,0172)
<b>12g</b>	1,7424 (±0,0221)	3,0150 (±0,0545)	n.b.	n.b.	n.b.
<b>13</b>	0,7972 (±0,0110)	1,9497 (±0,0120)	0,0670 (±0,0354)	0,7602 (±0,0814)	1,4799 (±0,0993)

$$\text{b) } \beta_{pq} = [C_{pq}] / [\text{Ni-TPFPP}] \cdot [\text{trans-PDL}]^p \cdot [\text{cis-PDL}]^q$$

Bei den Stabilitätskonstanten der Komplexe mit den phenylazopyridinbasierten PDLs (**12a** - **13**) zeigen sich im Prinzip dieselben Effekte, die auch bei den azopyridinbasierten PDLs (**11a** - **11c**) beobachtet werden. Der zusätzlich am Phenylring mit *tert*-Butylgruppen substituierte PDL **13** weist dabei den größten Unterschied zwischen den Bindungskonstanten seines *trans*- und seines *cis*-Isomers auf. Insgesamt geht aus den ermittelten Stabilitätskonstanten hervor, dass das oben erläuterte Designprinzip für die PDLs zu den angestrebten Ergebnissen führt.

### 2.9.5. Modellierung der LD-CISS-Systeme auf Grundlage der ermittelten Gleichgewichtsmodelle

Auf Grundlage der ermittelten Stabilitätskonstanten für die Komplexe der PDLs mit Ni-TPFPP ist es nun möglich, das Verhalten der auf ihnen basierenden LD-CISS-Systeme zu modellieren. Dieses Verhalten wird allerdings nicht allein durch die Assoziationskonstanten der gebildeten Komplexe bestimmt, sondern hängt wesentlich von den Isomerenverhältnissen der PDLs in den photostationären Zuständen ab. Diese wurden von THIES durch die Auswertung von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestimmt und sind in Tabelle 22 wiedergegeben.<sup>[42,137,138]</sup>

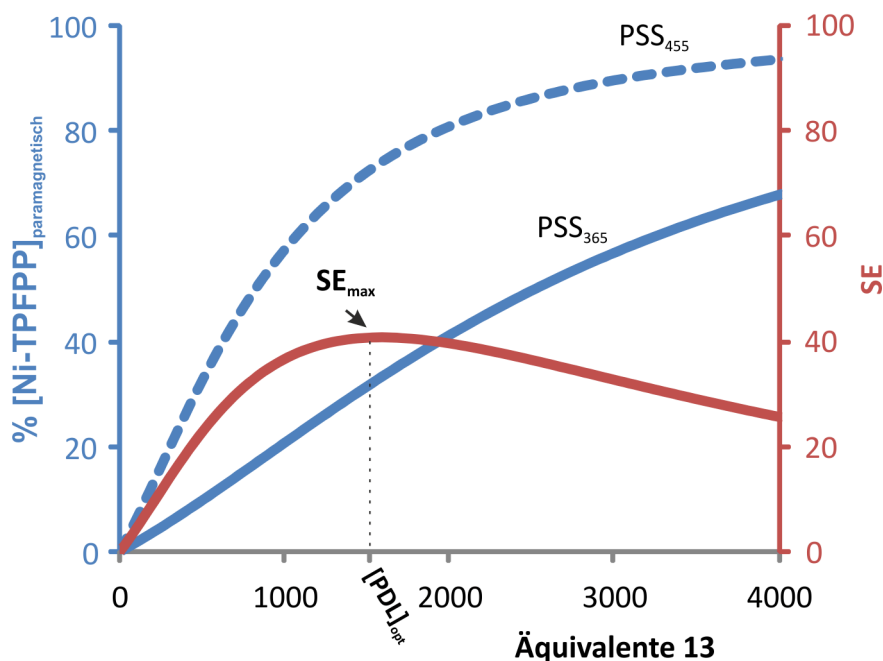
**Tab. 22:** Anteil des *cis*-Isomers am Isomerengemisch der beiden Photoisomere des PDLs in den photostationären Zuständen der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm bzw. 455 nm.

PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers [%]	
	PSS 365	PSS 455
<b>11a</b>	81	17
<b>11b</b>	82	11
<b>11c</b>	82	10
<b>12a</b>	64	21
<b>12b</b>	72	17
<b>12c</b>	75	14
<b>12d</b>	81	10
<b>12e</b>	84	13
<b>12f</b>	90	23
<b>12g</b>	63	62
<b>13</b>	91	15

Mit den ermittelten Gleichgewichtsmodellen und den PDL-Isomerenverhältnissen in den photostationären Zuständen können nun die Gleichgewichtskonzentrationen sämtlicher Spezies in den PDL-Systemen berechnet werden. Aus diesen Konzentrationen der einzelnen Spezies ergeben sich dann auch die resultierenden Eigenschaften der Gesamtsysteme, wenn bekannt ist, welche Eigenschaften jeder einzelnen Spezies zukommen. Im Falle der LD-CISSS-Systeme ist die so genannte Switching-Efficiency (SE) von Interesse. Diese ergibt sich aus der Differenz zwischen den Anteilen an paramagnetischen Ni-TPFPP-Spezies an der gesamten Ni-TPFPP-Menge in zwei verschiedenen photostationären Zuständen. In den untersuchten Systemen ergibt sie sich aus den Spezieskonzentrationen auf folgende Weise:

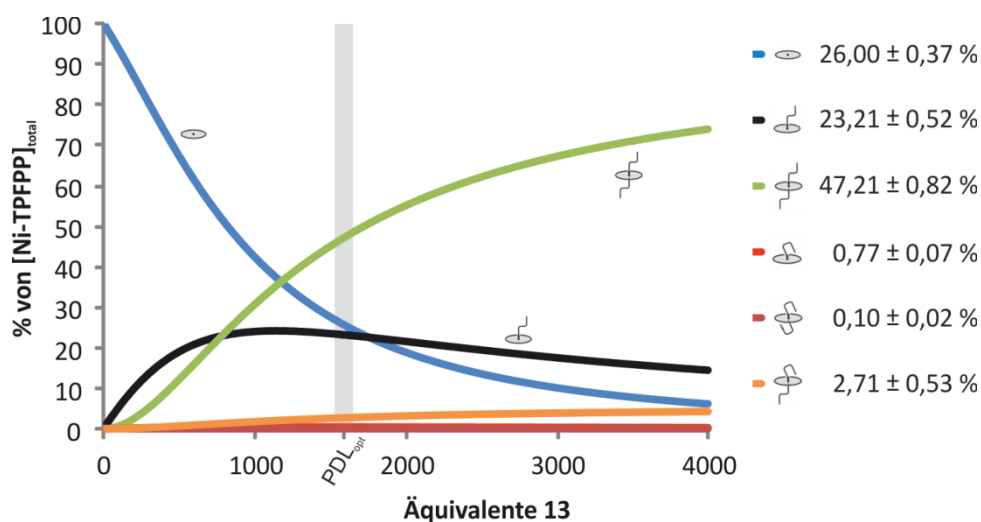
$$SE = 100 \cdot \left( \frac{([C_{10}] + [C_{20}] + [C_{01}] + [C_{02}] + [C_{11}])_{PSS455}}{[Ni-TPFPP]_{total}} \right) - \left( \frac{([C_{10}] + [C_{20}] + [C_{01}] + [C_{02}] + [C_{11}])_{PSS365}}{[Ni-TPFPP]_{total}} \right) \quad (52)$$

Am Beispiel des LD-CISSS-Systems auf Grundlage des zweifach *tert*-butylsubstituierten Phenylazopyridins **13** soll das allgemeine Verhalten der untersuchten LD-CISSS Systeme untersucht werden. Die der Modellierung zu Grunde liegenden Massenbilanzgleichungen wurden dabei mit Hilfe von MICROSOFT-EXCEL<sup>®</sup> gelöst.<sup>[112]</sup> In Abbildung 102 ist die Konzentration der paramagnetischen Ni-TPFPP-Spezies in den beiden photostationären Zuständen bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm (PSS 365) und mit Licht der Wellenlänge 455 nm (PSS 455) bei einer Ni-TPFPP-Konzentration von 106  $\mu$ M in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration an PDL wiedergegeben. Aus der Differenz der Konzentrationen in den beiden photostationären Zuständen ergibt sich nach Gleichung 54 die Switching-Efficiency (SE). Diese steigt mit zunehmender PDL-Konzentration an, durchläuft dann bei 1586 Äquivalenten PDL mit 40,8 ein Maximum ( $SE_{max}$ ) und fällt dann mit weiter steigendem PDL-Überschuss langsam wieder ab (Abbildung 102).

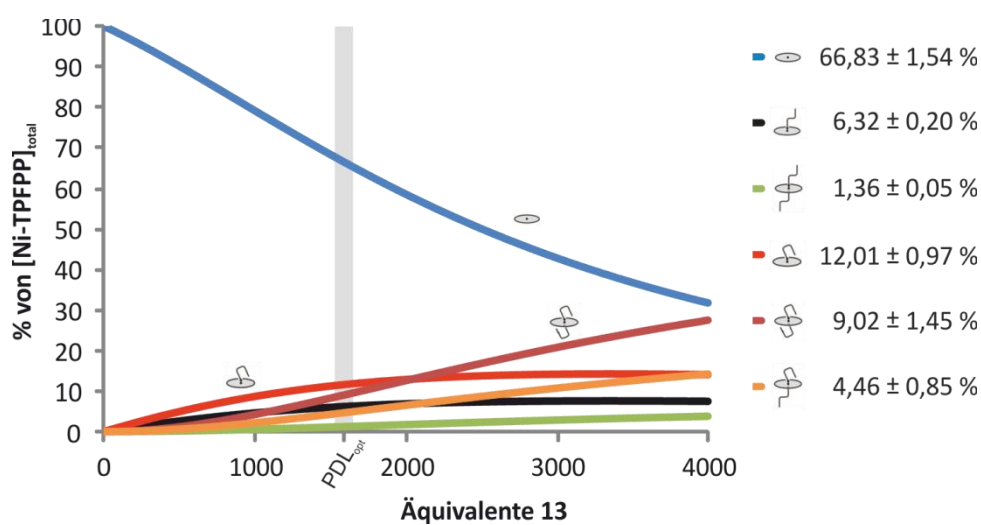


**Abb. 102:** Anteil der paramagnetischen Ni-TPFPP-Spezies an der Gesamt-Ni-TPFPP-Konzentration in den beiden photostationären Zuständen PSS<sub>365</sub> und PSS<sub>455</sub>, wie er sich aus dem Gleichgewichtsmodell für das LD-CISS-System mit dem PDL 13 ergibt. Es wurde eine Ni-TPFPP-Konzentration von 106 μM zu Grunde gelegt und eine PDL-Photoschaltung von 15% *cis*-PDL im PSS<sub>365</sub> und 91% *cis*-PDL im PSS<sub>455</sub>.

Dieser Abfall liegt in der bei höheren Überschüssen ebenfalls ausgeprägten Bildung der schwächeren Komplexe mit den *cis*-Isomeren des PDLs begründet. Diese zunehmende Bindung des Ni-TPFPP in Komplexen mit dem *cis*-PDL tritt in den in Abbildung 103 und 104 gezeigten Speciation-Plots explizit zu Tage. Der Bereich der optimalen Switching-Efficiency des Systems ist in den Speciation-Plots mit einem grauen Balken markiert. Die Verteilung des Ni-TPFPP auf die verschiedenen Spezies in diesem Bereich ist am rechten Rande des Diagramms angegeben.

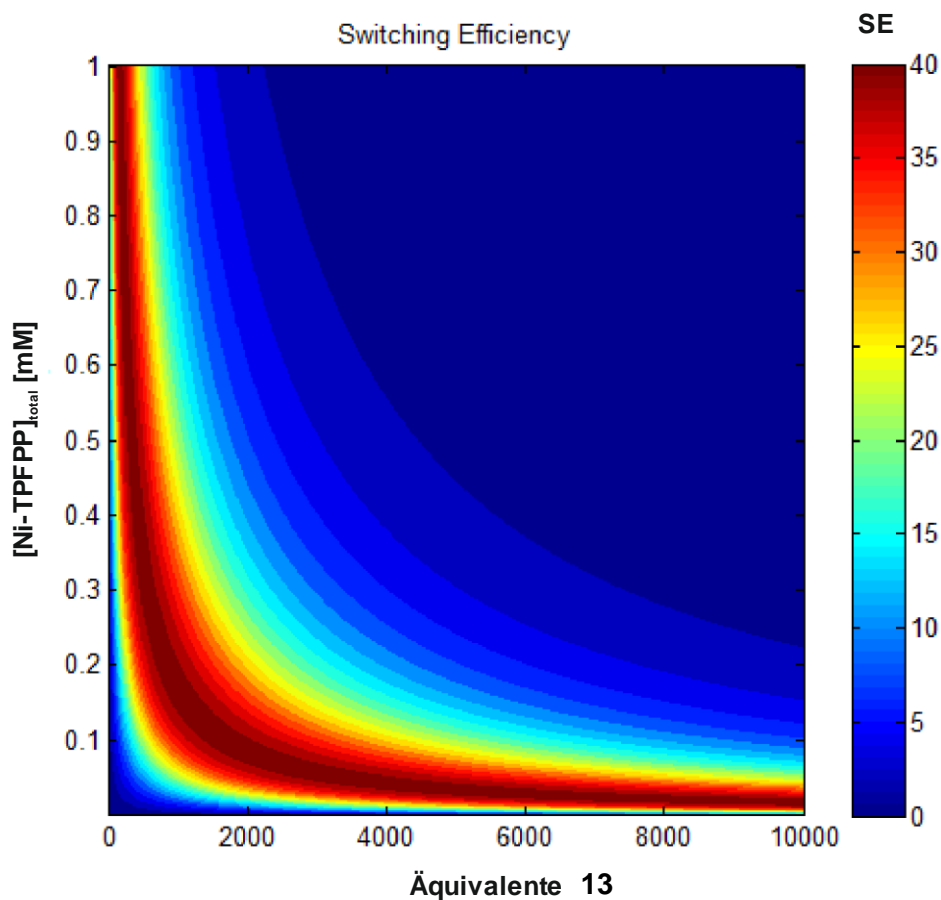


**Abb. 103:** Speciation-Plot für das LD-CISS-System mit dem PDL **13** im photo-stationären Zustand der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 455 nm bei einer Ni-TPFPP-Konzentration von 106  $\mu\text{M}$ . Die dominierende paramagnetische Spezies ist der Komplex mit zwei *trans*-PDL-Isomeren  $C_{02}$ .



**Abb. 104:** Speciation-Plot für das LD-CISS-System mit dem PDL **13** im photo-stationären Zustand der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm bei einer Ni-TPFPP-Konzentration von 106  $\mu\text{M}$ . Bei höheren PDL-Konzentrationen bilden sich auch Komplexe unter Beteiligung des *cis*-PDL-Isomers in beträchtlicher Menge ( $C_{01}$ ,  $C_{02}$ ,  $C_{11}$ ).

In Abbildung 105 ist eine SE-Oberfläche dargestellt, in der zusätzlich zur Gesamtkonzentration des PDLs auch die Gesamtkonzentration des Ni-TPFPP variiert wurde.



**Abb. 105:** Switching-Efficiency des LD-CISS-Systems mit dem PDL **13** in Abhängigkeit der Konzentrationen von Ni-TPFPP und des PDLs. Es wurde eine Photoschaltung des PDLs von 15% *cis*-PDL auf 91% *cis*-PDL zu Grunde gelegt.

Es zeigt sich, dass eine nennenswerte Switching-Efficiency (SE) nur in einem relativ kleinen Bereich mit nicht zu hohen PDL-Konzentrationen auftritt. Zugleich wird offensichtlich, dass die maximale Switching-Efficiency ( $SE_{\max}$ ) für eine gegebene Ni-TPFPP-Konzentration im gesamten dargestellten Konzentrationsbereich näherungsweise konstant bei etwa 40 liegt. Ebenso ist auffällig, dass dieses Maximum der Switching-Efficiency auf einem näherungsweise hyperbelförmigen „Grat“ auf der dargestellten SE-Oberfläche verläuft. Dies zeigt, dass das Produkt aus Ni-TPFPP-Konzentration und der jeweils zur maximalen Switching-Efficiency führenden Äquivalentanzahl an PDL eine Konstante ist und somit auch die zur größten Switching-Efficiency führende PDL-Konzentration  $[PDL]_{\text{opt}}$  (Gleichungen 53 bis 55).

$$[\text{Ni-TPFPP}] \cdot (\text{Äquivalente PDL})_{SE_{\max}} = \text{const.} \quad (53)$$

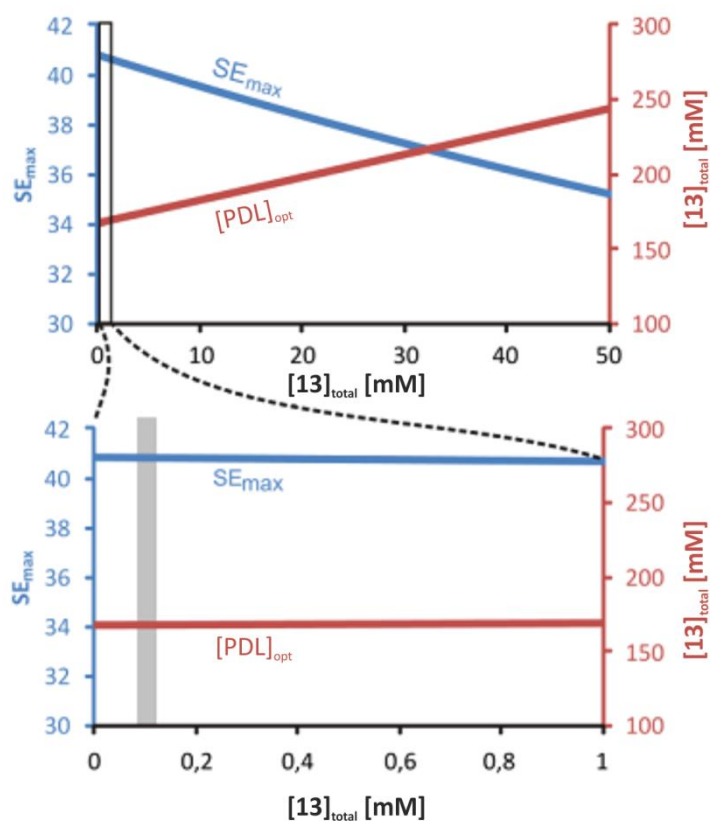
$$(\text{Äquivalente PDL})_{SE_{\max}} = \frac{[\text{PDL}]_{\text{opt}}}{[\text{Ni-TPFPP}]} \quad (54)$$

$$[\text{Ni-TPFPP}] \cdot \frac{[\text{PDL}]_{\text{opt}}}{[\text{Ni-TPFPP}]} = \text{const.} = [\text{PDL}]_{\text{opt}} \quad (55)$$

[Ni-TPFPP]: Ni-TPFPP-Gesamtkonzentration  
 (Äquivalente PDL)<sub>SE<sub>max</sub></sub>: Anzahl an Äquivalenten des PDLs, für die die maximale Switching-Efficiency (SE<sub>max</sub>) erreicht wird.

Aus diesem Verhalten des aus sechs Spezies bestehenden LD-CISS-Systems des PDLs **13** geht hervor, dass auch in komplexeren Systemen die maximale Switching-Efficiency (SE<sub>max</sub>) und die dazugehörige PDL-Konzentration [PDL]<sub>opt</sub> charakteristische Systemeigenschaften sind, die von der Ni-TPFPP-Konzentration unabhängig sind und sich aus den chemischen Eigenschaften der Systemkomponenten ergeben. Für die untersuchten Systeme mit fünf PDL-Komplexen existiert kein analytischer Ausdruck dieses Zusammenhanges wie für Systeme, in denen nur ein einziger PDL-Komplex gebildet werden kann (Gleichungen 48 bis 50). Um den Ni-TPFPP-Konzentrationsbereich abzuschätzen, für den SE<sub>max</sub> und [PDL]<sub>opt</sub> als konstante Systemparameter angesehen werden können, wurden SE<sub>max</sub> und [PDL]<sub>opt</sub> für Ni-TPFPP-Konzentrationen zwischen 0 und 50 mM berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 106 dargestellt.





**Abb. 106:**<sup>[138]</sup> Bei höheren Ni-TPFPP-Konzentrationen erweisen sich die maximale Switching-Effizienz ( $SE_{max}$ ) und die dazugehörige PDL-Konzentration ( $[PDL]_{opt}$ ) nicht mehr als konstant. In den in den LD-CISS-Systemen angewandten Konzentrationsbereichen kommt es jedoch zu keiner erkennbaren Abweichung von der Konstanz dieser Parameter.

Das Ergebnis zeigt, dass  $SE_{max}$  in diesem System mit zunehmenden Ni-TPFPP abnimmt und die dazugehörige PDL-Konzentration  $[PDL]_{opt}$  zunimmt. Bis zu einer Konzentration von 1 mM Ni-TPFPP erweisen sich diese Größen jedoch als quasi-konstant, wie die Vergrößerung dieses Bereiches in der Grafik deutlich macht. Als charakteristische Parameter wurden diese Größen für jeden untersuchten PDL auf Grundlage des ermittelten Gleichgewichtsmodells berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

**Tab. 23:** Aus dem Gleichgewichtsmodell und den PDL-Isomerenverhältnissen in den photostationären Zuständen berechnete maximale Switching-Efficiency ( $SE_{\max}$ ) und der dazugehörigen PDL-Konzentration ( $[PDL]_{\text{opt}}$ ).

PDL	%cis		$[PDL]_{\text{opt}}$ [mM]	$SE_{\max}$
	PSS <sub>365</sub>	PSS <sub>455</sub>		
<b>11a</b>	81	18	70,5	11,5
<b>11b</b>	85	17	71,0	34,9
<b>11c</b>	86	10	98,2	53,8
<b>12a</b>	64	20	133,7	7,3
<b>12b</b>	72	17	95,6	11,2
<b>12c</b>	75	13	124,3	15,4
<b>12d</b>	86	10	423,5	20,5
<b>12e</b>	84	13	91,4	2,7
<b>12f</b>	90	13	19,0	1,6
<b>12g</b>	63	62	n.b.	n.b.
<b>13</b>	91	15	168,2	40,8

Die Systeme mit dem hinsichtlich des Designkonzepts für die PDLs jeweils optimalen Vertreter ihrer Strukturklasse (**11c** für die Azopyridine und **13** für die Phenylazopyridine) weisen also auch die jeweils höchste maximale Switching-Efficiency auf. Das an der Molekülstruktur orientierte rationale Design von PDLs für LD-CISS-Systeme führt somit bei der Verwendung von Alkylsubstituenten zuverlässig zu den angestrebten Ergebnissen.

### 2.9.6. Vergleich der theoretischen Switching-Efficiencies mit experimentellen Daten

Aus den Messreihen, die Grundlage der Gleichgewichtsanalyse waren, wurde für diejenigen Proben, deren PDL-Konzentration der aus dem Gleichgewichtsmodell sich ergebenden optimalen PDL-Konzentration  $PDL_{opt}$  am ehesten entsprach, von THIES die Switching-Efficiency (SE) unabhängig nach Gleichung 56 aus den chemischen Verschiebungen der Pyrrolprotonen des Ni-TPFPP im  $^1H$ -NMR-Spektrum bestimmt.<sup>[146]</sup>

$$SE = 100 \cdot \left( \frac{\frac{\delta_{PSS_{365}} - \delta_{dia}}{\delta_{para} - \delta_{PSS_{365}}} - \frac{\delta_{PSS_{455}} - \delta_{dia}}{\delta_{para} - \delta_{PSS_{455}}}}{1 + \frac{\delta_{PSS_{365}} - \delta_{dia}}{\delta_{para} - \delta_{PSS_{365}}}} \quad \frac{\delta_{PSS_{455}} - \delta_{dia}}{\delta_{para} - \delta_{PSS_{455}}} \right) \quad (56)$$

$\delta_{dia}$ : chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen in diamagnetischen Ni-TPFPP-Komplexen (8,56 ppm)

$\delta_{para}$ : chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen in paramagnetischen Ni-TPFPP-Komplexen (52,40 ppm)

$\delta_{PSS}$ : im photostationären Zustand gemessene chemische Verschiebung der Pyrrolprotonen im Ni-TPFPP

Diese Ergebnisse wurden mit den theoretisch aus dem Gleichgewichtsmodell für diese Proben berechneten Werten verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 angegeben.

**Tab. 24:** Vergleich der experimentell bestimmten ( $SE_{\text{exp}}$ ) und der theoretisch aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten ( $SE_{\text{theor.}}$ ) Switching-Efficiency. Sämtliche Messungen wurden an 106  $\mu\text{M}$  Ni-PTFPP-Lösungen in Toluol bei 298 K durchgeführt.

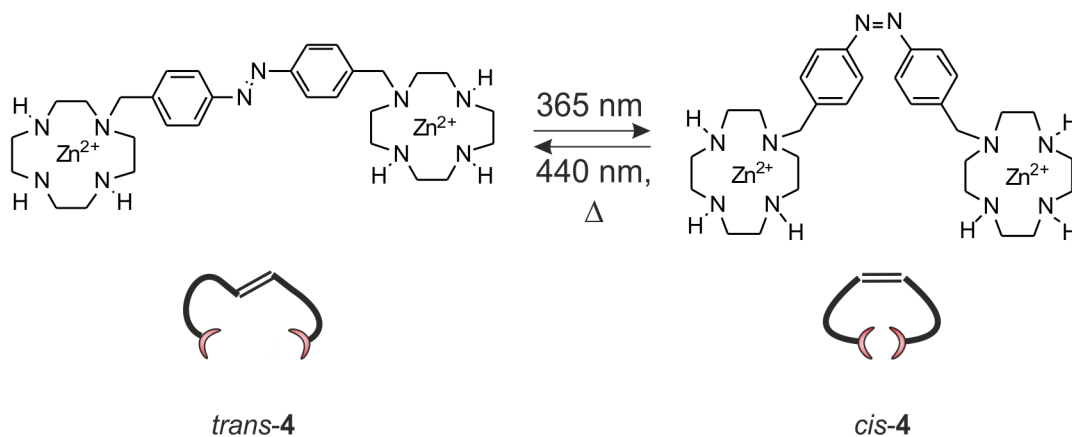
PDL	[PDL] [mM] (Äquivalente)	%cis		$SE_{\text{exp.}}$	$SE_{\text{theor.}}$
		PSS <sub>365</sub>	PSS <sub>455</sub>		
<b>11a</b>	60,63 (572)	81	17	10	11
<b>11b</b>	75,90 (715)	82	11	36	36
<b>11c</b>	69,21 (653)	82	10	48	48
<b>12a</b>	105,53 (996)	64	21	8	7
<b>12b</b>	105,62 (797)	72	17	11	11
<b>12c</b>	105,55 (996)	75	14	15	15
<b>12d</b>	211,09 (1991)	81	10	n.b.	14
<b>12e</b>	84,41 (796)	84	13	3	3
<b>12f</b>	18,43 (174)	90	23	1	1
<b>12g</b>	105,51 (995)	63	62	1	n.b.
<b>13</b>	158,11 (1492)	91	15	40	41

Der Vergleich der unabhängig aus dem Experiment bestimmten Switching-Efficiency ( $SE_{\text{exp.}}$ ) mit der aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten Switching-Efficiency ( $SE_{\text{theor.}}$ ) zeigt eine gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie.

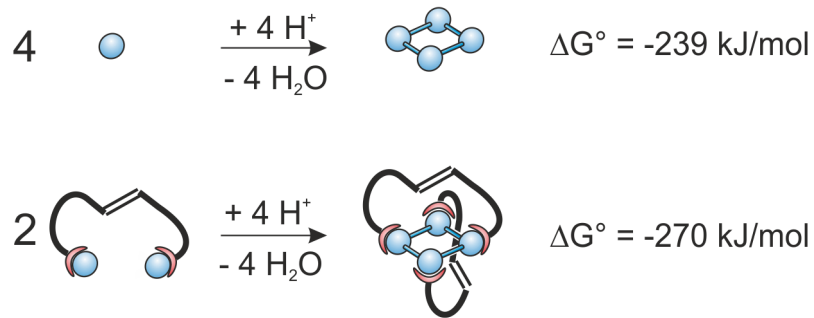
### 3. Zusammenfassung und Ausblick

#### 3.1. Lichtgetriebene Synthese mit photoschaltbaren Oxoanionenrezeptoren

Die vorliegende Arbeit hat zur Entwicklung des ersten Wirt-Gast-Systems in der Supramolekularen Chemie beigetragen, das auf Grundlage eines photoschaltbaren Rezeptors Lichtenergie zum Antrieb einer endergonischen Oxoanionencondensation nutzt. Dieses System beruht auf der Verwendung des azobenzolbasierten Oxoanionenrezeptors **4** (Schema 61), dessen *trans*-Isomer einen sehr stabilen tennisballartigen 2:1-Komplex mit dem zyklischen Tetravanadatanion bildet, während dessen *cis*-Isomer keine Vanadiumoxoanionen zu binden vermag. Durch die Bildung des tennisballartigen Rezeptor-Tetravanadatkomplexes mit dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4** wird dabei die Kondensation von Monovanadat- zu Tetra- vanadateinheiten thermodynamisch um etwa 31 kJ/mol (7 kcal/mol) begünstigt (Abbildung 107).

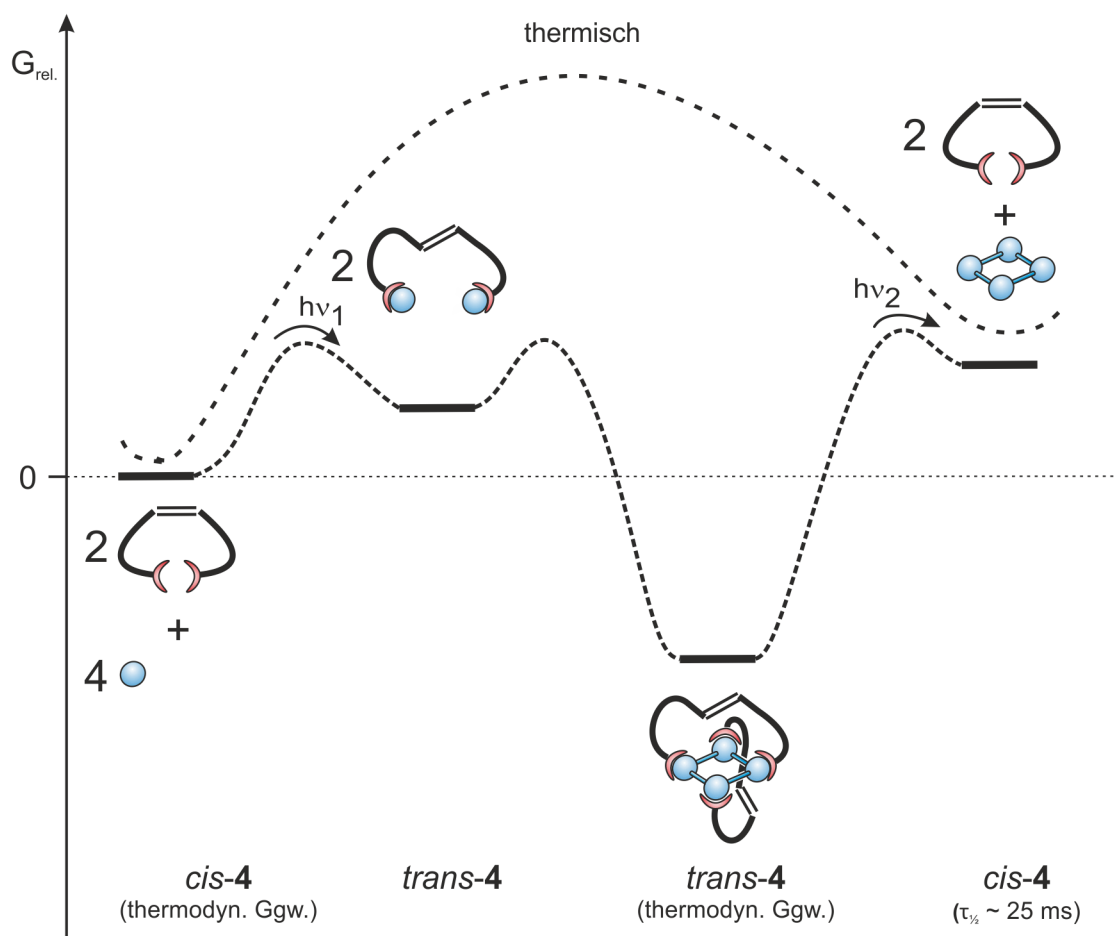


**Schema 61:** Der azobenzolbasierte photoschaltbare Rezeptor **4** kann in Form zweier Photoisomere (*trans*-**4** und *cis*-**4**) vorliegen, wobei lediglich das *trans*-Isomer Vanadiumoxoanionen zu binden vermag.



**Abb. 107:** Unter Beteiligung des *trans*-Isomers des photoschaltbaren Rezeptors **4** wird die Bildung des Tetravanadats thermodynamisch um ungefähr 31 kJ/mol (7 kcal/mol) begünstigt.

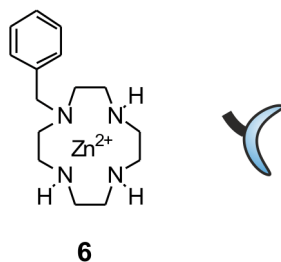
Die mit dieser Stabilisierung im Komplex einhergehende Anreicherung von Tetravanadateinheiten im Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4** kann nun zu einer Auslenkung des Vanadiumoxoanionengleichgewichts genutzt werden, indem das im tennisballartigen Komplex gebundene Tetravanadat durch eine Photoisomerisierung des Rezeptors freigesetzt wird. Im Verlaufe dieses Prozesses aus Komplexbildung und Photoisomerisierung kommt es so insgesamt zu einer endergonischen durch Lichtenergie angetriebenen Tetravanadatsynthese, die einen Teil der vom Rezeptor **4** absorbierten Lichtenergie für kurze Zeit ( $\tau_{1/2} \sim 25 \text{ ms}^{[50]}$ ) in die freie Enthalpie des Vanadiumoxoanionengleichgewichts konvertiert (Abbildung 108).



**Abb. 108:** Die Funktionsweise der lichtgetriebenen Tetravanadatsynthese mit dem photoschaltbaren Rezeptor **4**: Tetravanadat wird im Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4** in Form eines tennisballartigen 2:1-Komplexes angereichert, aus dem es durch Photoisomerisierung des Rezeptors freigesetzt wird.

### 3.1.1. Analyse der Rezeptor-Vanadat-Wechselwirkung mit Zinkbenzylcyclen (**6**)<sup>[11]</sup>

Als Vorarbeit für die Entwicklung des auf dem photoschaltbaren Rezeptor **4** beruhenden Systems zur lichtgetriebenen Synthese wurde die Wechselwirkung der oxoanionenbindenden Einheiten im Rezeptor **4** mit Vanadiumoxoanionen untersucht. Hierzu wurde in einer Kooperation mit GEHL die Komplexbildung von Vanadaten mit Zinkbenzylcyclen (**6**) durch die Auswertung von  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihen aufgeklärt (Schema 62).



**Schema 62:** Der monotopie Anionenrezeptor Zinkbenzylcyclen (**6**).

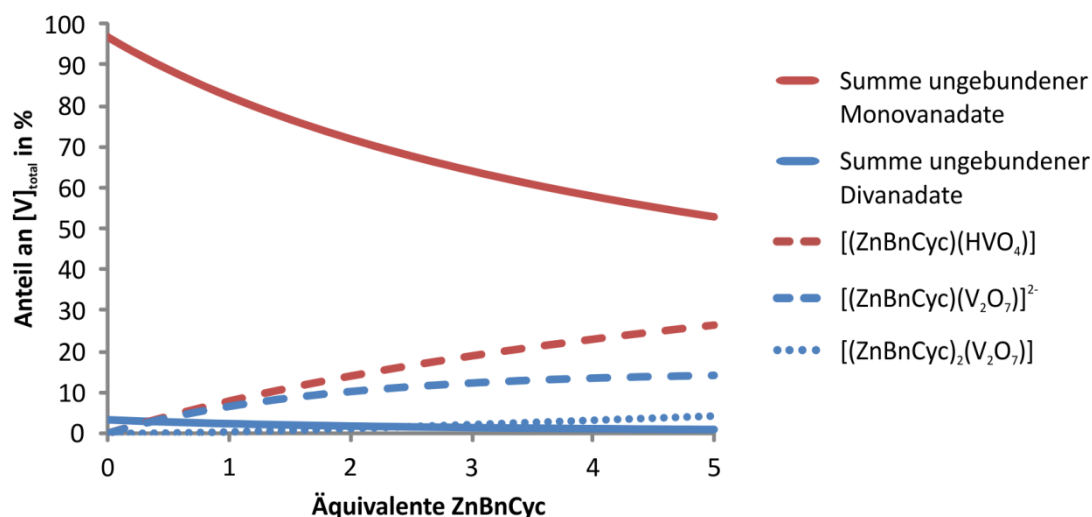
Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung des Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Systems geht hervor, dass Zinkbenzylcyclen (**6**) Divanadatanionen stärker bindet als Monovanadatanionen. Dabei wird diese selektive Stabilisierung des Divanadats im Komplex mit Zinkbenzylcyclen schon durch einen einzigen Zinkbenzylcyclenliganden bewirkt. Die Bindung eines zweiten Zinkbenzylcyclenliganden führt zu keiner weiteren Stabilisierung des Divanadatanions im Komplex (Tabelle 25):

**Tab. 25:** Die freien Enthalpien ( $\Delta G^\circ$ ) für die Kondensation von Monovanadat- zu Divanadateinheiten in Gegenwart von Zinkbenzylcyclen (**6**).

Reaktionsschema a), b)	log K	$\Delta G^\circ$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
$2 \text{HVO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_1} \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	0,15 (k.A.) <sup>[52]</sup>	-0,9 (k.A.) <sup>[52]</sup>
$\text{HVO}_4^{2-} + \text{HVO}_4\text{L} \xrightleftharpoons{K_2} \text{V}_2\text{O}_7\text{L}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2,56 ( $\pm 0,19$ )	-14,60 ( $\pm 1,08$ )
$\text{V}_2\text{O}_7\text{L}^{2-} + \text{HVO}_4\text{L} \xrightleftharpoons{K_5} \text{V}_2\text{O}_7\text{L}_2 + \text{HVO}_4^{2-}$	-0,23 ( $\pm 0,55$ )	1,31 ( $\pm 3,14$ )
a) : V <sub>1</sub> -Einheit; : V <sub>2</sub> -Einheit, : ZnBnCyc-Einheit b) L: ZnBnCyc( <b>6</b> )		



Diese thermodynamischen Verhältnisse führen dazu, dass durch die Zugabe von Zinkbenzylcyclen (**6**) zu einer Vanadatlösung die Kondensation von Monovanadat zu Divanadat induziert wird (Abbildung 109).

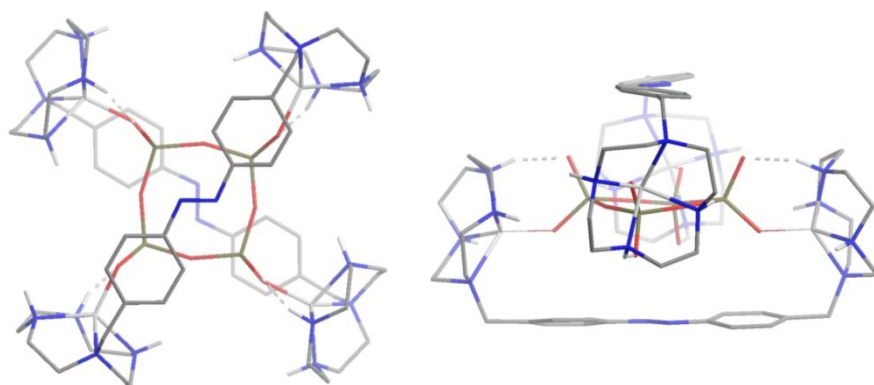


**Abb. 109:** Speciation-Plot des Vanadat-Rezeptor-Systems mit Zinkbenzylcyclen bei pH 9,5 (1,5 mM  $Na_3VO_4$ , 0-7,5 mM ZnBnCyc (**6**), pH=9,5, I=0,15 M).

Zusätzlich zu den thermodynamischen Eigenschaften der Zinkbenzylcyclen-Vanadat-Wechselwirkung wurde auch der kinetische Effekt der Komplexbildung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Monovanadat-kondensation und der Divanadat-hydrolyse untersucht. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit GEHL  $^{51}V$ -EXSY-NMR-Messungen durchgeführt und ausgewertet.<sup>[11]</sup> Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, dass die Raten sowohl der Kondensation als auch die der Hydrolyse in Folge der Komplexbildung zurückgehen. Dieser Effekt kann im Wesentlichen mit der sterischen Abschirmung des komplexierten Vanadiumoxoanions und der Herabsetzung seiner Nukleophilie innerhalb der Komplexe mit Zinkbenzylcyclen **6** erklärt werden.

### 3.1.2. Lichtgetriebene Tetravanadatsynthese mit dem photoschaltbaren azobenzolbasierten Rezeptor **4**

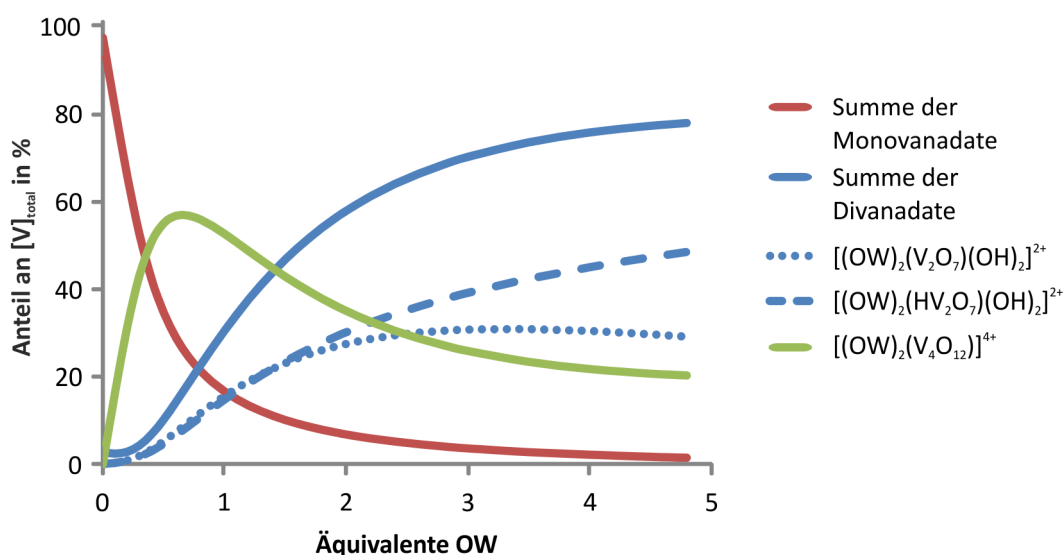
Die Komplexbildung des zur lichtgetriebenen Tetravanadatsynthese eingesetzten photoschaltbaren Rezeptors **4** wurde mit Hilfe von Molecular Modelling sowie der Auswertung von  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopischen Messreihen aufgeklärt. Von HERGES durchgeführte Geometrieoptimierungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass das *trans*-Isomer des photoschaltbaren azobenzolbasierten Rezeptors **4** eine optimale Struktur für die Bildung eines kapselförmigen, tennisballartigen Komplexes mit dem zyklischen Tetravanadatanion besitzt. In dem Strukturmodell dieses Komplexes bildet das zyklische Tetravanadatanion insgesamt vier koordinative und vier Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden Molekülen des Rezeptors **4** aus, ohne dass die Komplexbildung eine Verzerrung der Rezeptorstruktur induzieren würde (Abbildung 110).



**Abb. 110:**<sup>[12]</sup> Auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT-B3LYP/6-31G\*) berechnete Struktur des tennisballartigen Komplexes von zwei *trans*-Isomeren des Rezeptors **4** mit einem zyklischen Tetravanadatanion. Die Struktur vereint eine sehr geringe Verzerrung der Rezeptorstruktur mit der Ausbildung einer maximalen Anzahl von Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen in Form von koordinativen Bindungen und Wasserstoffbrücken.

Die hohe Passgenauigkeit des Rezeptors für diesen tennisballartigen Komplex und die in ihm verwirklichte maximale Anzahl an bindenden Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen verleihen diesem Komplex im Vergleich zu anderen möglichen Rezeptor-Vanadat-Komplexen eine besondere Stabilität.

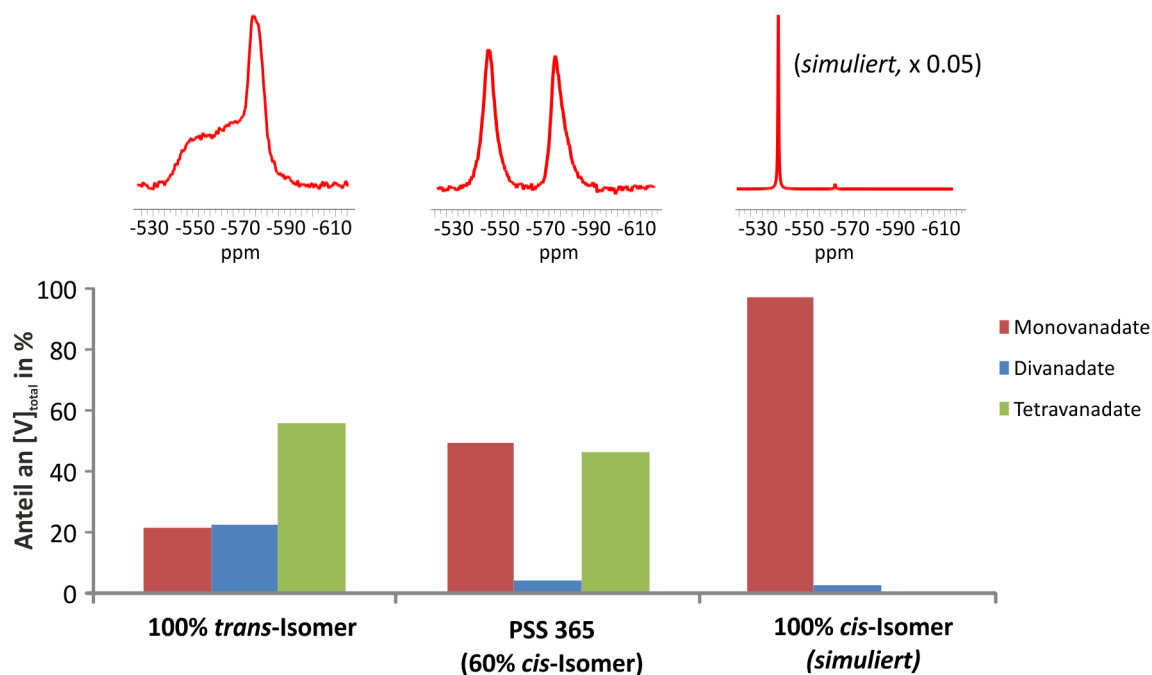
Die in Kooperation mit GEHL durchgeführten  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopischen Messreihen bestätigen die besondere Stabilität dieses Komplexes aus dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4** und dem zyklischen Tetravanadatanion. Die Ergebnisse der Messreihen zeigen, dass abhängig von den Konzentrationsverhältnissen in einer Rezeptor-Vanadat-Lösung bis zu 60% des Vanadiums in dem 2:1-Komplex des *trans*-Isomers des Rezeptors **4** mit dem Tetravanadatanion gebunden werden. In Gegenwart höherer Rezeptoranteile nimmt die Konzentration dieses Tetravanadatkomplexes ab und das Vanadium geht in zunehmendem Maße in die Divanadatkomplexe des Rezeptors über (Abbildung 111).



**Abb. 111:** Verteilung des Vanadiums auf die verschiedenen Spezies im System aus Vanadaten und dem *trans*-Isomer des photoschaltbaren Rezeptors **4** (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 0-7,2 mM OW (**4**)).

Das *cis*-Isomer des Rezeptors **4** hingegen vermag keine Komplexe mit Vanadiumoxoanionen zu bilden, sodass in Komplexen mit dem *trans*-Isomer des Rezeptors **4** gebundene Vanadiumoxoanionen in Folge einer Photoisomerisierung freigesetzt werden. Nach einer kurzzeitigen Anreicherung der freigesetzten Vanadiumoxoanionen gegenüber ihren Gleichgewichtskonzentrationen kommt es in Folge der Hydrolyse dieser Oxoanionen ( $\tau_{1/2} \sim 25 \text{ ms}^{[50]}$ ) zur Einstellung des neuen Gleichgewichts zwischen den Vanadiumoxoanionen in Gegenwart des *cis*-Isomers des Rezeptors **4**. Der Wechsel zwischen diesen beiden Gleichgewichtszuständen des

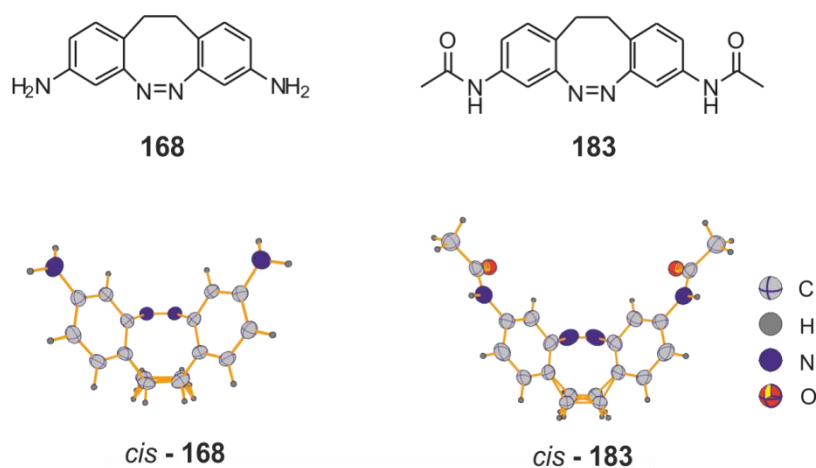
Vanadiumoxoanionengleichgewichts kann in den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der belichteten Proben direkt beobachtet werden. In Abbildung 112 ist der Einfluss der Photoisomerisierung mit Licht der Wellenlänge 365 nm auf die Gleichgewichtskonzentrationen der Vanadiumoxoanionen und die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren an einem Beispiel dargestellt.



**Abb. 112:** Ausschnitte aus den  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren (oben) einer Lösung mit 100 % Anteil des *trans*-Isomers des Rezeptors **4**, im photostationären Gleichgewicht der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 365 nm (40% *trans*-Isomer) sowie einer Lösung mit einem Anteil des *cis*-Isomers des Rezeptors **4** von 100%. Unter den Spektren ist die Verteilung des Vanadiums auf die verschiedenen Aggregationsgrade in Gegenwart der beiden *cis/trans*-Isomerenverhältnisse als Balkendiagramm wiedergegeben (1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 100 mM CHES, 50 mM NaOH, 1,2 mM OW (**4**)).

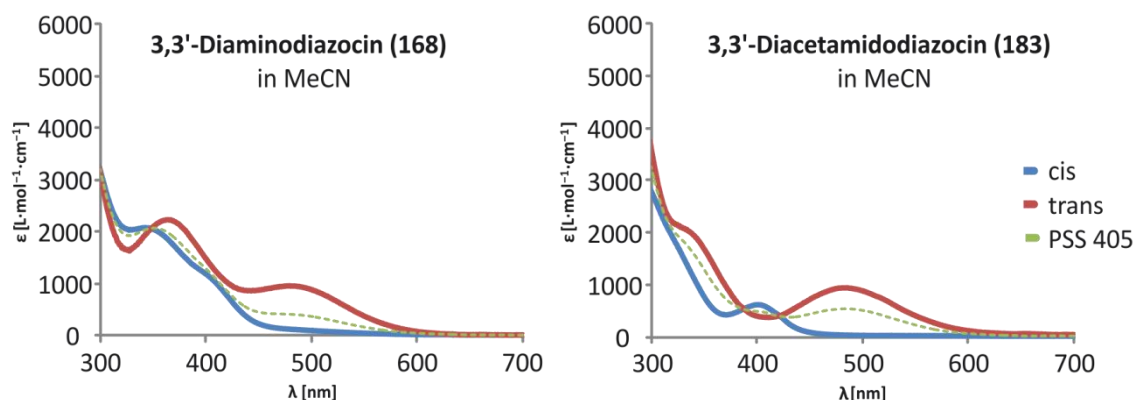
### 3.2. Diazocinbasierte molekulare Rezeptoren<sup>[147]</sup>

Im Rahmen der Entwicklung von Synthesen photoschaltbarer Anionenrezeptoren, die auf der Diazocineinheit basieren, wurde mit dem an den Phenylringen jeweils in der *meta*-Position aminosubstituierten 3,3'-Diaminodiazocin (**168**) eine neue pinzettenartige photoschaltbare Einheit hergestellt. Die Aminosubstituenten erlauben die Inkorporation dieses Photoschalters in größere molekulare Einheiten. Um auch den Einfluss einer Amidsubstitution auf die photochromen Eigenschaften und die thermische Stabilität des thermodynamisch instabileren *trans*-Isomers aufzuklären, wurde zusätzlich zum Amin **168** auch dessen Acetamid **183** synthetisiert und untersucht (Abbildung 113).



**Abb. 113:** Strukturformeln und Kristallstrukturen der substituierten Diazocine **168** und **183**.

In Abbildung 114 sind die UV-Vis-Spektren jeweils beider Isomere von **168** und **183** dargestellt und in Tabelle 26 die photochromen Eigenschaften und die thermischen Halbwertszeiten der *trans*-Isomere zusammengefasst.



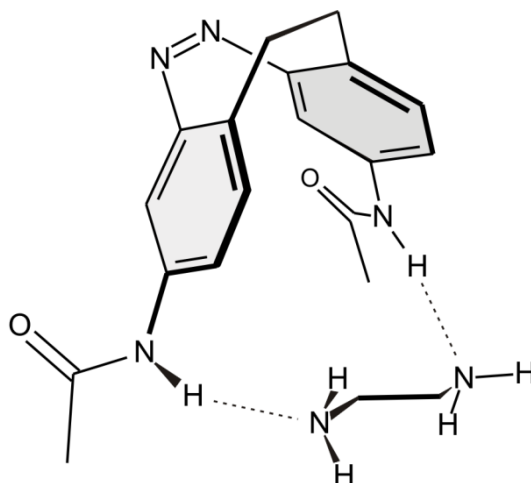
**Abb. 114:** UV-Vis-Spektren der substituierten Diazocine **168** und **183**.

**Tab. 26:** Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ), Anteile der *trans*-Isomere ( $X_{\text{PSS } 405 \text{ nm}}$ ) im photo-stationären Gleichgewicht bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge 405 nm und die Wellenlängen der  $\pi\pi^*$ - bzw.  $n\pi^*$ -Übergänge.

Verbindung	$\tau_{1/2}$ [h]		$\lambda_{\pi\pi^*}$ [nm]		$\lambda_{n\pi^*}$ [nm]	
	(300 K, MeCN)	$X_{\text{PSS } 405 \text{ nm}}$	<i>cis</i> -	<i>trans</i> -	<i>cis</i> -	<i>trans</i> -
3,3'-Diaminodiazocin ( <b>168</b> )	74	34%	350	380	405	490
3,3'-Diacetamidodiazocin ( <b>183</b> )	46	54%	320	340	400	490

Die Dynamik der Inversion des zentralen achtgliedrigen Rings im 3,3'-Diaminodiazocin (**168**) wurde mit Hochtemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Aus den Ergebnissen dieser Messungen wurden die Aktivierungsparameter dieses Prozesses abgeschätzt ( $\Delta H^\ddagger=83 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger=56 \text{ J/mol}$ ).

Die Verwendbarkeit der Aminodiazocinderivate als molekulare Pinzette wurde anhand der Bindung des Ethylendiamins (**63**) an das Diacetamidodiazocin **183** demonstriert. Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen der Struktur des Komplexes des *cis*-3,3'-Diacetamidodiazocins (*cis*-**183**) zeigen eine kooperative Bindung des *cis*-Isomers an Ethylendiamin (**63**) über zwei Wasserstoffbrücken unter Beteiligung der Amidprotonen.



**Abb. 115:** Auf Basis der Dichtefunktionaltheorie berechnete Struktur des Komplexes aus dem *cis*-Isomer des 3,3'-Diacetamidodiazocins (*cis*-**183**) und Ethylendiamin (EDA, **63**)

Die Assoziationskonstanten für die Bindung des Ethylendiamins an die beiden Photoisomere in Acetonitril wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ -Titrationsen bestimmt (Tabelle 27).

**Tab. 27:** Assoziationskonstanten für die Bindung des Ethylendiamins (EDA, **63**) an die Isomere des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**).

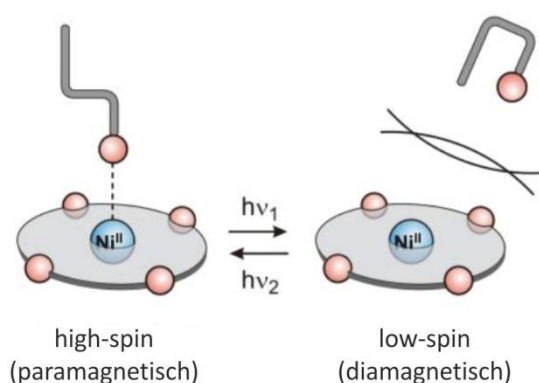
Spezies	$K_{\text{ass}}$ [ $\text{M}^{-1}$ ]
( <i>cis</i> - <b>183</b> )(EDA)	0,88 ( $\pm 0,03$ )
( <i>trans</i> - <b>183</b> )(EDA)	0,61 ( $\pm 0,05$ )

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bindung des Ethylendiamins (**63**) an das *cis*-Isomer des 3,3'-Diacetamidodiazocins (**183**) signifikant stärker ist als die durch das *trans*-Isomer. Das Diacetamidodiazocin **183** eignet sich also als molekulare Pinzette für Ethylendiamin.

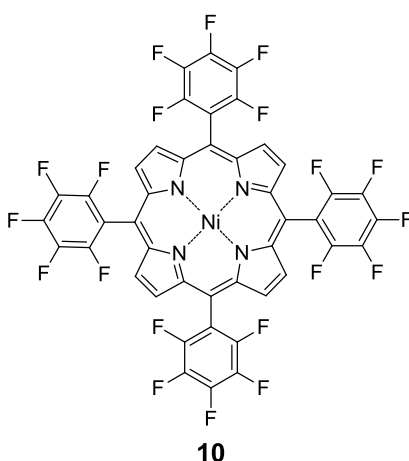
### 3.3. Analyse und Modellierung von PDL-gesteuerten Systemen zur Schaltung der magnetischen Suzeptibilität (LD-CISS-Systeme)<sup>[137,138]</sup>

Von BORNHOLDT und THIES wurden verschiedene azopyridinbasierte PDLs (Photo-dissociable Ligand) für Nickel(II)-tetra(pentafluorophenyl)-porphyrin (Ni-TPFPP) synthetisiert. Durch die Bindung von ein oder zwei Molekülen dieser PDLs in den

axialen Positionen am Nickel(II)-Zentrum geht die Elektronenkonfiguration des Nickel(II) von einer diamagnetischen Low-Spin-Konfiguration in eine paramagnetische High-Spin-Konfiguration über. Durch die unterschiedlichen Assoziationskonstanten des *cis*- und des *trans*-Isomers als axiale Liganden lässt sich daher über eine Photoisomerisierung der PDLs der Anteil an paramagnetischen Nickel(II)-Zentren beeinflussen. In dieser Arbeit wurden die verschiedenen Assoziationskonstanten sämtlicher PDLs bestimmt und deren Einfluss auf die Eigenschaften der LD-CISS-Systeme untersucht (Abbildung 116, Schema 63, Tabelle 28).



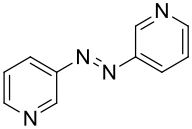
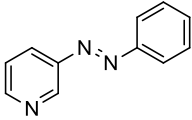
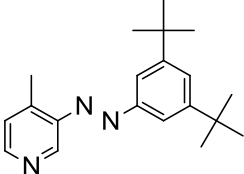
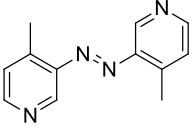
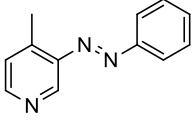
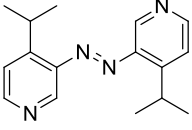
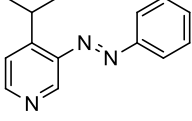
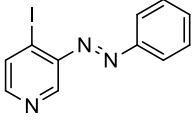
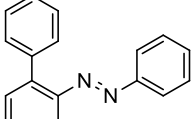
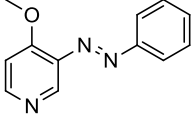
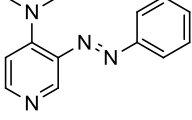
**Abb. 116:**<sup>[138]</sup> Schematische Darstellung des Mechanismus des PDL-gesteuerten LD-CISS. Die Photoisomere des PDLs haben eine unterschiedliche Affinität zum Ni-TPFPP (**10**).



**Schema 63:** Struktur des Nickel(II)-tetra(pentafluorophenyl)porphyrin (Ni-TPFPP, **10**).

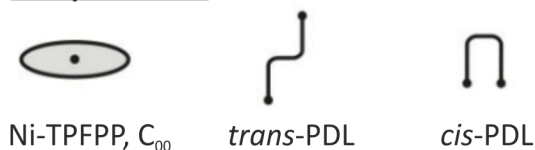


**Tab. 28:** In den LD-CISS-Systemen angewandte PDLs.

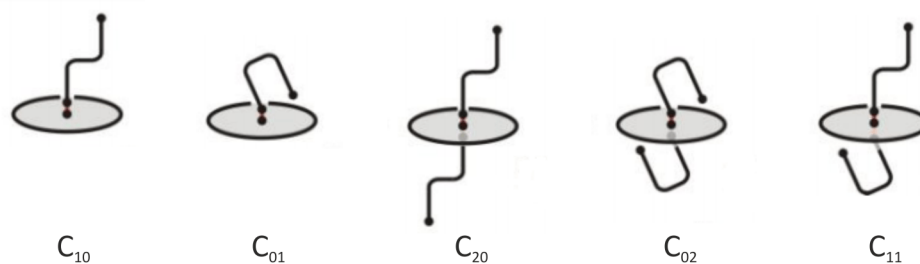
azopyridinbasierte PDLs	phenylazopyridinbasierte PDLs	
	pyridinsubstituiert	pyridin- und phenylsubstituiert
 <b>11a</b>	 <b>12a</b>	 <b>13</b>
 <b>11b</b>	 <b>12b</b>	
 <b>11c</b>	 <b>12c</b>	
	 <b>12d</b>	
	 <b>12e</b>	
	 <b>12f</b>	
	 <b>12g</b>	

Der Aufbau sämtlicher Komplexe, die sich in den untersuchten Systemen jeweils aus dem Ni-TPFPP (**10**) und den Isomeren des PDLs bilden können, ist in Abbildung 117 skizziert. Die Stabilitätskonstanten aller fünf Komplexe, die jeder PDL bilden kann, wurden durch die Auswertung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Messreihen bestimmt. In der Tabelle 29 sind die Ergebnisse dieser Analysen zusammengefasst.

**Komponenten:**








**Komplexe Spezies:**



**Abb. 117:** Schematische Darstellung der in den PDL-gesteuerten LD-CISS-Systemen auftretenden Spezies. Die Ni-TPFPP enthaltenden Spezies werden systematisch mit  $C_{pq}$  bezeichnet, wobei p den stöchiometrischen Koeffizienten des *trans*-Isomers des PDLs in der Spezies angibt und q denjenigen des *cis*-Isomers.

**Tab. 29:** Assoziationskonstanten für die Komplexbildung des Ni-TPFPP mit den PDLs **11a** - **11c** aus der Klasse der Azopyridine sowie mit den phenylazopyridinbasierten PDLs **12a** - **12g** und **13** in Toluol.

PDL	Spezies <sup>b)</sup>				
	 C <sub>10</sub>	 C <sub>20</sub>	 C <sub>01</sub>	 C <sub>02</sub>	 C <sub>11</sub>
	log $\beta_{10}$	log $\beta_{20}$	log $\beta_{01}$	log $\beta_{02}$	log $\beta_{11}$
<b>11a</b>	0,6808 (±0,0093)	2,3341 (±0,0075)	0,2307 (±0,0283)	2,0952 (±0,0151)	2,2040 (±0,0240)
<b>11b</b>	1,0120 (± 0,0026)	2,6694 (± 0,0021)	0,1764 (± 0,0120)	1,8066 (± 0,0034)	1,8238 (± 0,0336)
<b>11c</b>	0,9995 (±0,0013)	-0,5258 (±0,0248)	2,5837 (±0,0017)	0,9341 (±0,0363)	1,5337 (±0,0484)
<b>12a</b>	0,4473 (±0,0159)	1,6770 (±0,0104)	0,0085 (±0,0715)	1,4692 (±0,0313)	1,7503 (±0,0311)
<b>12b</b>	0,7658 (±0,0195)	1,9959 (±0,0164)	0,4540 (±0,0374)	1,3907 (±0,0999)	2,2589 (±0,0264)
<b>12c</b>	0,6906 (±0,0105)	1,8239 (±0,0096)	0,2929 (±0,0231)	1,2649 (±0,0498)	1,9179 (±0,0234)
<b>12d</b>	-0,0927 (±0,0234)	0,9107 (±0,0163)	-0,4425 (±0,0500)	0,4021 (±0,0619)	0,8913 (±0,0579)
<b>12e</b>	0,4966 (±0,0057)	1,6439 (±0,0045)	0,3591 (±0,0066)	1,6147 (±0,0081)	1,9808 (±0,0122)
<b>12f</b>	0,9759 (±0,0101)	2,2473 (±0,0097)	0,8443 (±0,0156)	2,3450 (±0,0105)	2,6145 (±0,0172)
<b>12g</b>	1,7424 (±0,0221)	3,0150 (±0,0545)	n.b.	n.b.	n.b.
<b>13</b>	0,7972 (±0,0110)	1,9497 (±0,0120)	0,0670 (±0,0354)	0,7602 (±0,0814)	1,4799 (±0,0993)

a)  $\beta_{pq} = [C_{pq}] / [\text{Ni-TPFPP}] \cdot [\text{trans-PDL}]^p \cdot [\text{cis-PDL}]^q$

Die ermittelten Stabilitätskonstanten zeigen, dass die Substitution mit sterisch anspruchsvollen Gruppen allgemein zu einer besseren Differenzierung der Assoziationskonstanten des *cis*- und des *trans*-Isomers führt. Dabei steigt die Affinität beider Isomere gleichzeitig mit zunehmender Donorwirkung der Substituenten an.

Die Wirksamkeit der Lichtsteuerung des Paramagnetismus lässt sich anhand der sogenannten Switching-Efficiency (SE) ermesen. Diese Größe ist definiert als die Differenz der Anteile der paramagnetischen Ni-TPFPP-Einheiten zwischen zwei verschiedenen Zuständen des Systems. Für ein einfaches hypothetisches System aus einem PDL mit zwei Photoisomeren und nur einem möglichen Ni-TPFPP-Komplex für jedes PDL-Isomer wurde für die Abhängigkeit dieser Größe von den Konzentrationen der Komponenten und den Assoziationskonstanten ( $K_a$ ,  $K_b$ ) der Komplexe eine analytische Näherungsformel für Systeme mit einem großen PDL-Überschuss abgeleitet.

$$SE = 100 \cdot \frac{[PDL]_{total} \cdot (K'_a - K'_b)}{(1 + K'_b \cdot [PDL]_{total}) \cdot (1 + K'_a \cdot [PDL]_{total})} \quad (57)$$

$$K'_a = X_a \cdot K_a + (1 - X_a) \cdot K_b \quad (58)$$

$$K'_b = X_b \cdot K_a + (1 - X_b) \cdot K_b \quad (59)$$

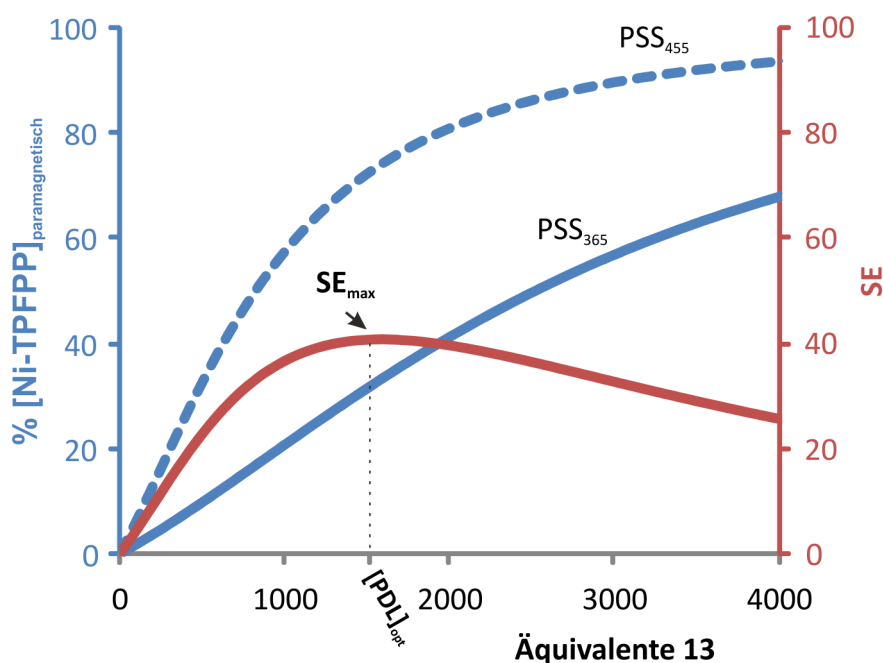
$X_a, X_b$ : Anteil des *cis*-Isomers des PDL im PSS<sub>a</sub> bzw. PSS<sub>b</sub>

Aus dieser Formel ergibt sich, dass die maximale Switching-Efficiency ( $SE_{max}$ ) und die dazugehörige PDL-Konzentration ( $[PDL]_{opt}$ ) charakteristische Systemparameter sind, die allein von den Assoziationskonstanten und dem Isomerenverhältnis der PDLs abhängen:

$$SE_{max} = 100 \cdot \frac{1 - \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}}{1 + \sqrt{\frac{K'_a}{K'_b}}} \quad (60)$$

$$[PDL]_{opt} = \frac{1}{\sqrt{K'_a \cdot K'_b}} \quad (61)$$

Das Verhalten der komplexeren Systeme auf Basis von Ni-TPFPP und den in Tabelle 28 aufgeführten PDLs wurde durch die numerische Lösung der Massenbilanzgleichungen modelliert. Als Beispiel ist in Abbildung 118 das Ergebnis dieser Simulation für das auf dem di(*tert*-butyl)substituierten Phenylazopyridin **13** basierten LD-CISS-System dargestellt.



**Abb. 118:** Anteil der paramagnetischen Ni-TPFPP-Spezies an der Gesamt-Ni-TPFPP-Konzentration in den beiden photostationären Zuständen PSS<sub>365</sub> und PSS<sub>455</sub>, wie er sich aus dem Gleichgewichtsmodell für das LD-CISS-System mit dem PDL **13** ergibt. Es wurde eine Ni-TPFPP-Konzentration von 106  $\mu\text{M}$  zu Grunde gelegt und eine PDL-Photoschaltung von 15% *cis*-PDL im PSS<sub>365</sub> und 91% *cis*-PDL im PSS<sub>455</sub>.

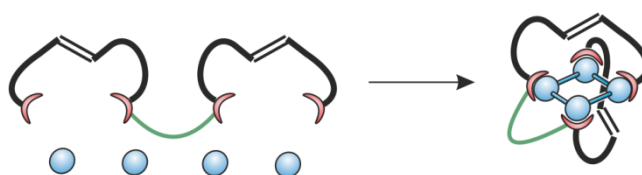
Aus diesen Untersuchungen ergab sich, dass auch für die komplexeren Systeme auf Grundlage der in Tabelle 28 angeführten PDLs die maximale Switching-Effizienz ( $SE_{\text{max}}$ ) und die dazugehörige PDL-Konzentration ( $[\text{PDL}]_{\text{opt}}$ ) charakteristische, zusammensetzungsunabhängige Parameter darstellen. Für die untersuchten PDLs sind die für diese Parameter ermittelten Werte in Tabelle 30 angegeben.

**Tab. 30:** Aus dem Gleichgewichtsmodell und den PDL-Isomerenverhältnissen in den photostationären Zuständen berechnete maximale Switching-Efficiency ( $SE_{\max}$ ) und die zu dieser gehörende PDL-Konzentration ( $[PDL]_{\text{opt}}$ ).

PDL	%cis		$[PDL]_{\text{opt}}$ [mM]	$SE_{\max}$
	PSS <sub>365</sub>	PSS <sub>455</sub>		
<b>11a</b>	81	18	70,5	11,5
<b>11b</b>	85	17	71,0	34,9
<b>11c</b>	86	10	98,2	53,8
<b>12a</b>	64	20	133,7	7,3
<b>12b</b>	72	17	95,6	11,2
<b>12c</b>	75	13	124,3	15,4
<b>12d</b>	86	10	423,5	20,5
<b>12e</b>	84	13	91,4	2,7
<b>12f</b>	90	13	19,0	1,6
<b>12g</b>	63	62	n.b.	n.b.
<b>13</b>	91	15	168,2	40,8

### 3.4. Ausblick

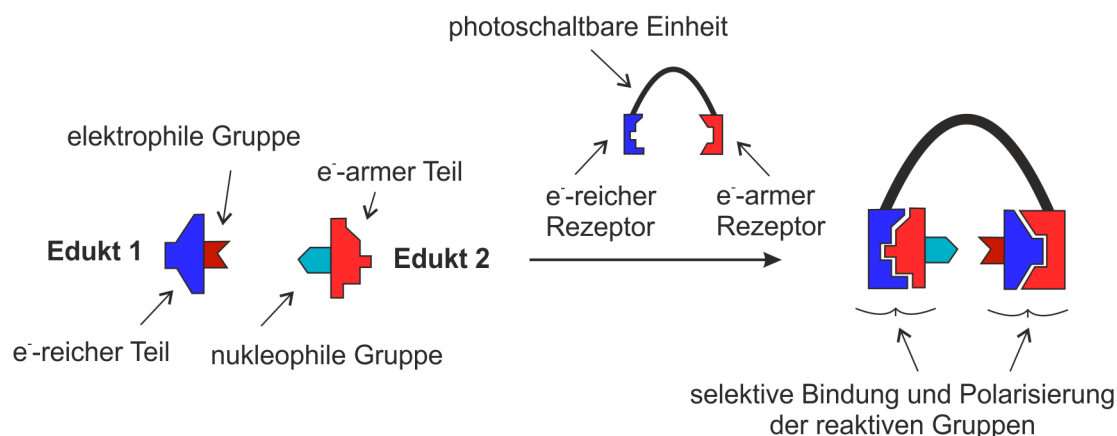
Eine naheliegende Weiterentwicklung des photoschaltbaren Rezeptors **4** wäre die Verknüpfung zweier Rezeptormoleküle über eine Polyethylenglykolkette zwischen zwei sekundären Stickstoffatomen der Cycleneinheit, die nicht als Wasserstoffbrückendonoren an der Bindung des Tetravanadatanions beteiligt sind. Diese Verknüpfung würde die Bildung des tennisballartigen Komplexes durch eine günstigere Teilchenzahlbilanz entropisch begünstigen und eine noch stärkere Anreicherung der Tetravanadateinheit ermöglichen (Abbildung 119).



**Abb. 119:** Über die Verknüpfung zweier Rezeptormoleküle kann die Entropiebilanz der Komplexbildung mit dem Tetravanadatanion verbessert werden.

Des Weiteren könnte die Analyse der Rezeptor-Vanadat-Wechselwirkungen durch die Miteinbeziehung potentiometrischer pH-Wert-Messungen aus Säure-Base-Titrationen der Rezeptor-Vanadat-Systeme erleichtert werden. Technische Voraussetzung für diese Erweiterung der Datengrundlage ist indessen die Automatisierung der potentiometrischen Titrationen, da die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts an der Glaselektrode oft ein langwieriger Prozess ist.

Um zur lichtgetriebenen Synthese kinetisch stabilerer Produkte als es die Vanadate sind zu gelangen, sollte darüberhinaus die Entwicklung speziell aufeinander abgestimmter Systeme aus organischen Substratmolekülen und dazu passenden photoschaltbaren Rezeptoren ins Auge gefasst werden, die neben der thermodynamischen Stabilisierung des Produktes auch die Katalyse der Produktbildung bewirken (Abbildung 120).



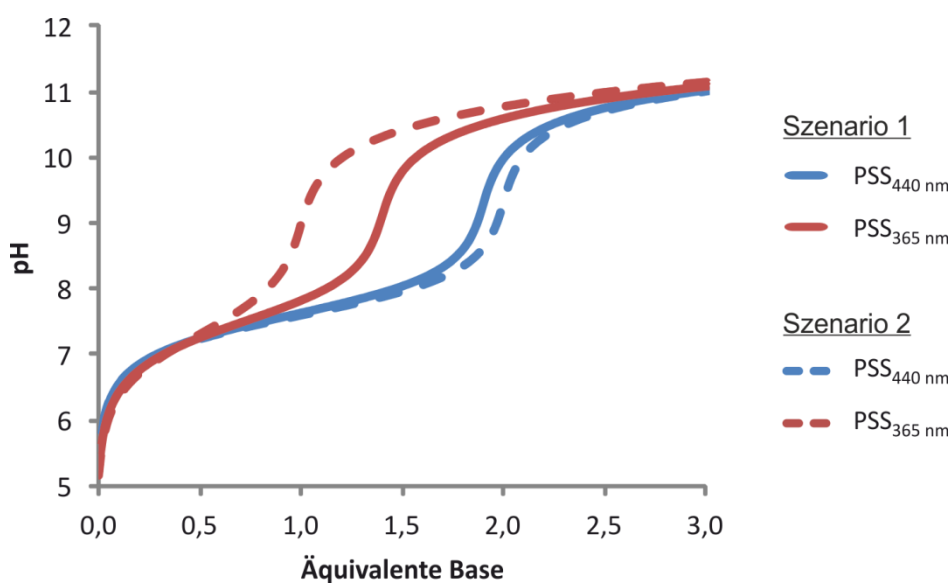
**Abb. 120:** Konzeption für einen photoschaltbaren Rezeptor der die Reaktion speziell designter Edukte katalysiert.

Unabhängig von der Fortentwicklung der lichtgetriebenen Synthese sollten die Eigenschaften des photoschaltbaren Rezeptors **4** in wässriger Lösung weiter untersucht werden. So handelt es sich beim *trans*-Isomer des azobenzolbasierten Rezeptors **4** beispielsweise um eine zweibasige Säure, während der  $pK_s$ -Wert der zweiten Hydrolysestufe des *cis*-Isomers durch die Bildung des  $\mu$ -Hydroxokomplexes eventuell so stark erhöht ist, dass es nur noch als einbasige Säure wirksam ist. Dies hat die Konsequenz, dass mit der Photoisomerisierung die Pufferkapazität der zweiten Hydrolysestufe verändert wird und daher der pH-Wert des Systems erheblich durch die Belichtung beeinflusst werden kann. In Abbildung 121 ist der Verlauf des pH-Wertes eines Systems aus dem azobenzolbasierten Rezeptor **4** in Gegenwart variierender Anteile einer starken Base für zwei verschiedene denkbare Szenarien dargestellt (Tabelle 31, Abbildung 121).



**Tab. 31:** Parameter der beiden in Abbildung 121 dargestellten Szenarien für den Einfluss der Photoisomerisierung auf den pH-Wert in ungepufferten Systemen.

	Szenario 1		Szenario 2	
	PSS <sub>365nm</sub>	PSS <sub>430nm</sub>	PSS <sub>365nm</sub>	PSS <sub>430nm</sub>
Anteil an <i>cis</i> -Isomer	60%	10%	100%	0%
	<i>trans</i> -4	<i>cis</i> -4	<i>trans</i> -4	<i>cis</i> -4
pK <sub>s</sub> 1	7,6	7,3	7,6	7,3
pK <sub>s</sub> 2	7,6	10,6	7,6	-



**Abb. 121:** Denkbare Einfluss der Photoisomerisierung des azobenzolbasierten Rezeptors **4** auf den pH-Wert einer ungepufferten Lösung (1.0 mM **4**).

Mit der Ausbildung eines stabilen  $\mu$ -Hydroxokomplexes des *cis*-Isomers des Rezeptors **4** er6ffnet sich also die M6glichkeit, den pH-Wert einer pufferfreien L6sung in Folge der Photoisomerisierung um 2-3 pH-Einheiten verringern bzw. erh6hen zu k6nnen.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lediglich Pyridin wurde vor dem Gebrauch destilliert und die bei 114 °C übergehende Fraktion verwendet.

Ammoniaklösung (32%-ig)	Fa. VWR Prolabo
Bariumhydroxid-Octahydrat	Fa. Prolabo
Benzol-1,2-diamin	Fa. AlfaAesar
2,6-Bis(chlormethyl)-4-methylphenol	Fa. Sigma-Aldrich
2-(Chlormethyl)pyridin Hydrochlorid	Fa. AlfaAesar
1,2-Bis(2-nitrophenylethan)	Fa. ABCR
CAPS	Fa. Aldrich
Celite®	Fa. AlfaAesar
CHES	Fa. Acros
Chloressigsäure	Laborbestand
Chloressigsäurechlorid	Fa. Acros
2 M Chlorwasserstoff in Diethylether	Fa. Sigma
CCA	Fa. Fluka
1,3-Diaminopropan	Fa. Merck
Dibenzoylperoxid	Fa. Merck
2,2'-Dinitrodibenzyl	Fa. Sigma-Aldrich
Diethanolamin	Fa. Fluka
Dipicolylamin	Fa. Sigma-Aldrich
Eisessig	Fa. Grüssing
2,2'-(Ethan-1,2-diyl)dianilin	Fa. ABCR
4,4'-(Ethan-1,2-diyl)dianilin	Fa. Fluka
EPPS	Fa. Acros
Essigsäureanhydrid	Fa. Grüssing
Ethylendiamin	Fa. Fluka
HEPES	Fa. Fisher Scientific

---

Kaliumcarbonat	Fa. Merck
Kaliumhydrogencarbonat	Laborbestand
Kaliumiodid	Fa. Merck
Kupfer(I)chloride	Laborbestand
Lithiumaluminiumhydrid	Fa. Merck
Lithiumbromid	Laborbestand
MES	Fa. Sigma
2-Methyl-5-nitroanilin	Fa. AlfaAesar
4-Methyl-3-nitroanilin	Fa. AlfaAesar
4-Methylbenzol-1,2-diamin	Fa. Merck
Natrium	Fa. Merck
Natriumcarbonat	Laborbestand
Natriumhydrogencarbonat	Laborbestand
Natriumhydroxid	Fa. Grüssing
Natriumhydroxid (0.1 N Maßlösung, Titrisol)	Fa. Merck
Natriumiodid	Fa. Merck
Natriumnitrat	Fa. Merck
Natriumorthovanadat	Fa. Acros
Natriumpyrophosphat	Fa. Merck
Natriumsulfat	Fa. Grüssing
<i>N,N'</i> -Bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin	Fa. Sigma-Aldrich
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Fa. Merck
<i>N</i> -Ethyl-diisopropylamin	Fa. Merck
Nitroniumtetrafluoroborat	Fa. Sigma-Aldrich
Palladium auf Aktivkohle (5%)	Fa. Acros
Pyridin	Fa. Grüssing
Quecksilberoxid	Laborbestand
Salpetersäure (100 %)	Fa. Grüssing
Salpetersäure (65 %)	Laborbestand
Salpetersäure (0.1 N Maßlösung, Titrisol)	Fa. Merck
Salzsäure (37 %)	Fa. Grüssing
Schwefelsäure	Fa. Grüssing

---

Stickstoff	Fa. Linde-Gas
1 M Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol	Fa. AlfaAesar
Titriplex® III-Lösung (0,1 mol/l)	Fa. Merck
Toluolsulfonylchlorid	Fa. Merck
Triethylamin	Fa. Grüssing
Vanadiumpentoxid	Fa. AlfaAesar
Wasserstoff	Laborbestand
Zinknitratsexahydrat	Laborbestand

#### 4.2. Verwendete Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden bei Bedarf vor dem Gebrauch unter vermindertem Druck bei 40 °C destilliert.

Aceton	Laborbestand
Acetonitril	Fa. Sigma-Aldrich
Benzol, chromasolv	Fa. Merck
Chloroform	Laborbestand
Cyclohexan	Laborbestand
Dichlormethan	Laborbestand
Diethylether	Laborbestand
Dimethylformamid	Fa. Sigma-Aldrich
Dimethylsulfoxid	Fa. Grüssing
Essigester	Laborbestand
Ethanol	Laborbestand
Isopropanol	Laborbestand
Methanol	Laborbestand
n-Pentan	Laborbestand
Petrolether (30-60 °C)	Laborbestand
Petrolether (60-90 °C)	Laborbestand
Sulfolan	Fa. AlfaAesar
Tetrachlorkohlenstoff	Laborbestand
Tetrahydrofuran	Laborbestand
Toluol	Laborbestand

Wasserfreie Lösungsmittel wurden bei Bedarf auf die im Folgenden beschriebene Weise erhalten:

Aceton:	über Phosphorpentoxid unter einer Stickstoffatmosphäre im Rückfluss erhitzt und destilliert
Benzol:	über Calciumhydrid unter einer Stickstoffatmosphäre im Rückfluss erhitzt und destilliert
Chloroform:	über Calciumhydrid unter einer Stickstoffatmosphäre im Rückfluss erhitzt und destilliert
Dichlormethan:	über Calciumhydrid unter einer Stickstoffatmosphäre im Rückfluss erhitzt und destilliert
Diethylether:	über Natrium unter einer Stickstoffatmosphäre im Rückfluss bis zur Reduktion zugesetzten Benzophenons erhitzt und anschließend destilliert
Dimethylformamid:	über Calciumhydrid unter Stickstoffatmosphäre im Rückfluss erhitzt und destilliert
Dimethylsulfoxid:	über Calciumhydrid i. Vak. erhitzt und destilliert
Ethanol:	pro Liter Ethanol 7.0 g Natrium und 23.5 g Essigsäurediethylester zugeben, eine Stunde lang im Rückfluss unter einer Stickstoffatmosphäre erhitzt und dann destilliert
Methanol:	über Magnesium unter einer Stickstoffatmosphäre im Rückfluss erhitzt und destilliert
Tetrahydrofuran:	über Natrium unter einer Stickstoffatmosphäre im Rückfluss bis zur Reduktion zugesetzten Benzophenons erhitzt und anschließend destilliert
Tetrachlorkohlenstoff:	über Phosphorpentoxid unter einer Stickstoffatmosphäre im Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert

### 4.3. Chromatographieadsorbentien

Für die Flash-Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.04 – 0.063 nm) eingesetzt.

Die Dünnschichtchromatographie-Platten (Kieselgel 60 F254) wurden von der Firma Merck bezogen.

### 4.4. Verwendete Geräte zur Analytik

#### 4.4.1. Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur vom Typ Melting Point B-540 der Firma Büchi gemessen und die Messergebnisse ohne Korrektur übernommen.

#### 4.4.2. Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transform IR-Spektrometer vom Typ Spectrum 100 der Fa. Perkin Elmer unter Verwendung einer ATR-Einheit vom Typ Golden-Gate-Diamond-A531-G der Fa. Lot-Oriel aufgenommen.

Die Signalintensitäten werden mit den Abkürzungen w, m und s angegeben (w: schwach, m: mittel und s: stark).

#### 4.4.3. NMR-Spektren

Die Spektren wurden mit den im Folgenden angegebenen Geräten bei den jeweils angegebenen Frequenzen aufgenommen.

<sup>1</sup>H NMR-Spektren:

Bruker AC 200 (200.1 MHz)

Bruker ARX 300 (300.1 MHz)

Bruker DRX 500 (500.1 MHz)

Bruker AV 600 (600.1 MHz)

<sup>13</sup>C NMR-Spektren:

Bruker ARX 300 (75.5 MHz)

Bruker DRX 500 (125.8 MHz)

Bruker AV 600 (150.9 MHz)

<sup>31</sup>P NMR-Spektren:

Bruker DRX 500 (202.5 MHz)

<sup>51</sup>V NMR-Spektren:

Bruker DRX 500 (131.5 MHz)

Das verwendete Lösungsmittel, der interne Standard sowie die Temperatur werden bei den jeweils notierten Messergebnissen mit angegeben. Die Resonanzfrequenzen werden in parts per million (ppm) in Bezug auf die angegebene Referenz angegeben. Die Feinstruktur der Signale im <sup>1</sup>H NMR wird jeweils mit den Abkürzungen s für Singulett, d für Dublett, t für Triplet und m für Multiplett und m<sub>c</sub> für zentriertes Multiplett bzw. den entsprechenden Kombinationen bezeichnet, die Art der Kopplung wird mit dem Symbol <sup>n</sup>J<sub>k,l</sub> angegeben, dabei gibt n die Anzahl der Bindungen an, über die die Kopplung stattfindet, und k bzw. l die Atomnummern der koppelnden Kerne. Die Größe der Kopplungskonstanten wird in Hertz (Hz) angegeben. Bei breiten Signalen wird das Kürzel br. vor die Feinstrukturbezeichnung gesetzt. Der Frequenzbereich von breiten Signalen wird ggf. durch die Angabe der oberen und unteren Grenze angegeben.

Im <sup>13</sup>C NMR wird der Bindungstyp des Signals mit den Abkürzungen s, d, t und C<sub>q</sub> angegeben (s: primär, d: sekundär, t: tertiär, C<sub>q</sub>: quartär).

Die Spektren wurden mit den im Folgenden angegebenen Geräten bei den jeweils angegebenen Frequenzen aufgenommen.



#### 4.4.4. Elementaranalysen

Die Gewichtsanteile der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) wurden mit einem Verbrennungsanalysegerät vom Typ CHNS-O Elementar-Analysator Euro EA 3000 Series der Firma Euro Vector bestimmt.

#### 4.4.5. UV-Vis Spektren

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Fourier-Transform UV-Vis-Spektrometer vom Typ Lambda 14 der Firma Perkin-Elmer mit einer Temperiereinheit ( $25.0 \pm 0.1$  °C) der Fa. Büchi aufgenommen. Es wurden Quarzglasküvetten mit dem Durchmesser von 1 cm verwendet.

#### 4.4.6. pH-Wert-Messung

Die pH-Werte wurden mit einer Glaselektrode vom Typ SenTix 61 der Fa. WTW in Verbindung mit einem Labormessgerät vom Typ pH/Ion 301i der Fa. WTW oder einer Glaselektrode vom Typ Spintrode der Fa. Hamilton in Kombination mit einem Labormessgerät vom Typ pH 3110 der Fa. WTW bestimmt. Bei Bedarf wurde eine Temperiereinheit der Fa. Büchi eingesetzt. Zur Kalibrierung wurden Standardpufferlösungen Duracal pH 7.00 und Duracal pH 10.01 der Fa. Hamilton verwendet.

#### 4.4.7. Massenspektrometrie

Für die massenspektrometrischen Analysen standen die Ionisationsmethoden Electron Impact (EI), Chemische Ionisation (CI), Electrospray-Ionisation (ESI) und Matrixunterstützte Laserdesorption (MALDI) zur Verfügung.

Die EI- und CI-Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs MAT 8200 der Firma Finnigan gemessen, die ESI-Massenspektren mit einer Mariner Spectrometry Workstation der Firma Applied Biosystems und die MALDI-Massenspektren mit einem Biflex III System der Firma Bruker.

Die Beschleunigungsspannung der Elektronen bei den EI-Massenspektren, das Reaktionsgas bei den CI-Massenspektren, das Lösungsmittel bei den ESI-Massenspektren und die Matrix bei den MALDI-Massenspektren werden bei den notierten Messergebnissen jeweils angegeben.

#### **4.4.8. Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Analytik (GC-MS)**

Die GC-MS-Analysen wurden mit einer GC-Anlage vom Typ 5890 der Fa. Hewlett-Packard in Kombination mit einem Autosampler vom Typ 7673 der Fa. Hewlett-Packard und einem massenselektiven Detektor vom Typ 5971A der Fa. Hewlett-Packard durchgeführt.

Der verwendete Säulentyp, das Splitverhältnis, der Trägergasstrom, das Temperaturprogramm werden bei den einzelnen Ergebnissen angegeben, ebenso die Retentionszeit ( $t_r$ ) sowie das Massenspektrum der Substanz.

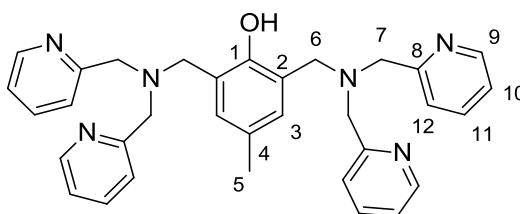
## 4.5. Synthese des phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor

### 4.5.1. Synthese von 2,6-Bis((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)-4-methylphenol

Es wurden 2.051 g (10.00 mmol) 2,6-Bis(chlorphenyl)-4-methylphenol (**46**) in 100 mL Tetrahydrofuran gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre bei 0 °C mit einer Lösung aus 3.985 g (20.00 mmol) Dipicolylamin (**47**) und 5.5 mL Triethylamin in 50 mL Tetrahydrofuran tropfenweise versetzt. Anschließend wurde die entstehende Suspension bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre über Nacht gerührt. Danach wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zum als Rückstand erhaltenen gelben Öl wurden 30 mL Dichlormethan gegeben und die organische Phase dreimal mit 20 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in siedendem Diethylether gelöst, die Lösung heiß filtriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen *n*-Hexan versetzt. Das Produkt wurde über Nacht bei -21 °C kristallisiert.

Ausbeute: 4.564 g (8.601 mmol, 86 %) (Lit.<sup>[148]</sup>: 33%)

Schmelzpunkt: 107 – 108 °C (Lit.<sup>[149]</sup>: 112 °C)



**48**

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 8.50 (m, 4H, 9-*H*), 7.56 (m, 8H, 10-*H*, 12-*H*), 7.10 (m, 4H, 11-*H*), 6.99 (s, 2H, 3-*H*), 3.87 (s, 8H, 7-*H*), 3.78 (s, 4H, 6-*H*), 2.23 (s, 3H, 5-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 159.2 (C<sub>q</sub>, C-8), 153.6 (C<sub>q</sub>, C-1), 148.8 (C<sub>q</sub>, C-9), 136.5 (d, C-11), 129.7 (d, C-3), 127.3 (C<sub>q</sub>, C-4), 123.7 (C<sub>q</sub>, C-12), 122.9 (C<sub>q</sub>, C-2), 121.9 (d, C-10), 59.7 (t, C-7), 54.8 (t, C-6), 20.6 (q, C-5).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3006 (w), 2924 (w), 2819 (w), 1587 (s), 1570 (m), 1473 (s), 1429 (s), 1362 (s), 1232 (s), 752 (vs).

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 530 (1) [M]<sup>+</sup>, 438 (6), 333 (12), 239 (37), 198 (34), 107 (100).

**MS** (CI, Isobutan): m/z (%) = 531 (1) [M + H]<sup>+</sup>, 200 (100), 107 (38).

#### 4.5.2. Synthese von $\text{Zn}_2[2,6\text{-Bis}((\text{bis}(\text{pyridin-2-ylmethyl})\text{amino})\text{methyl})\text{-4-methylphenol}](\text{NO}_3)_3$

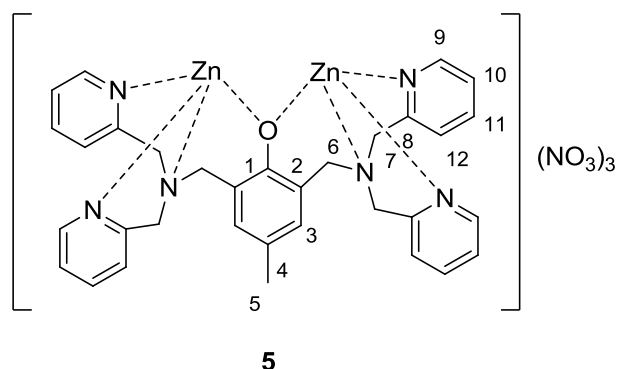
Es wurden 2.975 g (10.00 mmol) Zinknitrat-hexahydrat in 200 mL Methanol gelöst und die Lösung zu 2.653 g (5.000 mmol) 2,6-Bis((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)-methyl)-4-methylphenol (**48**) gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der erhaltene Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt enthielt 0,5 Äquivalente Ethanol und wurde in Wasser gelöst und das Wasser anschließend i. Vak. entfernt.

Ausbeute: quantitativ

(Lit.<sup>[37]</sup>: k.A.)

Schmelzpunkt.: 386 - 389°C

(Lit.<sup>[37]</sup>: k.A.)



**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, D<sub>2</sub>O, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 8.64 (s, 4H, 9-*H*), 7.77 (m, 4H, 11-*H*), 7.36 (m, 4H, 12-*H*), 7.17 (m, 4H, 10-*H*), 6.57 (s, 2H, 3-*H*), 3.90 (m, 8H, 7-*H*), 3.49 (s, 4H, 6-*H*), 1.90 (s, 3H, 5-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 159.1 (C<sub>q</sub>, C-8), 154.8 (C<sub>q</sub>, C-1), 147.2 (C<sub>q</sub>, C-9), 140.5 (d, C-11), 133.0 (d, C-3), 126.8 (C<sub>q</sub>, C-4), 124.6 (C<sub>q</sub>, C-12), 123.7 (C<sub>q</sub>, C-2), 123.2 (d, C-10), 58.0 (t, C-7), 57.6 (t, C-6), 19.7 (q, C-5).

**MS** (MALDI, CCA):  $m/z$  (%) = 1042 (8), 1041 (21), 1040 (27), 1039 (52), 1038 (53), 1037 (100), 1036 (58), 1035 (95), 1034 (38), 1033 (73) [M+CCA]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3417 (m), 3067 (w), 2944 (w), 1609 (s), 1574 (m), 1474 (s), 1434 (s), 1309 (vs), 1023 (s), 765 (s).

**EA** gef.(ber.) %: C: 46.67 (46.83) ,H: 4.31 (3.93) ,N: 14.39 (14.89).

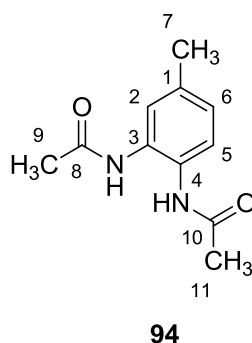
## 4.6. Synthese der auf zyklischen Aminen basierenden Anionenrezeptoren

### 4.6.1. Synthese von *N,N'*-(4-Methyl-1,2-phenylen)diacetamid

Es wurden 11.0 g (90.0 mmol) 4-Methylbenzol-1,2-diamin (**93**) in 40 mL Acetanhydrid gelöst und 30 min lang im Rückfluss erhitzt. Der entstehende Feststoff wurde aus Wasser umkristallisiert und so 12,480 g eines farblosen kristallinen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 12.480 g (60.571 mmol, 67 %) (Lit.: k.A.)

Schmelzpunkt: 216 - 219 °C (Lit.<sup>[81]</sup>: 210 °C)



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 9.22 (s, 2H, 3-NHCOCH<sub>3</sub>, 4-NHCOCH<sub>3</sub>), 7.43 – 7.32 (m, 2H, 2-*H*, 5-*H*), 6.92 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 7.9 Hz, 1H, 6-*H*), 2.25 (s, 3H, 7-*H*), 2.05 (m, 6H, 3-NHCOCH<sub>3</sub>, 4-NHCOCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 169.01 (C<sub>q</sub>, C-8, C-10), 134.27 (d, C-2), 130.89 (C<sub>q</sub>, C-3), 128.30 (C<sub>q</sub>, C-1), 125.32 (d, C-5, C-6), 24.12 (q, C-9, C-11), 21.04 (q, C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3240 (s), 3060 (w), 2910 (w), 1652 (s), 1515 (s), 817 (s).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 206 (49) [M]<sup>+</sup>, 122 (100).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 207 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**MS** (HR): (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); gef.: 206.10551, ber.: 206.10553.

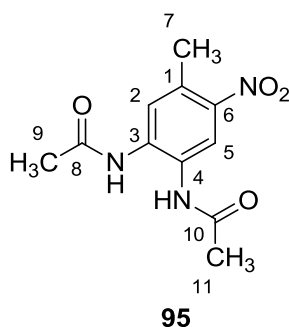
**EA** gef.(ber.) %: C: 64.26 (64.06), H: 7.09 (6.84), N: 13.65 (13.68).

#### 4.6.2. Synthese von *N,N'*-(4-Methyl-5-nitro-1,2-phenylen)diacetamid

Es wurden 4.336 g (21.02 mmol) *N,N'*-(4-Methyl-1,2-phenylen)diacetamid (**94**) in 9.0 mL Eisessig suspendiert und durch langsame Zugabe unter Eiskühlung von 11.2 mL konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die Lösung wurde auf 45 °C erwärmt, portionsweise 895 mg Natriumnitrat zugegeben und über 2.5 h bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben, der sich bildende Feststoff i. Vak. abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Es wurden 2.033 g eines in dichten farblosen Nadelteppichen kristallisierenden Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 2.033 g (8.092 mmol, 38 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt.: 239 °C (Lit.<sup>[150]</sup>: 239 °C)



**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 9.59 – 9.55 (br.m, 2H, 3-NHCOCH<sub>3</sub>, 4-NHCOCH<sub>3</sub>), 8.32 (s, 1H, 5-*H*), 7.83 (s, 1H, 2-*H*), 2.13 (s, 6H, 3-NHCOCH<sub>3</sub>, 4-NHCOCH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3H, 7-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 169.58 (C<sub>q</sub>, C-8, C-10), 143.99 (q, C-6), 135.66 (C<sub>q</sub>, C-3), 130.28 (C<sub>q</sub>, C-1), 128.29 (C<sub>q</sub>, C-4), 127.10 (d, C-2), 121.41 (d, C-5), 25.31 (q, C-11, C-9), 20.52 (q, C-7).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 251 (66) [M]<sup>+</sup>, 209 (95), 150 (100).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 252 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3244 (m), 2094 (w), 3027 (w), 2992 (w), 2936 (w), 1654 (s), 1553 (s), 1528 (s), 1501 (s), 1480 (s), 1442 (s), 1399 (m), 1365 (m), 1330 (vs),



---

1290 (vs), 1256 (vs), 1164 (m), 1059 (m), 1037 (m), 1007 (m), 913 (m), 872 (m), 827 (s), 731 (s), 666 (s), 576 (s).

**MS** (HR): (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); gef.: 251.09062, ber.: 251.09061.

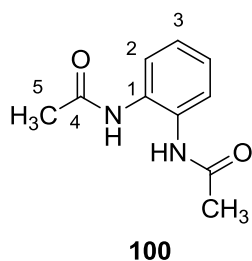
**EA** gef.(ber.) %: C: 53.40 (52.59) ,H: 5.36 (5.23) ,N: 17.03 (16.73).

#### 4.6.3. Synthese von *N,N'*-(1,2-Phenylen)diacetamid

Es wurden 10.8 g (99.9 mmol) Phenylendiamin (**99**) unter Rühren mit 80 mL Essigsäureanhydrid versetzt und über 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende Feststoff wurde i. Vak. abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 13.615 g (70.833 mmol, 71 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt.: 186 – 188 °C (Lit.<sup>[81]</sup>: 185-186 °C).



**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 8.39 (br.s, 2H, NH), 7.27 (m, 2H, 2-H), 7.17 (m, 2H, 3-H), 1.70 (s, 6H, 5-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 170.0 (C<sub>q</sub>, C-4), 131.0 (C<sub>q</sub>, C-1), 126.0 (d, C-2), 125.0 (d, C-3), 24.0 (q, C-5).

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 192 (44) [M]<sup>+</sup>, 108 (100).

**MS** (CI, Isobutan): m/z (%) = 252 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3228 (w), 3127 (w), 3022 (w), 1666 (m), 1608 (m), 1532 (s), 1462 (s), 1367 (s), 1312 (s), 765 (s).

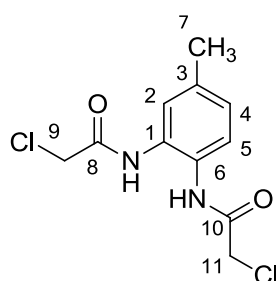
**EA** gef.(ber.) %: C: 62.49 (62.51), H: 6.29 (6.57), N: 14.57 (14.53).

**4.6.4. Synthese von *N,N'*-(4-Methyl-1,2-phenylen)bis(2-chloracetamid)**

Zu einer Lösung von 5.0 g (41 mmol) 3,4-Diaminotoluol (**93**) in 75 mL Toluol wurden bei 65 °C tropfenweise 9.250 g (81.90 mmol) Chloressigsäurechlorid gegeben und anschließend die Lösung über Nacht im Rückfluss gerührt. Der entstehende Feststoff wurde i. Vak. abfiltriert, mit Toluol und Petrolether gewaschen und im Luftstrom getrocknet.

Ausbeute: 10.031 g (36.459 mmol, 89 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 174 - 176 °C (Lit.: k. A.)

**106**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 7.41 (d,  $^3J_{6,5} = 8.0$  Hz, 1H, 6-*H*), 7.39 (d,  $^4J_{3,5} = 1.0$  Hz, 1H, 3-*H*), 7.14 (dd,  $^3J_{5,6} = 8.0$  Hz,  $^4J_{5,3} = 1.3$  Hz, 5-*H*), 4.28 (s, 2H, 11-*H*), 4.27 (s, 2H, 9-*H*), 2.38 (s, 3H, 7-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 168.14 (C<sub>q</sub>, C-8), 168.03 (C<sub>q</sub>, C-10), 138.21 (C<sub>q</sub>, C-4), 131.59 (C<sub>q</sub>, C-1), 129.01 (C<sub>q</sub>, C-2), 128.44 (d, C-5), 127.00 (d, C-6), 126.66 (d, C-3), 43.63 (t, C-11), 43.58 (t, C-9), 20.99 (q, C-7).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 274 (25) [M]<sup>+</sup>, 225 (31), 149 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 275 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3238 (m), 3192 (m), 3117 (w), 3070 (w), 3033 (w), 2955 (w), 1671 (s), 1651 (vs), 1548 (s), 1516 (s), 1494 (s), 1406 (m), 1341 (m), 1278 (m), 1206 (m), 1152 (m), 823 (s), 715 (m), 702 (m), 553 (s).

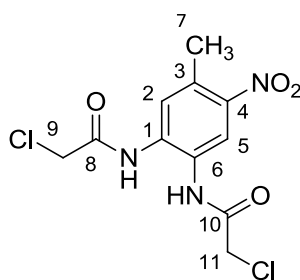
**EA** gef.(ber.) %: C: 48.38 (48.02), H: 4.29 (4.40), N: 10.24 (10.18).

#### 4.6.5. Synthese von *N,N'*-(4-Methyl-5-nitro-1,2-phenylen)bis(2-chloracetamid)

Es wurden 1.377 g (5.005 mmol) *N,N'*-(4-Methyl-1,2-phenylen)bis(2-chloracetamid) (**106**) in 10 mL Essigsäure suspendiert und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 500 mg (5.88 mmol) Natriumnitrat in 10 mL Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde bei 40°C über Nacht gerührt und anschließend auf 300 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde i. Vak. abfiltriert, getrocknet und mittels Flash-Säulenchromatographie<sup>[151]</sup> (Kieselgel, Cyclohexan:Essigester 1:1) gereinigt.

Ausbeute: 275 mg (859  $\mu$ mol, 17 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 234 - 236°C (Lit.: k. A.)



**107**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 9.97 (s, 1H, 1-NH), 9.94 (d, 1H, 6-NH), 8.26 (s, 5-H), 7.78 (s, 1H, 2-H), 4.38 (s, 2H, 9-H), 4.36 (s, 2H, 11-H), 2.53 (s, 3H, 7-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 165.61 (C<sub>q</sub>, C-10), 165.50 (C<sub>q</sub>, C-8), 144.23 (C<sub>q</sub>, C-3), 134.87 (C<sub>q</sub>, C-6), 130.90 (C<sub>q</sub>, C-4), 127.91 (C<sub>q</sub>, C-1), 127.44 (d, C-2), 121.48 (d, C-5), 43.30 (t, C-9), 43.22 (t, C-11), 19.91 (q, C-7).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 319 (28) [M]<sup>+</sup>, 270 (31), 194 (100).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 320 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 284 (93), 244 (32).

---

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3248 (m), 3010 (w), 2960 (w), 1686 (m), 1660 (m), 1620 (w), 1581 (m), 1501 (vs), 1409 (m), 1386 (m), 1345 (s), 1320 (m), 1276 (s), 1191 (m), 1044 (w), 972 (w), 923 (w), 905 (m), 831 (m), 755 (m), 781 (m), 676 (s), 540 (m), 557 (m), 540 (m), 512 (m).

**EA gef.(ber.) %:** C: 41.21 (41.27), H: 3.17 (3.46), N: 13.02 (13.13).

#### 4.6.6. Synthese von *N,N'*-(Ethan-1,2-diylbis(4,1-phenylen))diacetamid

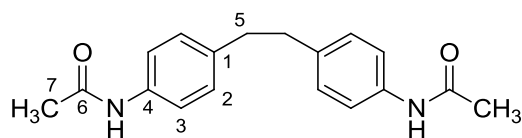
Es wurden 414 mg (1.95 mmol) 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)dianilin (**119**) in 25 mL Essigsäureanhydrid suspendiert, mit 3 mL Essigsäure und 3 mL konzentrierter Salzsäure versetzt und bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffanteils im Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die entstandene Suspension wurde mit Wasser verdünnt und der Feststoff i. Vak. abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 416 mg (1.40 mmol, 72 %)

(Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 272 – 274 °C

(Lit.<sup>[152]</sup>: 272 – 273 °C)



**120**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 9.82 (s, 4H, 4-NH), 7.45 (d,  $^3J_{3,2} = 8.5$  Hz, 2H, 3-H), 7.10 (d,  $^3J_{2,3} = 8.5$  Hz, 2-H), 2.78 (s, 4H, 5-H), 2.01 (s, 6H, 7-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 168.47 (C<sub>q</sub>, C-6), 138.68 (d, C-4), 137.51 (C<sub>q</sub>, C-1), 129.05 (C<sub>q</sub>, C-2), 119.44 (d, C-3), 37.08 (d, C-5), 24.40 (q, C-7).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 296 (17) [M]<sup>+</sup>, 148 (100), 106 (98).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 297 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

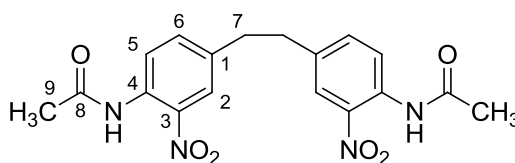
**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3279 (m), 3246 (m), 3187 (m), 3122 (m), 3068 (m), 3044 (m), 2938 (m), 2921 (m), 1846 (m), 1661 (vs), 1601 (s), 1554 (s), 1532 (s), 1509 (vs), 1455 (m), 1433 (m), 1407 (s), 1367 (s), 1316 (s), 1270 (m), 1180 (m), 1141 (m), 1039 (m), 1022 (m), 962 (m), 941 (w), 836 (s), 824 (vs), 765 (m), 725 (m), 622 (m), 608 (m), 537 (vs), 506 (m).

#### 4.6.7. Synthese von *N,N'*-(Ethan-1,2-diylbis(2-nitro-4,1-phenylen))-diacetamid

Es wurden 1.500 g (5.061 mmol) *N,N'*-(Ethan-1,2-diylbis(4,1-phenylen))diacetamid (**120**) in 10 mL Eisessig suspendiert und durch langsame Zugabe unter Eiskühlung von 10 mL konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die Mischung wurde auf 45 °C erwärmt und portionsweise 881 mg (10.4 mmol) feingemörstertes Natriumnitrat zugegeben. Die Mischung wurde über 2.5 d bei 45 °C gerührt und anschließend auf Eiswasser gegeben. Der sich bildende Feststoff wurde i. Vak. abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.175 g (3.041 mmol, 60 %). (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 278 – 280 °C (Lit.: k. A.)



**121**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 10.18 (s, 2H, 4-NH), 7.84 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.7 Hz, 2H, 2-H), 7.55 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 8.4 Hz · <sup>4</sup>*J*<sub>6,2</sub> = 1.7 Hz, 6-H), 7.52 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.4 Hz, 2H, 5-H), 2.96 (s, 4H, 7-H), 2.04 (s, 6H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 168.87 (C<sub>q</sub>, C-8), 142.89 (C<sub>q</sub>, C-4), 139.00 (C<sub>q</sub>, C-1), 134.56 (d, C-6), 129.65 (C<sub>q</sub>, C-3), 125.75 (d, C-5), 124.85 (d, C-2), 35.77 (t, C-7), 23.77 (q, C-9).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 386 (2) [M]<sup>+</sup>, 151 (100), 105 (36).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 387 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

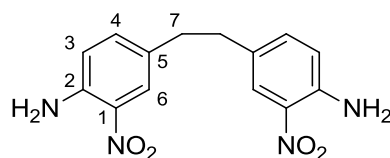
**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3359 (m), 3083 (w), 2933 (w), 2878 (w), 1699 (s), 1622 (w), 1579 (m), 1515 (vs), 1445 (m), 1365 (m), 1331 (vs), 1313 (s), 1264 (s), 1225 (s), 1159 (s), 1081 (m), 1037 (m), 1007 (m), 918 (m), 893 (m), 836 (s), 799 (m), 761 (m), 680 (s), 597 (m), 568 (vs), 534 (m).

#### 4.6.8. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-nitroanilin)

Es wurden 100 mg (259  $\mu\text{mol}$ ) *N,N'*-(Ethan-1,2-diylbis(2-nitro-4,1-phenylen))-diacetamid (**121**) in 10 mL 2 M Salzsäure suspendiert und über Nacht im Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 9 gebracht. Die Mischung wurde dreimal mit je 10 mL Essigester extrahiert, die organische Phase abgetrennt und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet.

Ausbeute: 61 mg (200  $\mu\text{mol}$ , 78 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 273°C - 276 °C (Lit.: k. A.)



**122**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 7.76 (d,  $^4J_{2,4} = 1.8$  Hz, 2H, 2-*H*), 7.36 - 7.22 (m, 6H, 4-*H*, 2-*NH*<sub>2</sub>), 6.94 (d,  $^3J_{3,4} = 8.6$  Hz, 2H, 3-*H*), 2.72 (s, 4H, 7-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 145.16 (C<sub>q</sub>, C-1), 137.21 (d, C-4), 130.31 (C<sub>q</sub>, C-2), 128.93 (C<sub>q</sub>, C-5), 124.46 (d, C-6), 119.67 (d, C-3), 35.70 (t, C-7).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 302 (11) [M]<sup>+</sup>, 151 (100).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 303 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3471 (m), 3347 (m), 3172 (w), 2863 (w), 1636 (m), 1593 (m), 1564 (m), 1514 (vs), 1458 (m), 1405 (m), 1340 (s), 1284 (m), 1245 (vs), 1206 (m), 1168 (m), 1141 (m), 1087 (m), 929 (m), 887 (m), 826 (s), 786 (m), 764 (s), 677 (m), 562 (m).

**MS** (HR): (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>); gef.: 302.10147, ber.: 302.10150.

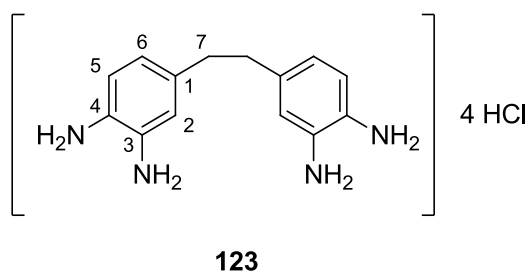


**4.6.9. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(benzen-1,2-diamin)**

Es wurden 326 mg (1.07 mmol) 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-nitroanilin) (**122**) und 245 mg Palladium auf Aktivkohle (5%) in 30 mL Methanol und 40 mL Essigester suspendiert. Unter Rühren wurde über 5 h durch eine Kanüle elementarer Wasserstoff eingeleitet und anschließend unter einer Wasserstoffatmosphäre über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung über Celite® i. Vak. filtriert. Das Filtrat wurde mit Diethylether verdünnt und unter Rühren langsam mit einer ca. 0.5 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether versetzt. Der sich bildende Niederschlag wurde i. Vak. abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 69 mg (180  $\mu$ mol, 17%) (Lit.: [89] 77 %)

Schmelzpunkt: 186 °C (Zersetzung) (Lit.: k.A.)



**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 6.99 (d,  $^3J_{5,6}$  = 8.4 Hz, 2H, 5-*H*), 6.79 (s, 2H, 2-*H*), 6.66 (d,  $^3J_{6,5}$  = 8.0 Hz, 2H, 6-*H*), 2.72 (s, 4H, 7-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 144.0 (C<sub>q</sub>, C-3), 138.8 (C<sub>q</sub>, C-4), 122.3 (d, C-5), 120.4 (d, C-6), 119.0 (d, C-2), 118.2 (C<sub>q</sub>, C-1), 35.4 (t, C-7).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 242 (22) [M]<sup>+</sup>, 121 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 243 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2772 (vs), 2533 (vs), 1513 (s), 1105 (s), 808 (m), 445 (vs).

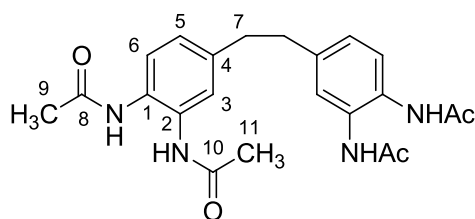
**EA** gef.(ber.) %: C: 42.92 (43.32), H: 5.49 (5.71), N: 13.12 (14.43).

#### 4.6.10. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(benzen-1,2-diacetamid)

Es wurden 1.350 g (4.466 mmol) 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-nitroanilin) (**122**) und 350 mg Palladium auf Aktivkohle (5%) in 30 mL Methanol und 40 mL Essigester suspendiert. Unter Rühren wurde über 5 h durch eine Kanüle elementarer Wasserstoff eingeleitet und anschließend unter einer Wasserstoffatmosphäre über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung über Celite® i. Vak. filtriert und das Filtrat mit 3 mL Essigsäureanhydrid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der sich bildende Niederschlag wurde i. Vak. filtriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 520 mg, (1.27 mmol, 30 %) (Lit.: k. A.)

Schmp.: 287 -289 °C (Lit.: k. A.)



**125**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 9.28 (s, 2H, 6-NH), 9.22 (s, 2H, 5-NH), 7.42 (m, 4H, 3-H, 7-H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>4,3</sub> = 7.7, 2H, 4-H), 2.80 (s, 4H, 1-H), 2.06 (m, 12H, 9-H, 11-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 168.07 (s, C-8, C-10), 138.20 (s, C-2), 130.75 (s, C-5), 128.84 (s, C-6), 125.04 (d, C-3, C-4, C-7), 36.58 (t, C-1), 24.30 (q, C-9, C-11).

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 410 (7) [M]<sup>+</sup>, 145 (100).

**MS** (CI, Isobutan): m/z (%) = 411 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

---

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3249 (m), 2943 (w), 2923 (w), 2356 (w), 1645 (vs), 1597 (m), 1515 (vs), 1482 (s), 1418 (s), 1365 (s), 1311 (m), 1295 (s), 1272 (m), 1148 (w), 1118 (w), 1023 (m), 1009 (m), 895 (m), 822 (s), 709 (m), 589 (s), 548 (s), 507 (s), 463 (m).

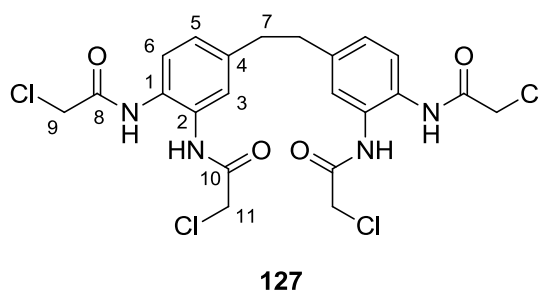
**MS (HR):** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ ); gef.: 410.19533, ber.: 410.19540.

#### 4.6.11. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(benzen-1,2-di-(2-chlor)-acetamid)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 81.5 mg (337  $\mu\text{mol}$ ) 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(benzen-1,2-diamin) (**116**) in 10 mL trockenem Dichlormethan suspendiert und unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander 226 mg (1.838 mmol) Chlor-essigsäurechlorid und 177 mg (1.75 mmol) Triethylamin zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit Dichlormethan verdünnt, mit Wasser versetzt und die festen Bestandteile abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 30 mg (55  $\mu\text{mol}$ , 16 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 342 - 345°C (Lit.: k. A.)



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 9.69 (s, 2H, 1-NH), 9.63 (s, 2H, 2-NH), 7.44 (d,  $^4J_{3,5} = 2.0$  Hz, 2H, 3-H), 7.43 (d,  $^3J_{6,5} = 8.4$  Hz, 2H, 6-H), 7.06 (dd,  $^3J_{5,6} = 8.4$  Hz,  $^4J_{5,3} = 2.0$  Hz, 2H, 5-H), 4.31 (s, 8H, 9-H, 11-H), 2.86 (s, 4H, 7-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 165.11 ( $C_q$ , C-2, C-8), 178.96 ( $C_q$ , C-4), 130.03 ( $C_q$ , C-1), 128.15 ( $C_q$ , C-2), 125.71 (d, C-5), 124.95 (d, C-6), 124.88 (d, C-3), 43.24 (q, C-9, C-11), 36.35 (t, C-9).

**MS** (MALDI, CCA):  $m/z$  (%) = 573 (33), 572 (15), 571 (63), 570 (14), 569 (54) [M + Na] $^+$ .

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3240 (m), 3190 (m), 3123 (w), 3002 (w), 2953 (w), 1674 (vs), 1651 (vs), 1604 (m), 1541 (s), 1515 (vs), 1488 (s), 1421 (m), 1340 (m), 1280 (m), 1209 (m), 1152 (m), 836 (m), 723 (m), 701 (m), 595 (m), 560 (m).

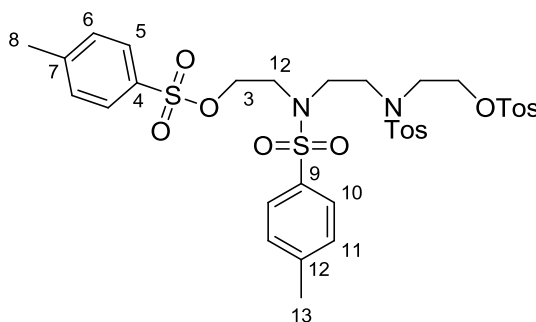
**EA** gef.(ber.) %: C: 47.29 (48.20), H: 3.89 (4.04), N: 9.75 (10.22).

**4.6.12. Synthese von *O,O',N,N'*-Tetratosyl-*N,N'*-bis(2-oxyethyl)ethyldiamin**

In 40 mL trockenem Dichlormethan wurden 1.5 g (10 mmol) 2,2'-(Ethan-1,2-diylbis-(azadiyl))diethanol und 10 mL (72 mmol) Triethylamin suspendiert. Zu dieser Mischung wurde langsam unter Eiskühlung eine Suspension aus 7.8 g (41 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid getropft. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung jeweils einmal mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde durch Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan / Methanol, 10 : 1) gereinigt.

Ausbeute: 2.729 g (3.568 mmol, 36 %) (Lit.:<sup>[153]</sup> 30%)

Schmelzpunkt: 147 - 148 °C (Lit.:<sup>[153]</sup> 148 - 152 °C)

**88**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>11,10</sub> = 8.3 Hz, 4H, 11-*H*), 7.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.3 Hz, 4H, 6-*H*), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 8.3 Hz, 4H, 10-*H*), 7.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.3 Hz, 4H, 5-*H*), 4.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 5.5 Hz, 4H 3-*H*), 3.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.5 Hz, 4H, 2-*H*), 3.05 (s, 4H, 1-*H*), 2.41 (s, 6H, C-8), 2.41 (s, 6H, 13-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 145.65 (C<sub>q</sub>, C-12), 144.20 (C<sub>q</sub>, C-7), 135.51 (C<sub>q</sub>, C-4), 132.42 (C<sub>q</sub>, C-9), 130.68 (d, C-10), 130.43 (d, C-5), 128.07 (d, C-11), 127.46 (d, C-6), 68.97 (t, C-3), 48.29 (t, C-1), 48.24 (t, C-2), 21.56 (q, C-13), 21.46 (q, C-8).

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 382 (100), 155 (40).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 765 (100)  $[M + H]^+$ , 593 (42).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3067 (w), 2959 (w), 2928 (w), 1596 (w), 1355 (s), 1326 (vs), 1288 (m), 1191 (m), 1174 (vs), 1150 (vs), 1098 (s), 947 (s), 906 (vs), 814 (s), 777 (s), 718 (vs), 661 (s), 548 (w), 536 (vs).

**EA** gef.(ber.) %: C: 53.78 (53.38), H: 5.29 (5.27), N: 3.74 (3.66), S: 16.35 (16.77).

#### 4.6.13. Synthese von *N,N'*-Bis-(2-*p*-Toluolsulfonyloxyethyl)-*N-p*-toluolsulfonamid

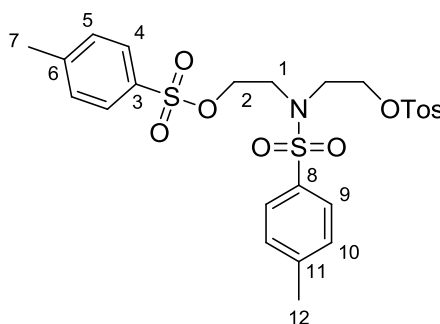
Es wurden 19.1 mL (200 mmol) Diethanolamin in 240 mL Triethylamin gelöst und portionsweise 114 g (600 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben. Anschließend wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstehende Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert und so 42.3 g eines farblosen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 42.3 g (74.5 mmol, 37 %)

(Lit.:<sup>[154]</sup> 72 %)

Schmelzpunkt: 100 °C

(Lit.:<sup>[154]</sup> 101 – 102 °C)



150

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 7.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,4</sub> = 8.3 Hz, 4H, 5-*H*), 7.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>10,9</sub> = 8.3 Hz, 2H, 10-*H*), 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.3 Hz, 6H, 4-*H*, 9-*H*), 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 5.9 Hz, 4H, 2-*H*), 3.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 5.9 Hz, 4H, 1-*H*), 2.46 (s, 9H, 7-*H*, 12-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 145.62 (C<sub>q</sub>, C-6), 144.21 (C<sub>q</sub>, C-11), 135.48 (C<sub>q</sub>, C-3), 132.44 (C<sub>q</sub>, C-8), 130.53 (d, C-5), 127.73 (d, C-3, C-7), 68.62 (t, C-1), 47.76 (t, C-2), 21.06 (q, C-7, C-12).

**MS** (MALDI, CCA): *m/z* (%) = 590 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 606 (32) [M+K]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3060 (w), 2990 (w), 1597 (s), 1452 (w), 1352 (s), 1157 (s), 811 (s).

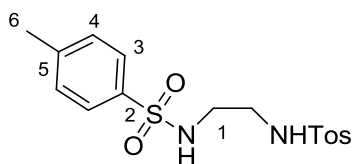
**EA** gef.(ber.) %: C: 53.05 (52.89), H: 5.43 (5.15), N: 2.74 (2.47), S: 16.41 (16.94).

#### 4.6.14. Synthese von *N,N'*-(Ethan-1,2-diyl)bis(4-methylbenzensulfonamid)

Zu einer Suspension aus 9.530 g (50.00 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid in 50 mL Diethylether wurden langsam unter Eiskühlung eine Lösung aus 1.5 g (25 mmol) Ethylendiamin (**63**) und 2.0 g (50 mmol) Natriumhydroxid zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende Feststoff wurde i. Vak. abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.831 g (18.54 mmol, 74 %) (Lit.:<sup>[155]</sup> 94 %)

Schmelzpunkt: 163 - 166 °C (Lit.:<sup>[156]</sup> 162 - 164 °C)



**104**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 7.61 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>4,3</sub> = 8.6 Hz, 4H, 4-*H*), 7.38 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>3,4</sub> = 8.1 Hz, 4H, 3-*H*), 2.72 (s, 2H, 1-*H*), 2.38 (s, 6H, 6-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 143.19 (C<sub>q</sub>, C-5), 137.82 (C<sub>q</sub>, C-2), 130.11 (d, C-4), 126.92 (d, C-3), 42.60 (t, C-1), 21.42 (q, C-6).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 213 (13), 184 (100), 155 (82).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 369 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3283 (s), 2941 (w), 2887 (w), 1598 (w), 1404 (m), 1303 (s), 1307 (s), 1240 (m), 1153 (vs), 1092 (s), 1059 (s), 875 (s), 818 (s), 748 (s), 663 (s), 605 (s), 566 (s), 550 (vs).

**EA** gef.(ber.) %: C: 52.28 (52.15), H: 5.55 (5.47), N: 7.79 (7.60), S: 17.35 (17.40).

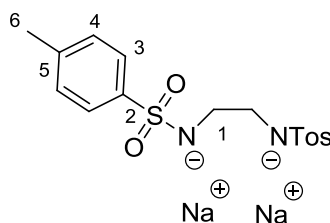


#### 4.6.15. Synthese des Dinatriumsalzes *N,N'*-(Ethan-1,2-diyl)bis(4-methylbenzensulfonamid)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 235 mg (10.2 mmol) Natrium tropfenweise mit 20 mL trockenem Methanol versetzt. Nach der Auflösung des Methanols wurden portionsweise 1.842 g (4.999 mmol) *N,N'*-(Ethan-1,2-diyl)bis(4-methylbenzensulfonamid) (**104**) zugegeben, 30 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausbeute: quantitativ (Lit.:<sup>[155]</sup> 97 %)

Schmelzpunkt: 364 -367 °C (Zersetzung) (Lit.:<sup>[155]</sup> k.A.)



**105**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 7.47 (d,  $^3J_{3,4} = 8.3$  Hz, 4H, 3-*H*), 7.10 (d,  $^3J_{4,3} = 7.9$  Hz, 4H, 4-*H*), 2.55 (s, 4H, 1-*H*), 2,29 (s, 6H, 6-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 145.74 (C<sub>q</sub>, C-5), 137.96 (C<sub>q</sub>, C-2), 128.50 (d, C-4), 126.77 (d, C-3), 48.70 (t, C-1), 21.25 (q, C-6).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2923 (w), 2837 (w), 1600 (w), 1495 (w), 1449 (w), 1398 (w), 1380 (w), 1324 (w), 1304 (w), 1188 (s), 1152 (vs), 1116 (m), 1069 (s), 946 (m), 885 (m), 847 (m), 810 (s), 708 (w), 660 (s), 604 (m), 582 (m), 549 (s), 529 (s).

**MS** (ESI, DMSO):  $m/z$  (%) = 391 (60) [M + 2 H - Na]<sup>+</sup>, 407 (100) [M + 2 H + K - 2 Na]<sup>+</sup>.

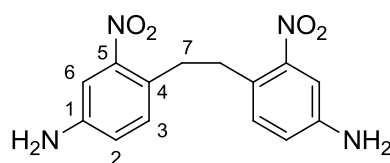
## 4.7. Synthese des auf dpa basierenden Anionenrezeptors

### 4.7.1. Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitroanilin)

Es wurden 5.016 g (23.60 mmol) 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)dianilin (**119**) in 40 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt und tropfenweise mit 30 mL einer Lösung von 4.025 g (47.35 mmol) Natriumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde 6 h bei 60 °C gerührt, dann auf Eiswasser gegeben und mit 32 %-iger Ammoniaklösung neutralisiert. Der sich bildende Niederschlag wurde i. Vak. abfiltriert, mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1) digeriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 4.211 g (13.93 mmol, 59 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 247 - 249 °C (Lit.:<sup>[157]</sup> 247 - 249 °C)



**170**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 7.06 (d,  $^4J_{6,2} = 2.0$  Hz, 2H, 6-*H*), 6.99 (d,  $^3J_{3,2} = 8.3$  Hz, 2H, 3-*H*), 6.78 (dd,  $^3J_{2,3} = 8.3$  Hz,  $^4J_{2,6} = 2.1$  Hz, 2H, 2-*H*), 5.58 (s, 4H, 1-NH<sub>2</sub>), 2.86 (s, 4H, 7-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 149.90 (C<sub>q</sub>, C-5), 148.58 (C<sub>q</sub>, C-1), 132.85 (d, C-3), 121.85 (C<sub>q</sub>, C-4), 119.21 (d, C-2), 108.48 (d, C-6), 33.25 (t, C-7).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 302 (16) [M]<sup>+</sup>, 151 (100).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 303 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3444 (m), 3363 (s), 3234 (w), 3061 (w), 2947 (w), 2877 (w), 1622 (s), 1513 (vs), 1495 (vs), 1324 (vs), 1272 (s), 1263 (s), 829 (s), 818 (s).

**MS** (HR): (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>); gef.: 302.10147, ber.: 302.10150.

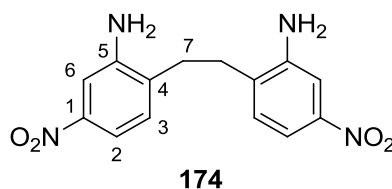
**EA** gef.(ber.) %: C: 55.88 (55.63), H: 4.51 (4.67), N: 18.18 (18.53).

**4.7.2. Synthese von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitroanilin)**

Es wurden 500 mg (2.36 mmol) 2,2'-(Ethan-1,2-diyl)dianilin (**173**) in 30 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 60 °C tropfenweise eine Lösung von 440 mg (5.18 mmol) Natriumnitrat in 10 mL konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Anschließend wurde die Mischung über 6 h bei 60 °C gerührt, dann auf Eiswasser gegeben und mit 32 %-iger Ammoniaklösung neutralisiert. Der sich bildende Feststoff wurde i. Vak. abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 638 mg (2.11 mmol, 89 %). (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 253 -257 °C (Lit.:<sup>[158]</sup> 254 °C)



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 7.49 (d,  $^4J_{2,6} = 2.4$  Hz, 2H, 2H), 7.32 (dd,  $^3J_{6,5} = 8.2$  Hz,  $^4J_{6,2} = 2.4$  Hz, 2H, 6-H), 7.19 (d,  $^3J_{5,6} = 8.1$  Hz, 2H, 5-H), 5.67 (s, 4H, 3-NH<sub>2</sub>), 2.80 (s, 4H, 7-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 147.99 (C<sub>q</sub>, C-4), 147.21 (C<sub>q</sub>, C-1), 132.58 (C<sub>q</sub>, C-3), 130.14 (d, C-5), 110.67 (d, C-6), 108.10 (d, C-2), 29.11 (t, C-7).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 302 (22) [M]<sup>+</sup>, 151 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 303 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3478 (s), 3386 (s), 3233 (w), 3081 (w), 2942 (w), 1628 (s), 1502 (vs), 1464 (s), 1438 (s), 1335 (vs), 1296 (s), 1274 (s), 1100 (s), 871 (s), 819 (s), 737 (vs).

**MS** (HR): (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>); gef.: 302.10147, ber.: 302.10150.

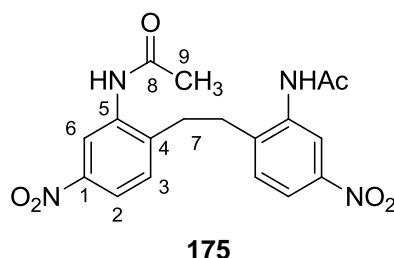
**EA** gef.(ber.) %: C: 55.55 (55.63), H: 4.72 (4.67), N: 18.38 (18.53).

#### 4.7.3. Synthese von *N,N'*-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitro-6,1-phenylen)-diacetamid

Es wurden 4.231 g (14.00 mmol) 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitroanilin) (**174**) in 200 mL Essigsäureanhydrid und 800 mL Eisessig suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde i. Vak. abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert.

Ausbeute: 5.309 g (13.75 mmol, 98 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 331 – 333 °C (Lit.: k. A.)



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 9.62 (s, 2H, 5-NH), 8.44 (d,  $^4J_{6,2} = 2.2$  Hz, 2H, 6-*H*), 7.96 (dd,  $^3J_{2,3} = 8.5$  Hz,  $^3J_{2,6} = 2.5$  Hz, 2H, 2-*H*), 7.49 (d,  $^3J_{3,2} = 8.5$  Hz, 2H, 3-*H*), 3.00 (s, 4H, 7-*H*), 2.12 (s, 6H, 9-*H*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 169.70 (C<sub>q</sub>, C-8), 146.32 (C<sub>q</sub>, C-1), 142.01 (C<sub>q</sub>, C-4), 137.50 (C<sub>q</sub>, C-5), 131.13 (d, C-3), 119.77 (d, C-2), 96.28 (d, C-6), 30.74 (t, C-7), 23.90 (q, C-9).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 386 (11) [M]<sup>+</sup>, 151 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 387 (19) [M + H]<sup>+</sup>, 151 (100).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3254 (s), 3090 (w), 1667 (s), 1598 (w), 1516 (vs), 1466 (m), 1422 (m), 1372 (m), 1340 (vs), 1320 (vs), 1271 (vs), 703 (s).

**MS** (HR): (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>); gef.: 386.12260, ber.: 386.12262.

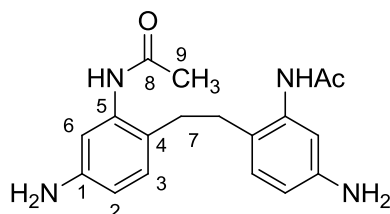
**EA** gef.(ber.) %: C: 56.23 (55.96), H: 4.69 (4.70), N: 14.55 (14.50).

#### 4.7.4. Synthese von *N,N'*-(Ethan-1,2-diylbis(3-amino-6,1-phenylen))-diacetamid

Es wurde 166 mg (430  $\mu\text{mol}$ ) *N,N'*-(Ethan-1,2-diylbis(3-nitro-6,1-phenylen))-diacetamid (**175**) mit 77 mg Palladium auf Aktivkohle (5 %) in 15 mL Dimethylformamid suspendiert und elementarer Wasserstoff unter Rühren bei Raumtemperatur durch die Lösung geleitet. Nach 4 h war kein Edukt mehr dünnschichtchromatographisch nachweisbar und die Mischung wurde über Celite<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel aus dem Filtrat i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 140 mg (430  $\mu\text{mol}$ , 100 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 267 – 270 °C (Lit.: k. A.)



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 8.96 (s, 2H, 5-NH), 6.80 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>3,2</sub> = 8.1 Hz, 2H, 3-H), 6.63 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>6,2</sub> = 1.5 Hz, 2H, 6-H), 6.33 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>2,3</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 1.9 Hz, 2H, 2-H), 4.85 (s, 4H, 1-NH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 4H, 7-H), 2.01 (s, 6H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 169.70 (C<sub>q</sub>, C-8), 146.32 (d, C-3), 136.41 (C<sub>q</sub>, C-5), 130.07 (C<sub>q</sub>, C-4), 123.66 (C<sub>q</sub>, C-1), 111.95 (d, C-2, C-6), 31.86 (t, C-7), 23.70 (q, C-9).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 326 (15) [M]<sup>+</sup>, 163 (100), 121 (39).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 327 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 163 (18).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3441 (m), 3354 (m), 3275 (s), 2947 (w), 3008 (w), 1646 (vs), 1583 (s), 1532 (s), 1488 (s), 1447 (s), 1312 (s), 1311 (m), 1270 (vs), 1154 (s), 844 (s), 704 (s), 614 (vs), 558 (vs), 477 (vs).

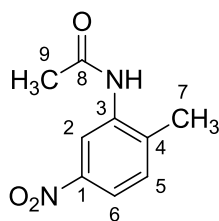
**MS** (HR): (C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>); gef.: 326.17441, ber.: 326.17429.

#### 4.7.5. Synthese von *N*-(2-Methyl-5-nitrophenyl)acetamid

Es wurden 1.0 g (6.5 mmol) 2-Amino-4-nitrotoluol (**178**) in 50 mL Essigsäureanhydrid bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 h war gaschromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und so 680 mg eines farblosen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 680 mg (3.50 mmol, 53 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 153 -154 °C (Lit.:<sup>[159]</sup> 150 -151 °C)



**179**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 9.54 (s, 1H, 3-NH), 8.49 (d,  $^4J_{2,6} = 2.16$  Hz, 2H, 2-H), 7.92 (dd,  $^3J_{6,5} = 8.5$  Hz,  $^4J_{6,2} = 2.5$  Hz, 1H, 6-H), 7.49 (d,  $^3J_{5,6} = 8.4$  Hz, 1H, 5-H), 2.35 (s, 3H, 7-H), 2.14 (s, 3H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 169.40 (C<sub>q</sub>, C-8), 146.15 (C<sub>q</sub>, C-3), 139.02 (C<sub>q</sub>, C-4), 137.90 (C<sub>q</sub>, C-1), 131.79 (d, C-6), 119.48 (d, C-5), 118.61 (d, C-2), 23.97 (q, C-9), 18.60 (q, C-7).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 194 (31) [M]<sup>+</sup>, 152 (100).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 195 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3290 (s), 3101 (w), 1666 (vs), 1601 (w), 1524 (vs), 1479 (m), 1455 (m), 1417 (m), 1343 (vs), 1314 (s), 1275 (s), 1088 (m), 893 (m), 826 (s), 740 (vs), 636 (m), 603 (m).

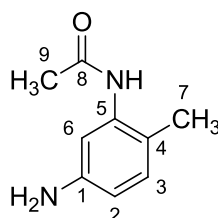
**EA** gef.(ber.) %: C: 55.92 (55.67), H: 5.12 (5.19), N: 14.21 (14.43).

#### 4.7.6. Synthese von *N*-(5-Amino-2-methylphenyl)acetamid

Es wurden 300 mg (1.54 mmol) *N*-(5-nitro-2-methylphenyl)acetamid (**179**) und 200 mg Palladium (5%) auf Aktivkohle in 50 mL Ethanol suspendiert und anschließend unter Rühren elementarer Wasserstoff mit einer Kanüle durch die Reaktionsmischung geleitet. Sobald kein Edukt mehr per GC/MS Analyse nachgewiesen werden konnte, wurde die Suspension i. Vak. über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel aus dem Filtrat wurde i. Vak. entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 190 mg (1.12 mmol, 75 %) (Lit.:<sup>[160]</sup> 93%)

Schmelzpunkt: 137 - 140 °C (Lit.:<sup>[161]</sup> 140 °C)



**180**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 8.97 (s, 1H, 5-NH), 6.80 (d, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 8.1 Hz, 1H, 3-H), 6.68 (d, <sup>4</sup>J<sub>6,2</sub> = 1.9 Hz, 1H, 6-H), 6.29 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 2.2 Hz, 1H, 2-H), 4.82 (s, 2H, 1-NH<sub>2</sub>), 2.01 (br.s, 6H, 7-H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ (ppm) = 167.77 (C<sub>q</sub>, C-8), 146.60 (C<sub>q</sub>, C-5), 136.69 (C<sub>q</sub>, C-4), 130.22 (d, C-3), 118.16 (C<sub>q</sub>, C-1), 111.11 (d, C-2), 110.85 (d, C-6), 23.31 (q, C-9), 16.91 (q, C-7).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3332 (m), 3268 (s), 2961 (m), 2917 (m), 2855 (w), 1662 (s), 1611 (m), 1581 (m), 1525 (vs), 1488 (s), 1457 (m), 1417 (m), 1370 (s), 1343 (s), 1312 (s), 1267 (s), 825 (s), 687 (s), 604 (s), 554 (s).

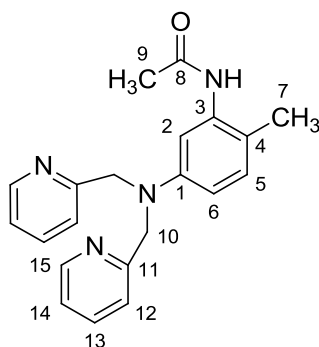
**EA** gef.(ber.) %: C: 65.83 (66.02), H: 7.27 (7.37), N: 16.86 (17.07).

#### 4.7.7. Synthese von *N*-(5-(Bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)-2-methylphenyl)-acetamid

Es wurden 190 mg (1.25 mmol) *N*-(5-Amino-2-methylphenyl)acetamid (**180**), 492 mg (2.96 mmol) Kaliumiodid und 984 mg (6.00 mmol) Picolychlorid-hydrochlorid (**171**) in 47.5 mL 1 M Natronlauge suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 225 mg (736  $\mu$ mol, 59 %) (Lit.: k. A.)

Schmelzpunkt: 164 -166 °C (Lit.: k. A.)



**181**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 9.06 (s, 1H, 3-NH), 8.54 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>15,14</sub> = 4.1 Hz, 2H, 15-H), 7.72 (m<sub>c</sub>, 2H, 13-H), 7.31 - 7.22 (m, 4H, 12-H, 14-H), 6.87 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8.5 Hz, 1H, 5-H), 6.74 (s, 1H, 2-H), 6.37 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 6.5 Hz, 1H, 6-H), 4.75 (s, 4H, 10-H), 1.99 (s, 3H, 7-H), 1.95 (s, 3H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 168.31 (C<sub>q</sub>, C-9), 159.46 (C<sub>q</sub>, C-11), 149.69 (d, C-15), 146.77 (C<sub>q</sub>, C-1), 137.26 (d, C-13), 130.96 (d, C-5), 122.56 (d, C-14), 121.50 (d, C-12), 120.07 (C<sub>q</sub>, C-4), 109.95 (d, C-6), 109.67 (d, C-2), 57.27 (t, C-10), 23.69 (q, C-9), 17.27 (q, C-7).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 346 (4) [M]<sup>+</sup>, 254 (100).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 347 (100) [M + H]<sup>+</sup>.



---

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3253 (w), 1652 (s), 1622 (m), 1590 (w), 1568 (m), 1532 (s), 1505 (m), 1396 (m), 1356 (m), 801 (s), 758 (vs), 610 (m), 550 (m).

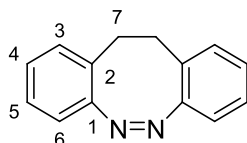
**EA gef.(ber.) %:** C: 71,84 (72.81), H: 6.32 (6.40), N: 15.85 (16.17).

#### 4.7.8. Synthese von Diazocin

Es wurden 2.000 g (3.673 mmol) 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**118**) in 75 mL siedendem Ethanol gelöst und eine erhitzte Suspension aus 3.5 g (11 mmol) Bariumhydroxidooctahydrat in 40 mL Wasser zugegeben. Die Mischung wurde portionsweise mit 8.0 g (12 mmol) Zink versetzt und 2.5 h im Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung heiß filtriert und das Filtrat nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 3.0 g (14 mmol) frisch gefälltem Quecksilberoxid versetzt und über 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde dann über Celite® filtriert, das Barium durch Zugabe von Trockeneis zum Filtrat gefällt und die Mischung nach Zugabe von 1.0 g Aktivkohle kurz im Rückfluss erhitzt und erneut über Celite® filtriert. Das Filtrat wurde langsam abkühlen gelassen, währenddessen das Produkt in Form feiner gelblicher Nadeln zu kristallisieren begann. Das Ethanol wurde i. Vak. entfernt und der Feststoff i. Vak. vom Wasser abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 593 mg (2.85 mmol, 78 %) (Lit.<sup>[162]</sup>: 33 %)

Schmelzpunkt: 109 - 112 °C (Lit.<sup>[162]</sup>: 112-113 °C)



**45**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 7.16 (m<sub>c</sub>, 2H, 4-*H*), 7.09 - 7.01 (m, 4H, 3-*H*, 5-*H*), 6.63 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>6,4</sub> = 1.0 Hz, 2H, 6-*H*), 2.82 (m<sub>c</sub>, 4H, 7-*H*<sub>a</sub>, 7-*H*<sub>b</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 155.61 (C<sub>q</sub>, C-2), 130.24 (d, C-5), 128.40 (C<sub>q</sub>, C-1), 127.54 (d, C-3), 127.22 (d, C-4), 118.75 (d, C-6), 31.86 (t, C-7), 31.35 (t, C-7).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 208 (44) [M]<sup>+</sup>, 180 (50), 179 (100), 178 (76),.

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 209 (100)  $[M + H]^+$ .

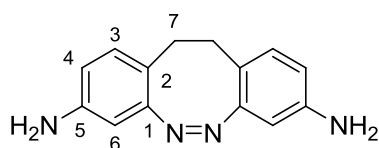
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3055 (w), 2947 (w), 2998 (w), 1592 (w), 1522 (w), 1480 (m), 1438 (m), 1152 (w), 1082 (m), 949 (w), 763 (vs), 746 (vs), 535 (m).

**4.7.9. Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diamin**

Eine Suspension aus 1.059 g (3.503 mmol) 1,2-Bis(2-nitro-4-aminophenyl)ethan (**170**) in einer Mischung aus 140 mL Ethanol und 35 mL einer wässrigen Lösung von 8.8 g (220 mmol) Natriumhydroxid wurde auf 70°C erhitzt und 20 mL einer Lösung aus 6.5 g (36 mmol) Glucose in Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und dann mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde aus dem erhaltenen Rückstand mit Flash-Säulenchromatographie<sup>[151]</sup> isoliert. (Cyclohexan : Essigester 1:1 (v/v)).

Ausbeute: 254 mg (1.07 mmol, 30 %) (Lit.<sup>[147]</sup>: 30 %)

Schmelzpunkt: 193 - 196 °C (Lit.<sup>[147]</sup>: 193 - 196 °C)

**168**

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 6.67 (d,  $^3J_{6,5} = 8.2$  Hz, 2H, 6-*H*), 6.24 (dd,  $^3J_{5,6} = 8.2$  Hz,  $^4J_{5,3} = 2.3$  Hz, 2H, 5-*H*), 5.97 (d,  $^4J_{3,5} = 2.3$  Hz, 2H, 3-*H*), 5.15 (br.s, 4H, 4-*NH*<sub>2</sub>), 2.54 (m<sub>c</sub>, 4H, 7-*H*<sub>a</sub>, 7-*H*<sub>b</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 155.87 (C<sub>q</sub>, C-1), 146.76 (C<sub>q</sub>, C-2), 130.15 (d, C-6), 115.18 (C<sub>q</sub>, C-4), 112.88 (d, C-5), 103.11 (d, C-3), 30.44 (t, C-7).

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 238 (100) [M]<sup>+</sup>, 209 (92), 193 (46).

**MS** (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 239 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

---

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3433 (m), 3344 (m), 3433 (m), 2952 (m), 2850 (m), 1703 (w), 1609 (vs), 1570 (m), 1497 (vs), 1455 (s), 1435 (m), 1303 (s), 1272 (s), 1170 (m), 1142 (m), 1094 (m), 1020 (m), 930 (w), 900 (m), 856 (m), 808 (vs).

**UV** (MeCN)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 291 (3.34), 342 (3.02), 406 (2.73) nm

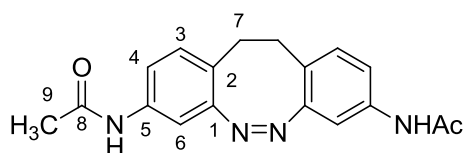
**EA** gef.(ber.) %: C: 70.00 (70.57), H: 6.09 (5.92), N: 22.92 (23.51).

#### 4.7.10. Synthese von (Z)-N,N'-(11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diyl)diacetamid

Es wurden 5.0 mg (20 mmol) (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diamin (**168**) in 25 mL Essigsäureanhydrid gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt als schwach gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7.0 mg (20 mmol, 100 %) (Lit.<sup>[147]</sup>: 100 %)

Schmelzpunkt: 220 - 221 °C (Lit.<sup>[147]</sup>: 220 - 221 °C)



**183**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, MeCN-d<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 8.25 (s, 2H, 5-NH), 7.06 (d,  $^4J_{6,4} = 2.2$  Hz, 2H, 6-H), 7.03 (dd,  $^3J_{4,3} = 8.2$  Hz,  $^4J_{4,6} = 2.2$  Hz, 2H, 4-H), 6.87 (d,  $^3J_{3,4} = 8.2$  Hz, 2H, 3-H), 2.70 (m<sub>c</sub>, 4H, 7-H<sub>a</sub>, 7-H<sub>b</sub>), 2.00 (s, 6H, 9-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, MeCN-d<sub>3</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  (ppm) = 168.36 (C<sub>q</sub>, C-8), 155.27 (C<sub>q</sub>, C-1), 137.45 (d, C-2), 129.94 (d, C-6), 123.17 (C<sub>q</sub>, C-4), 117.44 (d, C-5), 108.59 (d, C-3), 30.29 (t, C-7), 22.96 (q, C-9).

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 322 (50) [M]<sup>+</sup>, 252 (92), 209 (100).

**MS** (CI, Isobutan): m/z (%) = 323 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3253 (m), 3174 (m), 3102 (m), 3048 (m), 2924 (m), 1711 (m), 1680 (m), 1300 (s), 1260 (s), 1020 (s), 980 (m), 957 (m), 899 (m), 883 (m), 814 (s), 763 (m).

**UV** (MeCN)  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 400 (2.80) nm

**EA** gef.(ber.) %: C: 60.13 (60.32), H: 5.91 (6.19), N: 15.28 (15.63).

#### 4.8. Potentiometrische Titration mit dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5

##### 4.8.1. Titration 1

Einwaage für die 5-Lösung: 169,29 mg auf 10 mL Wasser.

**Tab. 32:** Messwerte und modellierte Werte der Potentiometrischen Titration einer Lösung des phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptors 5 mit NaOH.

Messpunkt	Volumen 5-Lösung	Volumen 0,1 M-NaOH-Maßlösung	pH <sub>Exp.</sub>	pH <sub>Mod.</sub>	$\Delta$
1	5,0 mL	0 $\mu$ L	5,004	4,497	0,507
2	5,0 mL	50 $\mu$ L	5,882	6,012	-0,130
3	5,0 mL	100 $\mu$ L	6,193	6,333	-0,140
4	5,0 mL	150 $\mu$ L	6,391	6,531	-0,140
5	5,0 mL	200 $\mu$ L	6,543	6,679	-0,136
6	5,0 mL	250 $\mu$ L	6,668	6,800	-0,132
7	5,0 mL	300 $\mu$ L	6,780	6,906	-0,126
8	5,0 mL	350 $\mu$ L	6,878	7,002	-0,124
9	5,0 mL	400 $\mu$ L	6,972	7,091	-0,119
10	5,0 mL	450 $\mu$ L	7,062	7,177	-0,115
11	5,0 mL	500 $\mu$ L	7,149	7,260	-0,111
12	5,0 mL	550 $\mu$ L	7,230	7,344	-0,114
13	5,0 mL	600 $\mu$ L	7,322	7,429	-0,107
14	5,0 mL	650 $\mu$ L	7,419	7,519	-0,100
15	5,0 mL	700 $\mu$ L	7,524	7,614	-0,090
16	5,0 mL	750 $\mu$ L	7,643	7,720	-0,077
17	5,0 mL	800 $\mu$ L	7,780	7,842	-0,062
18	5,0 mL	850 $\mu$ L	7,949	7,991	-0,042
19	5,0 mL	900 $\mu$ L	8,188	8,190	-0,002
20	5,0 mL	950 $\mu$ L	8,620	8,517	0,103
21	5,0 mL	1000 $\mu$ L	9,858	9,736	0,122
22	5,0 mL	1050 $\mu$ L	10,486	10,747	-0,261
23	5,0 mL	1100 $\mu$ L	10,763	11,033	-0,270
24	5,0 mL	1150 $\mu$ L	10,938	11,202	-0,264
25	5,0 mL	1200 $\mu$ L	11,071	11,322	-0,251

26	5,0 mL	1250 $\mu$ L	11,175	11,414	-0,239
27	5,0 mL	1300 $\mu$ L	11,266	11,489	-0,223
28	5,0 mL	1400 $\mu$ L	11,412	11,606	-0,194
29	5,0 mL	1500 $\mu$ L	11,528	11,695	-0,167
30	5,0 mL	1600 $\mu$ L	11,625	11,767	-0,142
31	5,0 mL	1700 $\mu$ L	11,705	11,827	-0,122
32	5,0 mL	1800 $\mu$ L	11,778	11,878	-0,100
33	5,0 mL	1900 $\mu$ L	11,840	11,922	-0,082
34	5,0 mL	2000 $\mu$ L	11,895	11,961	-0,066
35	5,0 mL	2100 $\mu$ L	11,946	11,996	-0,050
36	5,0 mL	2200 $\mu$ L	11,991	12,027	-0,036

#### 4.8.2. Titration 2

Einwaage für die 5-Lösung: 423,23 mg auf 25 mL Wasser.

**Tab. 33:** Messwerte und modellierte Werte der Potentiometrischen Titration einer Lösung des phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptors **5** mit NaOH.

Messpunkt	Volumen 5-Lösung	Volumen 0,1 M-NaOH-Maßlösung	pH <sub>Exp.</sub>	pH <sub>Mod.</sub>	$\Delta$
1	5,0 mL	0 $\mu$ L	4,010	4,481	-0,471
2	5,0 mL	10 $\mu$ L	4,475	5,278	-0,803
3	5,0 mL	20 $\mu$ L	5,079	5,574	-0,495
4	5,0 mL	30 $\mu$ L	5,411	5,752	-0,341
5	5,0 mL	40 $\mu$ L	5,617	5,879	-0,262
6	5,0 mL	50 $\mu$ L	5,760	5,980	-0,220
7	5,0 mL	75 $\mu$ L	6,007	6,164	-0,157
8	5,0 mL	100 $\mu$ L	6,174	6,298	-0,124
9	5,0 mL	150 $\mu$ L	6,409	6,494	-0,085
10	5,0 mL	200 $\mu$ L	6,578	6,639	-0,061
11	5,0 mL	250 $\mu$ L	6,716	6,757	-0,041
12	5,0 mL	300 $\mu$ L	6,831	6,860	-0,029
13	5,0 mL	350 $\mu$ L	6,936	6,951	-0,015
14	5,0 mL	400 $\mu$ L	7,037	7,036	0,001
15	5,0 mL	450 $\mu$ L	7,125	7,116	0,009



---

16	5,0 mL	500 µL	7,220	7,193	0,027
17	5,0 mL	550 µL	7,305	7,269	0,036
18	5,0 mL	600 µL	7,401	7,344	0,057
19	5,0 mL	650 µL	7,500	7,421	0,079
20	5,0 mL	700 µL	7,604	7,501	0,103
21	5,0 mL	750 µL	7,724	7,585	0,139
22	5,0 mL	800 µL	7,852	7,676	0,176
23	5,0 mL	850 µL	7,953	7,778	0,175
24	5,0 mL	875 µL	8,005	7,834	0,171
25	5,0 mL	900 µL	8,061	7,895	0,166
26	5,0 mL	910 µL	8,084	7,921	0,163
27	5,0 mL	920 µL	8,118	7,948	0,170
28	5,0 mL	930 µL	8,138	7,977	0,161
29	5,0 mL	940 µL	8,168	8,007	0,161
30	5,0 mL	950 µL	8,196	8,038	0,158
31	5,0 mL	960 µL	8,222	8,072	0,150
32	5,0 mL	970 µL	8,251	8,107	0,144
33	5,0 mL	980 µL	8,293	8,145	0,148
34	5,0 mL	990 µL	8,339	8,186	0,153
35	5,0 mL	1000 µL	8,386	8,230	0,156
36	5,0 mL	1010 µL	8,434	8,279	0,155
37	5,0 mL	1020 µL	8,487	8,332	0,155
38	5,0 mL	1030 µL	8,553	8,392	0,161
39	5,0 mL	1040 µL	8,626	8,461	0,165
40	5,0 mL	1050 µL	8,717	8,540	0,177
41	5,0 mL	1060 µL	8,821	8,636	0,185
42	5,0 mL	1070 µL	8,959	8,756	0,203
43	5,0 mL	1080 µL	9,150	8,917	0,233
44	5,0 mL	1090 µL	9,383	9,158	0,225
45	5,0 mL	1100 µL	9,636	9,568	0,068
46	5,0 mL	1110 µL	9,876	10,029	-0,153
47	5,0 mL	1120 µL	10,063	10,306	-0,243
48	5,0 mL	1130 µL	10,199	10,481	-0,282
49	5,0 mL	1140 µL	10,300	10,607	-0,307
50	5,0 mL	1150 µL	10,373	10,705	-0,332
51	5,0 mL	1160 µL	10,454	10,784	-0,330

---

52	5,0 mL	1170 $\mu$ L	10,579	10,852	-0,273
53	5,0 mL	1180 $\mu$ L	10,634	10,910	-0,276
54	5,0 mL	1190 $\mu$ L	10,681	10,961	-0,280
55	5,0 mL	1200 $\mu$ L	10,724	11,006	-0,282
56	5,0 mL	1300 $\mu$ L	11,401	11,303	0,098
57	5,0 mL	1500 $\mu$ L	11,657	11,591	0,066
58	5,0 mL	1750 $\mu$ L	11,657	11,785	-0,128
59	5,0 mL	2000 $\mu$ L	11,835	11,910	-0,075
60	5,0 mL	2200 $\mu$ L	11,947	11,985	-0,038

---

## 4.9. <sup>31</sup>P-NMR-Messreihen mit dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5

### 4.9.1. Messreihe mit Monophosphat (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

**Tab. 34:** Konzentrationen der Stammlösungen für die <sup>31</sup>P-NMR-Messreihe mit K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5.

K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Rezeptor (5)	HEPES
50 mM	50 mM	1,0 M HEPES, 0,5 M NaOH

**Tab. 35:** Zusammensetzung der Proben der <sup>31</sup>P-NMR-Messreihe mit K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5.

Probe	Äquivalente	Volumen Stammlösung [μL]			D <sub>2</sub> O [μL]	H <sub>2</sub> O [μL]
	5	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	HEPES		
1	0,0	100	0	100	50	750
2	0,1	100	10	100	50	740
3	0,2	100	20	100	50	730
4	0,3	100	30	100	50	720
5	0,4	100	40	100	50	710
6	0,5	100	50	100	50	700
7	0,6	100	60	100	50	690
8	0,7	100	70	100	50	680
9	0,8	100	80	100	50	670
10	0,9	100	90	100	50	660
11	1,0	100	100	100	50	650
12	1,1	100	110	100	50	640
13	1,2	100	120	100	50	630
14	1,3	100	130	100	50	620
15	1,4	100	140	100	50	610
16	1,5	100	150	100	50	600
17	1,6	100	160	100	50	590
18	1,7	100	170	100	50	580
19	1,8	100	180	100	50	570
20	1,9	100	190	100	50	560
21	2,0	100	200	100	50	550

#### 4.9.2. Messreihe mit Pyrophosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )

**Tab. 36:** Konzentrationen der Stammlösungen für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messreihe mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Rezeptor (5)	HEPES
50 mM	50 mM	1,0 M HEPES, 0,5 M NaOH

**Tab. 37:** Zusammensetzung der Proben der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messreihe mit  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5.

Probe	Äquivalente	Volumen Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]			$\text{D}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]
	5	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	5	HEPES		
1	0,0	100	0	100	50	750
2	0,1	100	10	100	50	740
3	0,2	100	20	100	50	730
4	0,3	100	30	100	50	720
5	0,4	100	40	100	50	710
6	0,5	100	50	100	50	700
7	0,6	100	60	100	50	690
8	0,7	100	70	100	50	680
9	0,8	100	80	100	50	670
10	0,9	100	90	100	50	660
11	1,0	100	100	100	50	650
12	1,1	100	110	100	50	640
13	1,2	100	120	100	50	630
14	1,3	100	130	100	50	620
15	1,4	100	140	100	50	610
16	1,5	100	150	100	50	600
17	1,6	100	160	100	50	590
18	1,7	100	170	100	50	580
19	1,8	100	180	100	50	570
20	1,9	100	190	100	50	560
21	2,0	100	200	100	50	550

#### 4.10. <sup>51</sup>V-NMR-Messreihen mit dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5

##### 4.10.1. Messreihe mit 0,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> in einem DMSO-Wasser-Gemisch (3:1)

**Tab. 38:** Konzentrationen der Stammlösungen für die <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5.

Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Rezeptor (5)
50 mM	20 mM

**Tab. 39:** Zusammensetzung der Proben der <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5 in Wasser/DMSO (1:3).

Probe	Äquivalente	Volumen Stamml. [ $\mu$ L]		D <sub>2</sub> O [ $\mu$ L]	H <sub>2</sub> O [ $\mu$ L]	DMSO [ $\mu$ L]
	5	Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	5			
1	0,0	15	0	75	285	1125
2	0,2	15	8	75	278	1125
3	0,5	15	19	75	266	1125
4	0,7	15	26	75	259	1125
5	1,0	15	38	75	248	1125
6	1,2	15	45	75	240	1125
7	1,5	15	56	75	229	1125
8	1,7	15	64	75	221	1125
9	2,0	15	75	75	210	1125

##### 4.10.2. Messreihe mit 0,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> in HES-Pufferlösung

**Tab. 40:** Konzentrationen der Stammlösungen für die <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit 0,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5 in HES-Pufferlösung.

Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Rezeptor (5)	HES-Puffer
50 mM	20 mM	1,0 M HES, 0,5 M NaOH

**Tab. 41:** Zusammensetzung der Proben der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe mit  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5** in HES-Pufferlösung.

Probe	Äquivalente	Volumen Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]			$\text{D}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]
	5	$\text{Na}_3\text{VO}_4$	5	HES		
1	0,5	10	0	100	50	830
2	1,0	10	10	100	50	820
3	1,5	10	20	100	50	810
4	2,0	10	30	100	50	800
5	2,5	10	40	100	50	790

#### 4.10.3. Messreihe mit 2,0 mM $\text{Na}_3\text{VO}_4$ in HES-Pufferlösung

**Tab. 42:** Konzentrationen der Stammlösungen für die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe mit  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5** in HES-Pufferlösung.

$\text{Na}_3\text{VO}_4$	Rezeptor (5)	HES
50 mM	50 mM	1,0 M HES, 0,5 M NaOH

**Tab. 43:** Zusammensetzung der Proben der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe mit  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5** in HES-Pufferlösung.

Probe	Äquivalente	Volumen Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]			$\text{D}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]	$\text{H}_2\text{O}$ [ $\mu\text{L}$ ]
	5	$\text{Na}_3\text{VO}_4$	5	HES		
1	0,0	40	0	100	50	810
2	0,1	40	4	100	50	806
3	0,2	40	8	100	50	802
4	0,3	40	12	100	50	798
5	0,4	40	16	100	50	794
6	0,5	40	20	100	50	790
7	0,6	40	24	100	50	786
8	0,7	40	28	100	50	782
9	0,8	40	32	100	50	778
10	0,9	40	36	100	50	774

---

11	1,0	40	40	100	50	770
12	1,1	40	44	100	50	766
13	1,2	40	48	100	50	762
14	1,3	40	52	100	50	758
15	1,4	40	56	100	50	754
16	1,5	40	60	100	50	750
17	1,6	40	64	100	50	746
18	1,7	40	68	100	50	742
19	1,8	40	72	100	50	738
20	1,9	40	76	100	50	734
21	2,0	40	80	100	50	730
22	2,1	40	84	100	50	726
23	2,2	40	88	100	50	722
24	2,3	40	92	100	50	718
25	2,4	40	96	100	50	714
26	2,5	40	100	100	50	710
27	2,6	40	104	100	50	706
28	2,7	40	108	100	50	702
29	2,8	40	112	100	50	698
30	2,9	40	116	100	50	694
31	3,0	40	120	100	50	690
32	3,1	40	124	100	50	686
33	3,2	40	128	100	50	682
34	3,3	40	132	100	50	678
35	3,4	40	136	100	50	674
36	3,5	40	140	100	50	670
37	3,6	40	144	100	50	666
38	3,7	40	148	100	50	662
39	3,8	40	152	100	50	658
40	3,9	40	156	100	50	654
41	4,0	40	160	100	50	650
42	4,1	40	164	100	50	646
43	4,2	40	168	100	50	642
44	4,3	40	172	100	50	638
45	4,4	40	176	100	50	634
46	4,5	40	180	100	50	630

47	4,6	40	184	100	50	626
48	4,7	40	188	100	50	622
49	4,8	40	192	100	50	618
50	4,9	40	196	100	50	614
51	5,0	40	200	100	50	610

#### 4.10.4. Messreihe mit 0,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> in CAPS-Pufferlösung

**Tab. 44:** Konzentrationen der Stammlösungen für die <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5** in CAPS-Pufferlösung.

Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> (in D <sub>2</sub> O)	Rezeptor ( <b>5</b> ) (in D <sub>2</sub> O)	CAPS (in D <sub>2</sub> O)
50 mM	5 mM	1,0 M HES, 0,5 M NaOH

**Tab. 45:** Zusammensetzung der Proben der <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5** in CAPS-Pufferlösung.

Probe	Äquivalente	Volumen Stammlösung [μL]		
	<b>5</b>	Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	<b>5</b>	CAPS
1	0,0	50	0	4950
2	0,1	50	50	4900
3	0,2	50	100	4850
4	0,3	50	150	4800
5	0,4	50	200	4750
6	0,5	50	250	4700
7	0,6	50	300	4650
8	0,7	50	350	4600
9	0,8	50	400	4550
10	0,9	50	450	4500
11	1,0	50	500	4450
12	1,1	50	550	4400
13	1,2	50	600	4350
14	1,3	50	650	4300
15	1,4	50	700	4250
16	1,5	50	750	4200



---

17	1,6	50	800	4150
18	1,7	50	850	4100
19	1,8	50	900	4050
20	1,9	50	950	4000
21	2,0	50	1000	3950
22	2,1	50	1050	3900
23	2,2	50	1100	3850
24	2,3	50	1150	3800
25	2,4	50	1200	3750
26	2,5	50	1250	3700
27	2,6	50	1300	3650
28	2,7	50	1350	3600
29	2,8	50	1400	3550
30	2,9	50	1450	3500
31	3,0	50	1500	3450
32	3,1	50	1550	3400
33	3,2	50	1600	3350
34	3,3	50	1650	3300
35	3,4	50	1700	3250
36	3,5	50	1750	3200
37	3,6	50	1800	3150
38	3,7	50	1850	3100
39	3,8	50	1900	3050
40	3,9	50	1950	3000
41	4,0	50	2000	2950
42	4,1	50	2050	2900
43	4,2	50	2100	2850
44	4,3	50	2150	2800
45	4,4	50	2200	2750
46	4,5	50	2250	2700
47	4,6	50	2300	2650
48	4,7	50	2350	2600
49	4,8	40	2400	2550
50	4,9	50	2450	2500
51	5,0	50	2500	2450

---

#### 4.10.5. Messreihe mit 3,0 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> in CAPS-Pufferlösung

**Tab. 46:** Konzentrationen der Stammlösungen für die <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5**.

Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Rezeptor ( <b>5</b> )	CAPS
50 mM	50 mM	0,4 M CAPS, 0,2 M NaOH

**Tab. 47:** Zusammensetzung der Proben der <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5**.

Probe	Äquivalente	Volumen Stammlösung [μL]			D <sub>2</sub> O [μL]	H <sub>2</sub> O [μL]
	<b>5</b>	Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	<b>5</b>	CAPS		
1	0,0	60	0	250	50	640
2	0,1	60	6	250	50	634
3	0,2	60	12	250	50	628
4	0,3	60	18	250	50	622
5	0,4	60	24	250	50	616
6	0,5	60	30	250	50	610
7	0,6	60	36	250	50	604
8	0,7	60	42	250	50	598
9	0,8	60	48	250	50	592
10	0,9	60	54	250	50	586
11	1,0	60	60	250	50	580
12	1,1	60	66	250	50	574
13	1,2	60	72	250	50	568
14	1,3	60	78	250	50	562
15	1,4	60	84	250	50	556
16	1,5	60	90	250	50	550
17	1,6	60	96	250	50	544
18	1,7	60	102	250	50	538
19	1,8	60	108	250	50	532
20	1,9	60	114	250	50	526
21	2,0	60	120	250	50	520

#### 4.10.6. Messreihe mit 0,5 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> in HEPES-Pufferlösung

**Tab. 48:** Konzentrationen der Stammlösungen für die <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phenoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5.

Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Rezeptor (5)	HEPES
50 mM	50 mM	1,0 M HEPES, 0,5 M NaOH

**Tab. 49:** Zusammensetzung der Proben der <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor 5.

Probe	Äquivalente	Volumen Stammlösung [μL]			D <sub>2</sub> O [μL]	H <sub>2</sub> O [μL]
	5	Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	5	HEPES		
1	0,0	10	0	100	50	840
2	0,1	10	10	100	50	830
3	0,2	10	20	100	50	820
4	0,3	10	30	100	50	810
5	0,4	10	40	100	50	800
6	0,5	10	50	100	50	790
7	0,6	10	60	100	50	780
8	0,7	10	70	100	50	770
9	0,8	10	80	100	50	760
10	0,9	10	90	100	50	750
11	1,0	10	100	100	50	740
12	1,1	10	110	100	50	730
13	1,2	10	120	100	50	720
14	1,3	10	130	100	50	710
15	1,4	10	140	100	50	700
16	1,5	10	150	100	50	690
17	1,6	10	160	100	50	680
18	1,7	10	170	100	50	670
19	1,8	10	180	100	50	660
20	1,9	10	190	100	50	650
21	2,0	10	200	100	50	640
22	2,1	10	210	100	50	630
23	2,2	10	220	100	50	620

---

24	2,3	10	230	100	50	610
25	2,4	10	240	100	50	600
26	2,5	10	250	100	50	590
27	2,6	10	260	100	50	580
28	2,7	10	270	100	50	570
29	2,8	10	280	100	50	560
30	2,9	10	290	100	50	550
31	3,0	10	300	100	50	540
32	3,1	10	310	100	50	530
33	3,2	10	320	100	50	520
34	3,3	10	330	100	50	510
35	3,4	10	340	100	50	500
36	3,5	10	350	100	50	490
37	3,6	10	360	100	50	480
38	3,7	10	370	100	50	470
39	3,8	10	380	100	50	460
40	3,9	10	390	100	50	450
41	4,0	10	400	100	50	440
42	4,1	10	410	100	50	430
43	4,2	10	420	100	50	420
44	4,3	10	430	100	50	410
45	4,4	10	440	100	50	400
46	4,5	10	450	100	50	390
47	4,6	10	460	100	50	380
48	4,7	10	470	100	50	370
49	4,8	10	480	100	50	360
50	4,9	10	490	100	50	350
51	5,0	10	500	100	50	340

---

#### 4.10.7. Messreihe mit 3,0 mM Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> in HEPES-Pufferlösung

**Tab. 50:** Konzentrationen der Stammlösungen für die <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5**.

Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Rezeptor ( <b>5</b> )	HEPES
50 mM	50 mM	1,0 M HEPES, 0,5 M NaOH

**Tab. 51:** Zusammensetzung der Proben der <sup>51</sup>V-NMR-Messreihe mit Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und dem phoxoverbrückten, dinuklearen Rezeptor **5**.

Probe	Äquivalente	Volumen Stammlösung [μL]			D <sub>2</sub> O [μL]	H <sub>2</sub> O [μL]
	<b>5</b>	Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	<b>5</b>	HEPES		
1	0,0	60	0	100	50	790
2	0,1	60	6	100	50	784
3	0,2	60	12	100	50	778
4	0,3	60	18	100	50	772
5	0,4	60	24	100	50	766
6	0,5	60	30	100	50	760
7	0,6	60	36	100	50	754
8	0,7	60	42	100	50	748
9	0,8	60	48	100	50	742
10	0,9	60	54	100	50	736
11	1,0	60	60	100	50	730
12	1,1	60	66	100	50	724
13	1,2	60	72	100	50	718
14	1,3	60	78	100	50	712
15	1,4	60	84	100	50	706
16	1,5	60	90	100	50	700
17	1,6	60	96	100	50	694
18	1,7	60	102	100	50	688
19	1,8	60	108	100	50	682
20	1,9	60	114	100	50	676
21	2,0	60	120	100	50	670

## 4.11. $^{51}\text{V}$ -NMR-Messungen mit Zinkbenzylcyclen (6) und Natriumvanadat

### 4.11.1. Messreihe in HEPES-Pufferlösung

**Tab. 52:** Zusammensetzung der Proben in der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (6) und  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  in HEPES-Pufferlösung.

Messung	Äquivalente	$[\text{Na}_3\text{VO}_4]_{\text{total}}$	$[\text{ZnBnCyc}]_{\text{total}}$	$[\text{HEPES}]_{\text{total}}$	$[\text{NaOH}]_{\text{total}}$
	ZnBnCyc (6)	[mM]	[mM]	[mM]	[mM]
1	0,1	1,5	0,15	100	50
2	0,2	1,5	0,30	100	50
3	0,3	1,5	0,45	100	50
4	0,4	1,5	0,60	100	50
5	0,5	1,5	0,75	100	50
6	0,6	1,5	0,90	100	50
7	0,7	1,5	1,05	100	50
8	0,8	1,5	1,20	100	50
9	0,9	1,5	1,35	100	50
10	1,0	1,5	1,50	100	50
11	1,1	1,5	1,65	100	50
12	1,2	1,5	1,80	100	50
13	1,3	1,5	1,95	100	50
14	1,4	1,5	2,10	100	50
15	1,5	1,5	2,25	100	50
16	1,6	1,5	2,40	100	50
17	1,7	1,5	2,55	100	50
18	1,8	1,5	2,70	100	50
19	1,9	1,5	2,85	100	50
20	2,0	1,5	3,00	100	50
21	2,2	1,5	3,30	100	50
22	2,4	1,5	3,60	100	50
23	2,6	1,5	3,90	100	50
24	2,8	1,5	4,20	100	50
25	3,0	1,5	4,50	100	50
26	3,5	1,5	5,25	100	50
27	4,0	1,5	6,00	100	50
28	4,5	1,5	6,75	100	50
29	5,0	1,5	7,50	100	50

**Tab. 53:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Proben in der Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) in 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in HEPES-Pufferlösung.

Messung	Integralanteil [%]								
	$V_1$			$V_2$			$V_4$		
	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$
1	53,43	49,40	-4,04	20,60	23,40	2,81	25,97	26,29	0,32
2	51,84	50,59	-1,25	23,33	24,77	1,44	24,83	23,92	-0,91
3	51,76	51,30	-0,46	25,26	25,83	0,57	22,98	22,33	-0,65
4	53,56	51,68	-1,88	25,83	26,69	0,86	20,60	21,23	0,63
5	52,18	51,84	-0,34	26,04	27,44	1,40	21,78	20,43	-1,35
6	52,08	51,87	-0,21	28,10	28,14	0,04	19,82	19,79	-0,03
7	52,04	51,83	-0,21	28,70	28,83	0,12	19,26	19,20	-0,05
8	51,71	51,76	0,04	28,82	29,52	0,70	19,47	18,62	-0,85
9	55,64	51,68	-3,96	32,39	30,23	-2,15	11,98	18,02	6,04
10	52,23	51,61	-0,63	32,08	30,95	-1,13	15,68	17,39	1,71
11	51,19	51,54	0,35	33,86	31,67	-2,19	14,95	16,75	1,80
12	50,85	51,49	0,64	33,02	32,37	-0,65	16,13	16,11	-0,02
13	51,10	51,44	0,34	33,46	33,05	-0,41	15,44	15,49	0,05
14	53,84	51,39	-2,44	32,75	33,70	0,94	13,41	14,90	1,49
15	51,24	51,34	0,10	34,87	34,31	-0,57	13,89	14,34	0,45
16	48,26	51,29	3,03	31,65	34,88	3,23	20,09	13,83	-6,26
17	52,12	51,23	-0,88	34,66	35,40	0,74	13,22	13,36	0,14
18	52,44	51,17	-1,27	36,57	35,89	-0,69	10,99	12,94	1,95
19	49,94	51,10	1,16	32,92	36,33	3,41	17,15	12,57	-4,58
20	50,86	51,03	0,16	36,76	36,73	-0,03	12,38	12,24	-0,14
21	49,72	50,86	1,14	34,25	37,42	3,18	16,04	11,72	-4,32
22	48,55	50,67	2,11	33,47	37,98	4,51	17,98	11,35	-6,63
23	50,78	50,46	-0,32	40,00	38,43	-1,57	9,22	11,11	1,89
24	50,57	50,23	-0,34	40,64	38,79	-1,85	8,79	10,98	2,19
25	51,56	50,00	-1,56	41,63	39,06	-2,57	6,81	10,94	4,13
26	49,53	49,39	-0,14	40,46	39,47	-1,00	10,01	11,15	1,14
27	49,32	48,75	-0,57	43,02	39,60	-3,42	7,66	11,65	4,00
28	45,27	48,11	2,84	36,76	39,54	2,79	17,98	12,35	-5,63
29	48,17	47,46	-0,70	40,54	39,37	-1,17	11,30	13,17	1,87

**Tab. 54:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Proben in der Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) in 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in HEPES-Pufferlösung (Chemische Verschiebung).

Probe	chemische Verschiebung [ppm]								
	$V_1$			$V_2$			$V_4$		
	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$
1	-556,1	-556,3	-0,2	-570,8	-571,4	-0,7	-576,4	-576,5	-0,1
2	-556,1	-556,4	-0,3	-570,6	-571,0	-0,3	-576,8	-576,7	0,1
3	-556,1	-556,5	-0,4	-570,7	-570,7	-0,1	-577,2	-577,1	0,1
4	-556,1	-556,5	-0,5	-570,8	-570,6	0,2	-577,8	-577,4	0,4
5	-556,0	-556,6	-0,6	-571,0	-570,7	0,3	-578,2	-577,7	0,4
6	-556,0	-556,6	-0,6	-571,1	-570,8	0,2	-578,4	-578,0	0,4
7	-556,1	-556,7	-0,6	-571,3	-571,0	0,3	-578,7	-578,2	0,5
8	-556,0	-556,7	-0,7	-571,5	-571,3	0,1	-578,7	-578,4	0,3
9	-556,1	-556,8	-0,7	-571,2	-571,6	-0,4	-578,2	-578,6	-0,4
10	-556,1	-556,8	-0,7	-571,8	-571,9	-0,2	-578,8	-578,7	0,1
11	-556,1	-556,8	-0,7	-572,0	-572,2	-0,3	-578,6	-578,8	-0,2
12	-556,2	-556,9	-0,7	-572,3	-572,5	-0,2	-578,9	-578,9	0,0
13	-556,2	-556,9	-0,7	-572,6	-572,8	-0,2	-579,1	-579,0	0,1
14	-556,2	-556,9	-0,7	-572,8	-573,1	-0,3	-579,1	-579,0	0,1
15	-556,3	-557,0	-0,6	-573,1	-573,3	-0,2	-579,2	-579,1	0,1
16	-556,3	-557,0	-0,7	-573,3	-573,6	-0,3	-579,5	-579,2	0,3
17	-556,4	-557,0	-0,6	-573,4	-573,8	-0,3	-579,3	-579,3	0,0
18	-556,5	-557,0	-0,6	-573,6	-574,0	-0,4	-579,2	-579,3	-0,2
19	-556,5	-557,0	-0,5	-573,9	-574,2	-0,2	-579,4	-579,4	-0,1
20	-556,5	-557,0	-0,5	-573,8	-574,3	-0,5	-579,4	-579,5	-0,1
21	-556,7	-557,1	-0,4	-574,4	-574,6	-0,2	-579,6	-579,7	-0,1
22	-556,8	-557,1	-0,3	-574,7	-574,9	-0,1	-579,8	-579,8	0,0
23	-557,0	-557,1	-0,1	-574,9	-575,1	-0,1	-579,8	-580,0	-0,2
24	-557,1	-557,1	0,0	-575,2	-575,3	-0,1	-580,0	-580,1	-0,1
25	-557,2	-557,1	0,1	-575,5	-575,4	0,0	-580,0	-580,2	-0,3
26	-557,6	-557,1	0,4	-576,0	-575,8	0,2	-580,2	-580,5	-0,3
27	-558,0	-557,2	0,8	-576,5	-576,0	0,4	-580,6	-580,7	-0,1
28	-558,3	-557,2	1,2	-577,1	-576,2	0,9	-581,6	-580,9	0,7
29	-558,7	-557,2	1,5	-577,3	-576,4	0,9	-581,1	-581,0	0,1



#### 4.11.2. Messreihe in EPPS-Pufferlösung

**Tab. 55:** Zusammensetzung der Proben in der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) und  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  in EPPS-Pufferlösung.

Messung	Äquivalente	$[\text{Na}_3\text{VO}_4]_{\text{total}}$	$[\text{ZnBnCyc}]_{\text{total}}$	$[\text{EPPS}]_{\text{total}}$	$[\text{NaOH}]_{\text{total}}$
	ZnBnCyc ( <b>6</b> )	[mM]	[mM]	[mM]	[mM]
1	0,1	1,5	0,15	100	73,02
2	0,2	1,5	0,30	100	73,02
3	0,3	1,5	0,45	100	73,02
4	0,4	1,5	0,60	100	73,02
5	0,5	1,5	0,75	100	73,02
6	0,6	1,5	0,90	100	73,02
7	0,7	1,5	1,05	100	73,02
8	0,8	1,5	1,20	100	73,02
9	0,9	1,5	1,35	100	73,02
10	1,0	1,5	1,50	100	73,02
11	1,1	1,5	1,65	100	73,02
12	1,2	1,5	1,80	100	73,02
13	1,3	1,5	1,95	100	73,02
14	1,4	1,5	2,10	100	73,02
15	1,5	1,5	2,25	100	73,02
16	1,6	1,5	2,40	100	73,02
17	1,7	1,5	2,55	100	73,02
18	1,8	1,5	2,70	100	73,02
19	1,9	1,5	2,85	100	73,02
20	2,0	1,5	3,00	100	73,02
21	2,2	1,5	3,30	100	73,02
22	2,4	1,5	3,60	100	73,02
23	2,6	1,5	3,90	100	73,02
24	2,8	1,5	4,20	100	73,02
25	3,0	1,5	4,50	100	73,02
26	3,5	1,5	5,25	100	73,02
27	4,0	1,5	6,00	100	73,02
28	4,5	1,5	6,75	100	73,02
29	5,0	1,5	7,50	100	73,02

**Tab. 56:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Proben in der Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (6) in 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in EPPS-Pufferlösung.

Messung	Integralanteil [%]								
	$V_1$			$V_2$			$V_4$		
	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$
1	73,24	75,23	1,99	15,63	16,43	0,80	11,13	8,10	-3,03
2	79,83	75,12	-4,71	19,15	18,28	-0,88	1,02	6,43	5,41
3	74,63	74,87	0,24	18,28	19,93	1,65	7,09	5,06	-2,03
4	74,27	74,53	0,26	20,21	21,41	1,20	5,52	3,96	-1,56
5	72,97	74,12	1,15	22,16	22,72	0,57	4,87	3,09	-1,78
6	72,30	73,66	1,36	23,33	23,88	0,55	4,37	2,41	-1,96
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	70,64	72,69	2,06	25,70	25,81	0,11	3,67	1,47	-2,19
9	71,57	72,22	0,64	26,65	26,60	-0,05	1,78	1,16	-0,61
10	67,17	71,76	4,58	27,75	27,30	-0,45	5,08	0,93	-4,15
11	69,58	71,32	1,74	27,18	27,92	0,75	3,24	0,75	-2,50
12	68,21	70,92	2,70	27,94	28,47	0,53	3,85	0,61	-3,24
13	69,85	70,54	0,68	30,15	28,96	-1,19	0,00	0,50	0,50
14	70,31	70,19	-0,12	29,69	29,39	-0,30	0,00	0,42	0,42
15	70,53	69,86	-0,66	29,47	29,78	0,31	0,00	0,35	0,35
16	69,33	69,57	0,24	30,67	30,13	-0,55	0,00	0,30	0,30
17	69,05	69,29	0,24	30,95	30,44	-0,51	0,00	0,26	0,26
18	68,68	69,04	0,37	31,32	30,73	-0,60	0,00	0,23	0,23
19	69,17	68,81	-0,35	30,83	30,98	0,15	0,00	0,20	0,20
20	69,24	68,60	-0,65	30,76	31,22	0,46	0,00	0,18	0,18
21	68,58	68,40	-0,18	31,42	31,44	0,02	0,00	0,16	0,16
22	69,18	68,05	-1,13	30,82	31,81	0,99	0,00	0,14	0,14
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	68,99	67,48	-1,51	31,01	32,42	1,41	0,00	0,10	0,10
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	66,28	66,60	0,32	33,72	33,33	-0,39	0,00	0,06	0,06
28	64,91	66,25	1,34	35,09	33,69	-1,39	0,00	0,05	0,05
29	64,57	65,96	1,40	35,43	33,99	-1,45	0,00	0,05	0,05

**Tab. 57:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Proben in der Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) in 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in CHES-Pufferlösung (Chemische Verschiebung).

Probe	chemische Verschiebung [%]								
	$V_1$			$V_2$			$V_4$		
	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$
1	-545,9	-545,1	0,9	-567,6	-568,2	-0,6	-575,6	-576,4	-0,8
2	-546,5	-545,8	0,7	-567,9	-568,0	-0,1	-575,7	-576,4	-0,7
3	-547,0	-546,5	0,5	-568,1	-567,9	0,2	-575,8	-576,4	-0,6
4	-547,5	-547,2	0,3	-568,4	-568,0	0,4	-575,9	-576,4	-0,5
5	-548,0	-547,8	0,2	-568,6	-568,1	0,6	-576,1	-576,5	-0,4
6	-548,5	-548,4	0,1	-568,8	-568,2	0,5	-576,1	-576,5	-0,4
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-549,4	-549,5	-0,1	-569,1	-568,7	0,5	-576,1	-576,6	-0,5
9	-549,8	-550,0	-0,2	-569,3	-568,9	0,4	-576,3	-576,7	-0,4
10	-550,0	-550,5	-0,5	-569,4	-569,2	0,3	-575,9	-576,7	-0,8
11	-550,6	-550,9	-0,3	-569,7	-569,4	0,3	-575,3	-576,8	-1,5
12	-550,8	-551,3	-0,5	-569,8	-569,6	0,2	-575,7	-576,9	-1,3
13	-551,6	-551,7	-0,1	-570,5	-569,9	0,6	-	-	-
14	-551,4	-552,0	-0,6	-570,1	-570,1	0,0	-	-	-
15	-551,7	-552,3	-0,6	-570,3	-570,3	0,0	-	-	-
16	-551,9	-552,6	-0,7	-570,4	-570,5	-0,1	-	-	-
17	-552,1	-552,9	-0,7	-570,6	-570,7	-0,1	-	-	-
18	-552,2	-553,1	-0,9	-570,6	-570,9	-0,2	-	-	-
19	-552,5	-553,3	-0,8	-570,8	-571,0	-0,3	-	-	-
20	-552,7	-553,5	-0,8	-570,9	-571,2	-0,3	-	-	-
21	-552,8	-553,7	-0,9	-571,0	-571,3	-0,4	-	-	-
22	-553,1	-554,0	-0,9	-571,2	-571,6	-0,4	-	-	-
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-553,8	-554,6	-0,8	-571,9	-572,0	-0,2	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	-554,5	-555,3	-0,9	-572,5	-572,7	-0,2	-	-	-
28	-554,8	-555,6	-0,8	-572,9	-573,0	0,0	-	-	-
29	-555,2	-555,9	-0,7	-573,4	-573,2	0,2	-	-	-

### 4.11.3. Messreihe in CHES-Pufferlösung

**Tab. 58:** Zusammensetzung der Proben in der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) und  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  in CHES-Pufferlösung.

Messung	Äquivalente	$[\text{Na}_3\text{VO}_4]_{\text{total}}$	$[\text{ZnBnCyc}]_{\text{total}}$	$[\text{CHES}]_{\text{total}}$	$[\text{NaOH}]_{\text{total}}$
	ZnBnCyc ( <b>6</b> )	[mM]	[mM]	[mM]	[mM]
1	0,1	1,5	0,15	100	50
2	0,2	1,5	0,30	100	50
3	0,3	1,5	0,45	100	50
4	0,4	1,5	0,60	100	50
5	0,5	1,5	0,75	100	50
6	0,6	1,5	0,90	100	50
7	0,7	1,5	1,05	100	50
8	0,8	1,5	1,20	100	50
9	0,9	1,5	1,35	100	50
10	1,0	1,5	1,50	100	50
11	1,1	1,5	1,65	100	50
12	1,2	1,5	1,80	100	50
13	1,3	1,5	1,95	100	50
14	1,4	1,5	2,10	100	50
15	1,5	1,5	2,25	100	50
16	1,6	1,5	2,40	100	50
17	1,7	1,5	2,55	100	50
18	1,8	1,5	2,70	100	50
19	1,9	1,5	2,85	100	50
20	2,0	1,5	3,00	100	50
21	2,2	1,5	3,30	100	50
22	2,4	1,5	3,60	100	50
23	2,6	1,5	3,90	100	50
24	2,8	1,5	4,20	100	50
25	3,0	1,5	4,50	100	50
26	3,5	1,5	5,25	100	50
27	4,0	1,5	6,00	100	50
28	4,5	1,5	6,75	100	50
29	5,0	1,5	7,50	100	50

**Tab. 59:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Proben in der Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) in 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in CHES-Pufferlösung.

Messung	Integralanteil [%]								
	$V_1$			$V_2$			$V_4$		
	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$
1	95,77	97,22	1,45	4,23	2,77	-1,46	0,00	0,01	0,01
2	95,17	96,06	0,89	4,83	3,93	-0,90	0,00	0,01	0,01
3	94,32	94,98	0,65	5,68	5,01	-0,66	0,00	0,01	0,01
4	93,15	93,96	0,81	6,85	6,03	-0,82	0,00	0,01	0,01
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	91,63	92,10	0,47	8,37	7,89	-0,47	0,00	0,01	0,01
7	90,72	91,25	0,53	9,28	8,74	-0,53	0,00	0,01	0,01
8	90,09	90,45	0,36	9,91	9,55	-0,36	0,00	0,00	0,00
9	89,54	89,69	0,16	10,46	10,31	-0,16	0,00	0,00	0,00
10	88,80	88,97	0,18	11,20	11,02	-0,18	0,00	0,00	0,00
11	88,51	88,29	-0,22	11,49	11,70	0,22	0,00	0,00	0,00
12	87,44	87,65	0,20	12,56	12,35	-0,21	0,00	0,00	0,00
13	86,72	87,03	0,32	13,28	12,96	-0,32	0,00	0,00	0,00
14	86,07	86,45	0,38	13,93	13,55	-0,38	0,00	0,00	0,00
15	85,88	85,89	0,01	14,12	14,10	-0,02	0,00	0,00	0,00
16	85,38	85,36	-0,01	14,62	14,63	0,01	0,00	0,00	0,00
17	84,21	84,86	0,65	15,79	15,14	-0,65	0,00	0,00	0,00
18	83,75	84,38	0,63	16,25	15,62	-0,63	0,00	0,00	0,00
19	83,85	83,92	0,07	16,15	16,08	-0,07	0,00	0,00	0,00
20	83,34	83,48	0,14	16,66	16,52	-0,14	0,00	0,00	0,00
21	83,64	83,05	-0,59	16,36	16,94	0,58	0,00	0,00	0,00
22	81,75	82,26	0,51	18,25	17,74	-0,51	0,00	0,00	0,00
23	81,86	81,54	-0,33	18,14	18,46	0,33	0,00	0,00	0,00
24	80,93	80,86	-0,06	19,07	19,14	0,06	0,00	0,00	0,00
25	80,80	80,24	-0,56	19,20	19,76	0,56	0,00	0,00	0,00
26	80,05	79,67	-0,38	19,95	20,33	0,38	0,00	0,00	0,00
27	79,72	78,39	-1,32	20,28	21,61	1,32	0,00	0,00	0,00
28	78,39	77,32	-1,07	21,61	22,68	1,07	0,00	0,00	0,00
29	77,79	76,40	-1,39	22,21	23,60	1,39	0,00	0,00	0,00

**Tab. 60:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Proben in der Messreihe mit Zinkbenzylcyclen (**6**) in 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in CHES-Pufferlösung (Chemische Verschiebung).

Probe	chemische Verschiebung [%]								
	$V_1$			$V_2$			$V_4$		
	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$
1	-538,2	-538,2	0,0	-563,8	-563,1	0,7	-	-	-
2	-538,7	-538,6	0,2	-564,8	-564,6	0,2	-	-	-
3	-538,6	-539,0	-0,3	-564,9	-565,5	-0,6	-	-	-
4	-539,4	-539,3	0,0	-565,7	-566,1	-0,3	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-540,1	-540,1	0,1	-566,3	-566,8	-0,5	-	-	-
7	-540,8	-540,4	0,4	-566,9	-567,1	-0,2	-	-	-
8	-541,1	-540,8	0,4	-567,1	-567,4	-0,2	-	-	-
9	-541,7	-541,1	0,6	-567,4	-567,6	-0,1	-	-	-
10	-542,3	-541,4	0,8	-567,7	-567,8	0,0	-	-	-
11	-542,7	-541,7	1,0	-568,0	-567,9	0,0	-	-	-
12	-542,9	-542,1	0,8	-568,1	-568,1	0,0	-	-	-
13	-543,6	-542,4	1,2	-568,3	-568,2	0,1	-	-	-
14	-544,1	-542,7	1,4	-568,5	-568,4	0,2	-	-	-
15	-544,2	-543,0	1,2	-568,6	-568,5	0,1	-	-	-
16	-544,6	-543,2	1,4	-568,7	-568,6	0,1	-	-	-
17	-544,9	-543,5	1,4	-568,9	-568,7	0,1	-	-	-
18	-545,3	-543,8	1,5	-569,0	-568,8	0,1	-	-	-
19	-545,4	-544,0	1,4	-569,0	-569,0	0,1	-	-	-
20	-546,0	-544,3	1,7	-569,2	-569,1	0,2	-	-	-
21	-546,0	-544,5	1,4	-569,3	-569,2	0,1	-	-	-
22	-546,5	-545,0	1,5	-569,4	-569,3	0,1	-	-	-
23	-547,1	-545,5	1,6	-569,5	-569,5	0,0	-	-	-
24	-547,6	-545,9	1,7	-569,7	-569,7	0,0	-	-	-
25	-547,9	-546,3	1,6	-569,8	-569,8	0,0	-	-	-
26	-548,4	-546,7	1,7	-570,0	-570,0	0,0	-	-	-
27	-549,4	-547,6	1,8	-570,3	-570,3	0,0	-	-	-
28	-550,2	-548,4	1,8	-570,5	-570,5	-0,1	-	-	-
29	-550,9	-549,1	1,8	-570,7	-570,8	-0,1	-	-	-

#### 4.12. $^{51}\text{V}$ -NMR-Messungen mit dem azobenzolbasierten Rezeptor **4** und Natriumvanadat

**Tab. 61:** Zusammensetzung der Proben in der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Messreihe mit dem azobenzolbasierten Rezeptor **4** (OW) und  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  in CHES-Pufferlösung.

Messung	Äquivalente <b>4</b>	$[\text{Na}_3\text{VO}_4]_{\text{total}}$ [mM]	$[\mathbf{4}]_{\text{total}}$ [mM]	$[\text{CHES}]_{\text{total}}$ [mM]	$[\text{NaOH}]_{\text{total}}$ [mM]
1	0,0	1,5	0,00	100	50
2	0,1	1,5	0,15	100	50
3	0,2	1,5	0,30	100	50
4	0,3	1,5	0,45	100	50
5	0,4	1,5	0,60	100	50
6	0,5	1,5	0,75	100	50
7	0,6	1,5	0,90	100	50
8	0,7	1,5	1,05	100	50
9	0,8	1,5	1,20	100	50
10	0,9	1,5	1,35	100	50
11	1,0	1,5	1,50	100	50
12	0,9	1,5	1,65	100	50
13	1,2	1,5	1,80	100	50
14	1,3	1,5	1,95	100	50
15	1,4	1,5	2,10	100	50
16	1,5	1,5	2,25	100	50
17	1,6	1,5	2,40	100	50
18	1,7	1,5	2,55	100	50
19	1,8	1,5	2,70	100	50
20	1,9	1,5	2,85	100	50
21	2,0	1,5	3,00	100	50
22	2,2	1,5	3,30	100	50
23	2,4	1,5	3,60	100	50
24	2,6	1,5	3,90	100	50
25	2,8	1,5	4,20	100	50
26	3,0	1,5	4,50	100	50
27	3,5	1,5	5,25	100	50
28	4,0	1,5	6,00	100	50
29	4,5	1,5	6,75	100	50
30	4,8	1,5	7,20	100	50

**Tab. 62:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Proben in der Messreihe mit dem azobenzol-basierten Rezeptor **4** (OW) in 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in CHES-Pufferlösung.

Probe	Integralanteil [%]								
	$V_1$			$V_2$			$V_4$		
	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$
0	95,61	97,22	1,61	4,39	2,77	-1,62	0,00	0,01	0,01
1	86,23	81,12	-5,12	0,00	2,46	2,46	13,77	16,42	2,66
2	82,65	65,74	-16,91	0,00	2,88	2,88	17,35	31,38	14,03
3	63,39	52,64	-10,75	0,00	4,31	4,31	36,61	43,04	6,44
4	54,54	42,38	-12,15	0,00	6,85	6,85	45,46	50,76	5,30
5	42,90	34,76	-8,14	3,95	10,26	6,32	53,16	54,98	1,82
6	36,88	29,13	-7,75	8,91	14,20	5,28	54,20	56,67	2,47
7	27,85	24,89	-2,95	17,52	18,36	0,84	54,63	56,75	2,11
8	24,66	21,62	-3,05	17,46	22,54	5,08	57,88	55,84	-2,04
9	21,69	19,01	-2,68	21,51	26,63	5,12	56,80	54,36	-2,44
10	13,04	16,90	3,86	25,63	30,54	4,91	61,33	52,56	-8,77
11	14,81	19,01	4,20	22,82	26,63	3,81	62,37	54,36	-8,01
12	4,91	13,67	8,76	40,81	37,74	-3,07	54,28	48,59	-5,69
13	16,25	12,42	-3,83	41,57	40,99	-0,58	42,18	46,59	4,41
14	0,00	11,34	11,34	55,42	44,02	-11,40	44,58	44,64	0,06
15	0,00	10,40	10,40	54,74	46,82	-7,92	45,26	42,78	-2,48
16	0,00	9,58	9,58	52,38	49,41	-2,97	47,62	41,01	-6,61
17	0,00	8,86	8,86	54,27	51,80	-2,47	45,73	39,34	-6,39
18	0,00	8,21	8,21	59,99	54,01	-5,98	40,01	37,78	-2,23
19	0,00	7,64	7,64	63,83	56,04	-7,79	36,17	36,32	0,15
20	0,00	7,13	7,13	60,98	57,91	-3,07	39,02	34,96	-4,06
21	0,00	6,24	6,24	68,12	61,23	-6,89	31,88	32,53	0,64
22	0,00	5,52	5,52	65,44	64,04	-1,40	34,56	30,44	-4,12
23	0,00	4,91	4,91	70,54	66,44	-4,11	29,46	28,65	-0,80
24	0,00	4,40	4,40	71,66	68,47	-3,18	28,34	27,13	-1,22
25	0,00	3,96	3,96	72,52	70,21	-2,30	27,48	25,82	-1,66
26	0,00	3,11	3,11	76,61	73,54	-3,07	23,39	23,34	-0,04
27	0,00	2,50	2,50	76,38	75,80	-0,58	23,62	21,70	-1,92
28	0,00	2,04	2,04	74,70	77,31	2,61	25,30	20,64	-4,65
29	0,00	1,82	1,82	78,39	77,95	-0,44	21,61	20,22	-1,38



**Tab. 63:**  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten der Proben in der Messreihe mit dem azobenzol-basierten Rezeptor **4** (OW) in 1,5 mM  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung in CHES-Pufferlösung.

Probe	chemische Verschiebung [ppm]								
	$V_1$			$V_2$			$V_4$		
	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$	Exp.	Mod.	$\Delta$
1	-538,2	-538,2	0,0	-563,9	-563,1	0,8	-	-	-
2	-537,9	-538,2	-0,3	-	-	-	-569,5	-576,4	-6,9
3	-538,3	-538,1	0,1	-	-	-	-571,5	-576,4	-4,9
4	-538,8	-538,1	0,7	-	-	-	-573,0	-576,4	-3,4
5	-539,3	-538,1	1,2	-	-	-	-573,4	-576,4	-3,0
6	-539,9	-538,1	1,8	-561,1	-562,0	-0,9	-573,6	-576,4	-2,8
7	-541,2	-538,2	3,0	-560,3	-562,1	-1,7	-574,2	-576,4	-2,2
8	-541,8	-538,2	3,7	-556,0	-562,2	-6,2	-574,2	-576,4	-2,2
9	-545,7	-538,2	7,5	-562,3	-562,4	-0,1	-575,0	-576,4	-1,4
10	-548,6	-538,2	10,5	-562,8	-562,5	0,3	-575,4	-576,4	-1,0
11	-550,3	-538,2	12,1	-562,8	-562,7	0,0	-575,7	-576,4	-0,7
12	-554,7	-538,2	16,5	-563,6	-562,5	1,1	-575,6	-576,4	-0,8
13	-554,6	-538,2	16,4	-563,4	-563,1	0,3	-576,2	-576,4	-0,2
14	-557,3	-538,2	19,1	-563,9	-563,3	0,7	-576,3	-576,4	-0,1
15	-	-	-	-564,0	-563,5	0,6	-576,5	-576,4	0,1
16	-	-	-	-564,3	-563,6	0,6	-576,6	-576,4	0,2
17	-	-	-	-565,0	-563,8	1,2	-577,0	-576,4	0,6
18	-	-	-	-565,0	-564,0	1,0	-577,0	-576,4	0,6
19	-	-	-	-565,0	-564,2	0,8	-576,8	-576,4	0,4
20	-	-	-	-565,4	-564,4	1,0	-577,0	-576,4	0,6
21	-	-	-	-565,6	-564,6	1,0	-577,2	-576,4	0,8
22	-	-	-	-566,1	-565,0	1,1	-577,4	-576,4	1,0
23	-	-	-	-566,3	-565,4	0,9	-577,6	-576,4	1,2
24	-	-	-	-566,6	-565,8	0,8	-577,7	-576,4	1,3
25	-	-	-	-566,8	-566,1	0,6	-577,8	-576,4	1,4
26	-	-	-	-567,1	-566,5	0,6	-578,3	-576,4	1,9
27	-	-	-	-567,4	-567,5	-0,1	-578,4	-576,4	2,0
28	-	-	-	-567,7	-568,4	-0,7	-578,1	-576,4	1,7
29	-	-	-	-568,0	-569,3	-1,4	-578,9	-576,4	2,5
30	-	-	-	-568,2	-569,9	-1,7	-579,1	-576,4	2,7

#### 4.13. Messung der Geschwindigkeit der thermischen *trans-cis*-Isomerisierung von 3,3'-Diaminodiazocin (**168**) und 3,3'-Diacetamidodiazocin (**173**)

**Tab. 64:** *Trans-cis*-Isomerisierung von 3,3'-Diaminodiazocin (**168**) bei 300 K in Acetonitril (aus  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Bestimmung des Isomerenverhältnisses).

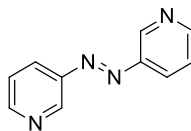
Zeit (h)	Anteil an <i>trans</i> -Isomer (%)
0,0	32,0
16,8	27,4
24,2	24,7
39,5	23,3
47,8	19,9
63,0	17,2
136,2	9,4
144,1	8,1
158,8	6,9

**Tab. 65:** *Trans-cis*-Isomerisierung von 3,3'-Diacetamidodiazocin (**173**) bei 300 K in Acetonitril (aus  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Bestimmung des Isomerenverhältnisses).

Zeit (h)	Anteil an <i>trans</i> -Isomer (%)
16,76	35,02
24,05	29,56
39,43	20,72
47,77	18,94
62,91	11,62
72,03	10,71
135,75	4,95
144,13	4,32






## 4.14. Ergebnisse der Gleichgewichtsanalyse der PDLs für LD-CISS-Systeme

## 4.14.1. Azopyridinbasierter PDL 11a



11a

Tab. 66: Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit 11a (Toluol).

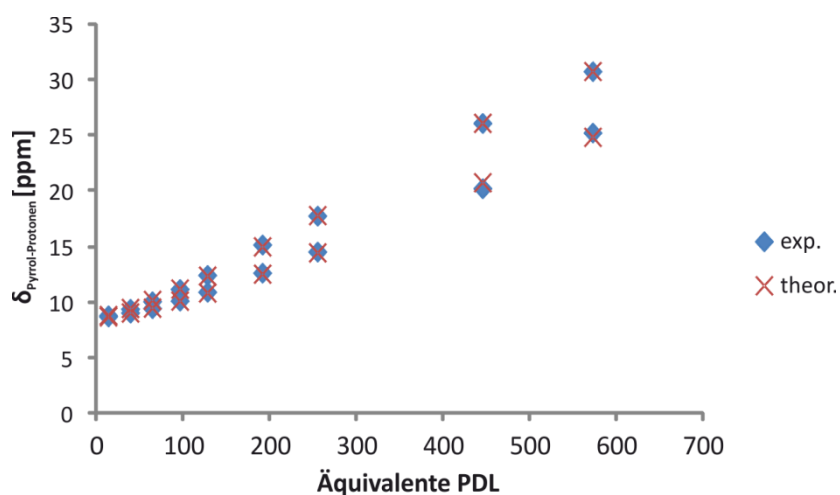
Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log $\beta_{pq}$ <sup>a)</sup>	0,6808	2,3341	0,2370	2,0952	2,2040
	±0,0093	±0,0075	±0,0283	±0,0151	±0,0240

a)  $\beta_{pq} = [C_{pq}] / [\text{Ni-TPFPP}] \cdot [\text{trans-11a}]^p \cdot [\text{cis-11a}]^q$

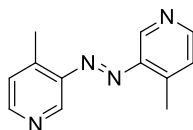
Tab. 67: Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (10) und dem PDL 11a (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).






Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	$\delta_{\text{Pyrrol-Protonen}}$ (exp.) [ppm]	$\delta_{\text{Pyrrol-Protonen}}$ (theor.) [ppm]	Fehler
12,7	13,9	8,77	8,80	-0,03
38,2	11,9	9,36	9,43	-0,07
63,6	10,7	10,04	10,16	-0,13
95,4	11,1	11,14	11,18	-0,04
127,2	10,0	12,40	12,34	0,06
190,8	7,7	15,13	14,97	0,16
254,3	6,9	17,73	17,77	-0,04
445,1	5,4	26,05	26,06	-0,01

572,3	5,1	30,70	30,72	-0,02
12,7	81,2	8,67	8,68	-0,00
38,2	78,3	9,02	9,03	-0,01
63,6	75,8	9,42	9,47	-0,05
95,4	74,3	10,09	10,10	-0,00
127,2	72,6	10,89	10,83	0,06
190,8	70,2	12,60	12,51	0,09
254,3	68,8	14,50	14,42	0,07
445,1	66,4	20,19	20,73	-0,54
572,3	66,0	25,19	24,81	0,38



**Abb. 122:** PDL **11a**. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu$ M Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

4.14.2. Azopyridinbasierter PDL **11b****11b****Tab. 68:** Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit **11b** (Toluol).

Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log β <sub>pq</sub> <sup>a)</sup>	1,0120	2,6694	0,1764	1,8066	1,8238
	±0,0026	±0,0021	±0,0120	±0,0034	±0,0336

a)  $\beta_{pq} = [C_{pq}] / [\text{Ni-TPFPP}] \cdot [\text{trans-11b}]^p \cdot [\text{cis-11b}]^q$

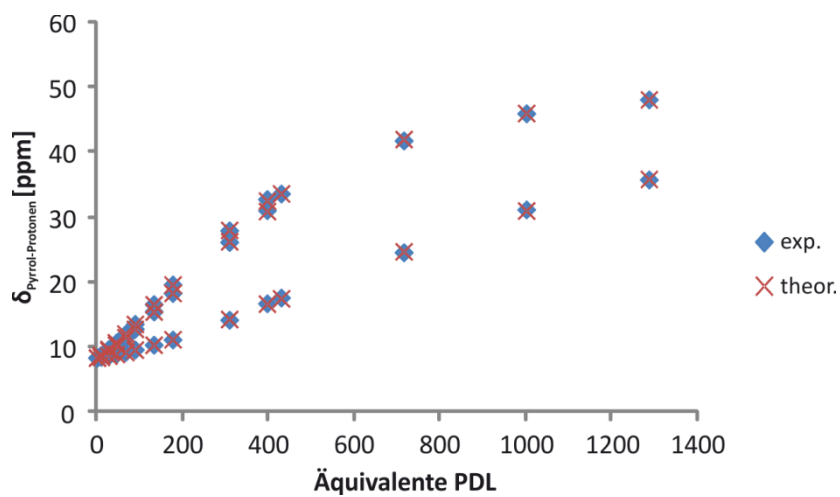
**Tab. 69:** Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (**10**) und dem PDL **11b** (106 μM Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (exp.) [ppm]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (theor.) [ppm]	Fehler
0,00	0,0	8,53	8,53	0,00
8,81	3,6	8,94	8,95	-0,01
26,43	2,5	9,84	9,88	-0,03
44,06	2,1	10,82	10,89	-0,07
66,08	2,3	12,18	12,24	-0,06
88,11	1,7	13,72	13,71	0,01
132,17	1,8	16,76	16,73	0,03
176,23	2,1	19,79	19,76	0,02
308,40	1,9	28,10	28,15	-0,05
396,51	1,5	32,90	32,68	0,22

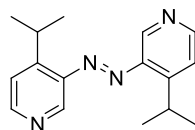
---






429,34	3,5	33,75	33,77	-0,02
715,57	3,3	41,92	42,14	-0,22
1001,79	3,2	46,09	46,14	-0,05
1288,02	3,5	48,23	48,22	0,01
0,00	0,0	8,53	8,53	0,00
8,81	20,8	8,87	8,89	-0,02
26,43	18,1	9,64	9,68	-0,04
44,06	18,4	10,47	10,52	-0,05
66,08	17,6	11,64	11,67	-0,04
88,11	16,2	12,96	12,95	0,01
132,17	15,3	15,63	15,61	0,02
176,23	13,7	18,47	18,48	-0,01
308,40	12,5	26,32	26,42	-0,10
396,51	10,9	31,19	31,06	0,13
0,00	0,0	8,53	8,53	0,00
8,81	88,7	8,63	8,63	0,00
26,43	90,0	8,85	8,84	0,01
44,06	89,6	9,08	9,08	0,00
66,08	89,6	9,40	9,39	0,01
88,11	88,6	9,78	9,76	0,02
132,17	88,8	10,51	10,51	0,01
176,23	88,6	11,32	11,35	-0,03
308,40	86,5	14,35	14,46	-0,11
396,51	85,1	16,88	16,82	0,06
429,34	85,2	17,76	17,64	0,12
715,57	84,5	24,72	24,88	-0,16
1001,79	83,4	31,31	31,15	0,16

---



**Abb. 123:** PDL **11b**: Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

4.14.3. Azopyridinbasierter PDL **11c****11c****Tab. 70:** Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit **11c** (Toluol).

Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log β <sub>pq</sub> <sup>a)</sup>	0,9995	2,5837	-0,5258	0,9341	1,5337
	±0,0013	±0,0017	±0,0248	±0,0363	±0,0484

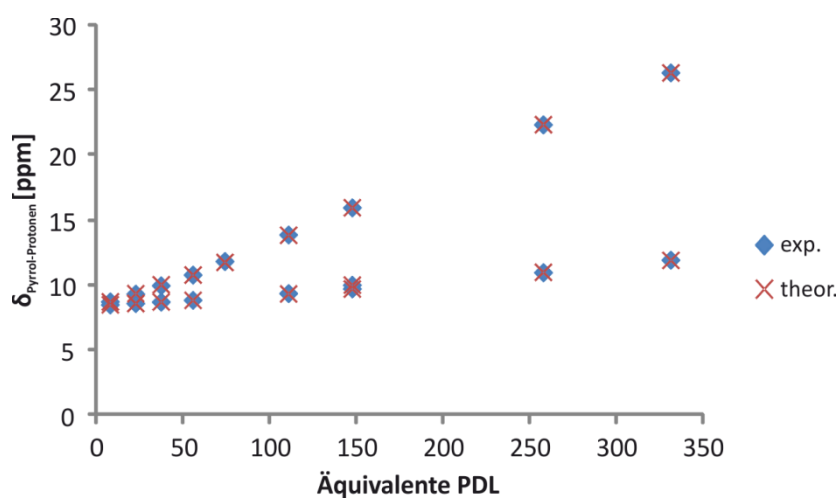
a)  $\beta_{pq} = [C_{pq}] / [\text{Ni-TPFPP}] \cdot [\text{trans- } \mathbf{11c}]^p \cdot [\text{cis- } \mathbf{11c}]^q$

**Tab. 71:** Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (**10**) und dem PDL **11c** (106 μM Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

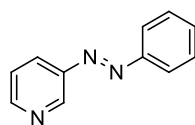
Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (exp.) [ppm]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (theor.) [ppm]	Fehler
7,36	16,2	8,82	8,82	0,00
22,08	15,0	9,41	9,45	-0,04
36,79	14,2	10,06	10,13	-0,08
55,19	18,6	10,87	10,88	-0,01
73,58	16,4	11,92	11,85	0,06
110,38	13,8	13,96	13,93	0,03
147,17	13,1	16,04	16,05	-0,01
257,55	11,9	22,43	22,44	-0,02
331,13	11,1	26,42	26,41	0,01
7,36	84,8	8,58	8,59	-0,01








22,08	87,1	8,69	8,69	0,00
36,79	86,7	8,80	8,81	-0,01
55,19	87,6	8,94	8,94	0,00
110,38	86,7	9,46	9,43	0,03
147,17	86,1	9,82	9,81	0,01
147,17	82,1	10,10	10,11	-0,01
257,55	85,0	11,06	11,09	-0,03
331,13	84,8	12,02	12,00	0,02



**Abb. 124:** PDL **11c**: Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

4.14.4. Phenylazopyridinbasierter PDL **12a****12a****Tab. 72:** Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit **12a** (Toluol).

Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log β <sub>pq</sub> <sup>a)</sup>	0,4473 ±0,0159	1,6770 ±0,0104	0,0085 ±0,0715	1,4692 ±0,0313	1,7503 ±0,0311

a) β<sub>pq</sub> = [C<sub>pq</sub>] / [Ni-TPFPP] · [trans-**12a**]<sup>p</sup> · [cis-**12a**]<sup>q</sup>

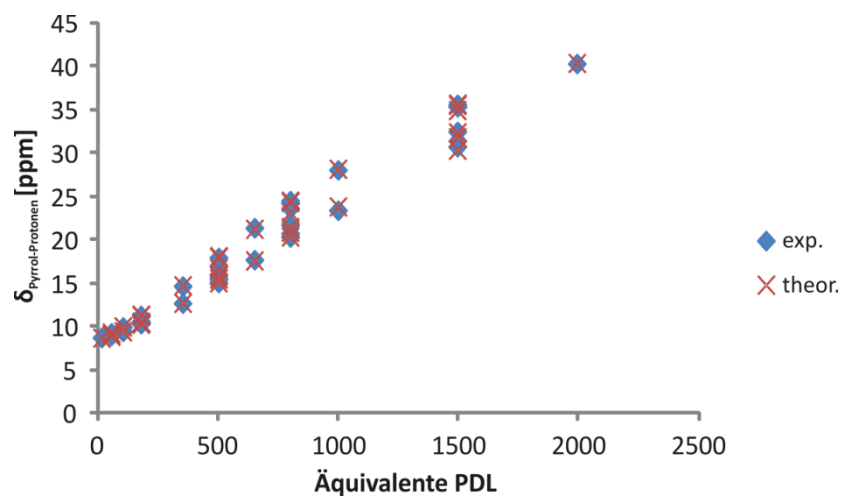
**Tab. 73:** Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (**10**) und dem PDL **12a** (106 μM Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (exp.) [ppm]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (theor.) [ppm]	Fehler
10,34	9,2	8,68	8,66	0,02
50,00	7,3	9,21	9,20	0,01
99,13	5,8	9,88	9,95	-0,06
174,12	4,9	11,20	11,23	-0,03
348,24	3,8	14,60	14,70	-0,10
497,37	3,5	17,88	17,93	-0,04
647,35	3,3	21,32	21,19	0,13
796,48	3,2	24,44	24,30	0,14
995,59	2,9	27,99	28,11	-0,13
1492,96	3,2	35,54	35,48	0,06
1991,19	3,7	40,24	40,31	-0,07
50,00	70,7	8,95	8,92	0,03
99,13	68,2	9,39	9,39	0,00

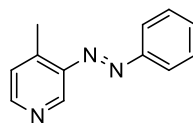
---

174,12	65,3	10,26	10,25	0,01
348,24	63,4	12,63	12,67	-0,05
497,37	63,8	15,01	15,04	-0,03
647,35	64,9	17,64	17,56	0,08
796,48	62,1	20,25	20,30	-0,05
995,59	60,8	23,33	23,78	-0,45
1492,96	74,5	30,65	30,32	0,33
50,00	73,9	8,95	8,91	0,04
50,00	53,2	9,03	9,00	0,03
174,12	53,1	10,50	10,44	0,07
174,12	50,4	10,54	10,48	0,06
497,37	28,6	16,83	16,64	0,20
497,37	46,2	15,91	15,80	0,11
796,48	19,4	23,59	23,11	0,49
796,48	44,4	21,63	21,39	0,24
1492,96	10,7	35,30	34,88	0,42
1492,96	43,9	32,40	32,30	0,11
49,88	0,0	9,18	9,23	-0,05
174,37	1,4	11,13	11,30	-0,17
497,95	1,6	17,88	18,04	-0,17
796,38	1,5	24,19	24,43	-0,23
1493,43	1,5	35,26	35,62	-0,36
49,88	66,2	8,95	8,94	0,00
174,37	58,7	10,32	10,35	-0,04
497,95	53,8	15,41	15,48	-0,07
796,38	52,8	20,70	20,85	-0,16
1493,43	51,7	31,35	31,74	-0,40

---



**Abb. 125:** PDL **12a**. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

4.14.5. Phenylazopyridinbasierter PDL **12b****12b****Tab. 74:** Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPF mit **12b** (Toluol).

Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log $\beta_{pq}$ <sup>a)</sup>	0,7658 ±0,0195	1,9959 ±0,0164	0,4540 ±0,0374	1,3907 ±0,0999	2,2589 ±0,0264

a)  $\beta_{pq} = [C_{pq}] / [Ni-TPFPF] \cdot [trans-12b]^p \cdot [cis-12b]^q$

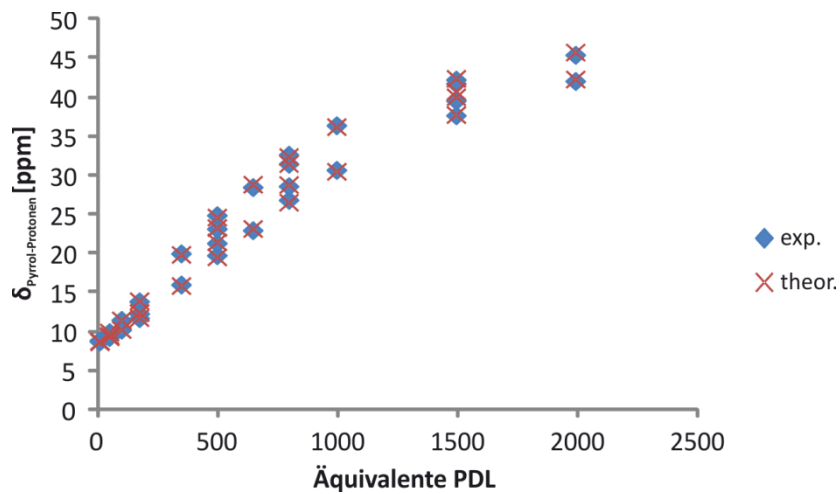
**Tab. 75:** Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPF (**10**) und dem PDL **12b** (106  $\mu$ M Ni-TPFPF, Toluol, 300 K).

Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	$\delta_{\text{Pyrrol-Protonen}}$ (exp.) [ppm]	$\delta_{\text{Pyrrol-Protonen}}$ (theor.) [ppm]	Fehler
9,02	4,8	8,88	8,77	0,11
49,60	3,4	9,91	9,92	-0,02
99,94	2,7	11,48	11,47	0,00
174,34	2,0	13,86	13,93	-0,07
348,68	1,4	20,00	19,87	0,13
498,22	1,0	24,88	24,66	0,23
647,76	0,8	28,49	28,86	-0,37
797,30	1,0	32,65	32,41	0,24
996,44	0,8	36,41	36,24	0,18
1494,66	0,6	42,27	42,43	-0,16
1992,13	0,6	45,45	45,79	-0,34

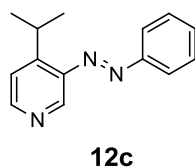
---






9,02	87,6	8,72	8,67	0,05
49,60	85,2	9,30	9,33	-0,03
99,94	82,9	10,23	10,24	-0,02
174,34	80,5	11,71	11,77	-0,06
348,68	77,1	16,01	15,88	0,13
498,22	75,9	19,76	19,56	0,20
647,76	74,9	22,97	23,19	-0,21
797,30	74,1	26,85	26,56	0,29
996,44	73,4	30,70	30,52	0,18
1494,66	72,4	37,69	37,79	-0,10
1992,13	71,2	42,08	42,33	-0,25
49,60	83,8	9,30	9,34	-0,04
49,60	62,8	9,47	9,50	-0,03
174,34	61,2	12,28	12,40	-0,12
174,34	60,2	12,28	12,44	-0,15
498,22	30,0	23,16	23,30	-0,15
498,22	56,0	21,31	21,48	-0,17
797,30	21,5	31,48	31,51	-0,03
797,30	56,1	28,61	28,82	-0,21
1494,66	41,8	41,76	40,80	0,97
1494,66	51,8	39,59	40,06	-0,48

---



**Abb. 126:** PDL **12b**. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

4.14.6. Phenylazopyridinbasierter PDL **12c****Tab. 76:** Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit **12c** (Toluol).

Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log $\beta_{pq}$ <sup>a)</sup>	0,6906 ±0,0105	1,8239 ±0,0096	0,2929 ±0,0231	1,2649 ±0,0498	1,9179 ±0,0234

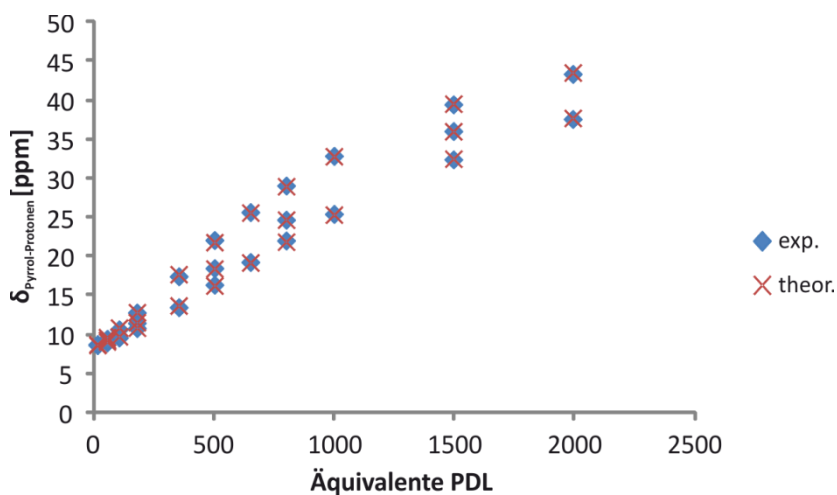
a)  $\beta_{pq} = [C_{pq}] / [\text{Ni-TPFPP}] \cdot [\text{trans-12c}]^p \cdot [\text{cis-12c}]^q$

**Tab. 77:** Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (**10**) und dem PDL **12c** (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	$\delta_{\text{Pyrrol-Protonen}}$ (exp.) [ppm]	$\delta_{\text{Pyrrol-Protonen}}$ (theor.) [ppm]	Fehler
9,82	9,3	8,75	8,74	0,01
49,91	10,9	9,44	9,64	-0,20
99,82	8,4	10,65	10,87	-0,22
174,28	5,7	12,81	12,85	-0,04
348,57	4,0	17,45	17,72	-0,27
497,49	3,1	22,10	21,81	0,28
647,22	2,7	25,67	25,61	0,06
796,14	2,3	29,08	28,98	0,09
995,79	1,9	32,87	32,83	0,04
1493,27	1,5	39,47	39,56	-0,09
1990,76	1,4	43,37	43,55	-0,18

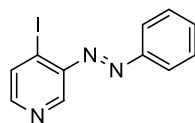







9,82	85,3	8,64	8,64	0,00
49,91	87,5	8,99	9,09	-0,10
99,82	84,2	9,61	9,75	-0,14
174,28	80,5	10,81	10,86	-0,06
348,57	79,0	13,49	13,70	-0,21
497,49	79,0	16,38	16,27	0,11
647,22	76,0	19,27	19,22	0,06
796,14	75,6	22,04	21,89	0,15
995,79	74,6	25,44	25,36	0,09
1493,27	73,3	32,43	32,52	-0,09
1990,76	71,8	37,60	37,74	-0,14
49,91	58,2	9,16	9,30	-0,15
174,28	54,6	11,47	11,57	-0,10
497,49	51,9	18,50	18,44	0,05
796,14	50,7	24,70	24,70	0,00
1493,27	44,8	36,06	36,03	0,03



**Abb. 127:** PDL **12c**. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu$ M Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

## 4.14.7. Phenylazopyridinbasierter PDL 12d

**12d****Tab. 78:** Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit **12d** (Toluol).

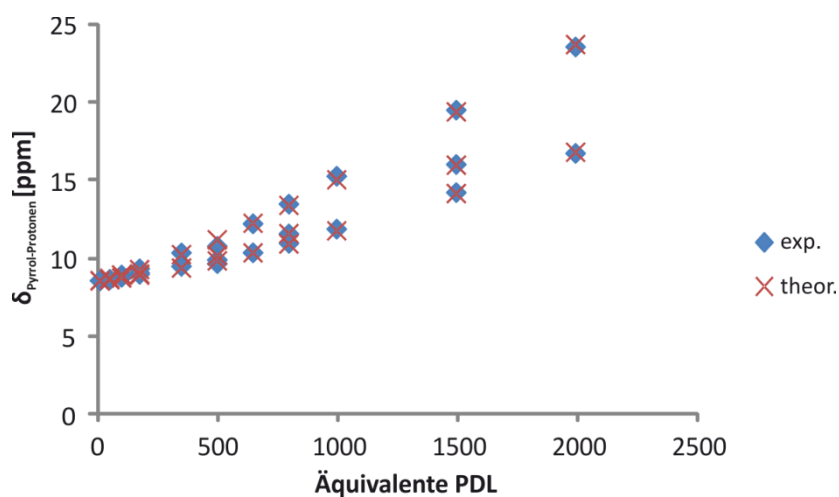
Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log β <sub>pq</sub> <sup>a)</sup>	-0,0927	0,9107	-0,4425	0,4021	0,8913
	±0,0234	±0,0163	±0,0500	±0,0619	±0,0579

a) β<sub>pq</sub> = [C<sub>pq</sub>] / [Ni-TPFPP] · [trans-**12d**]<sup>p</sup> · [cis-**12d**]<sup>q</sup>

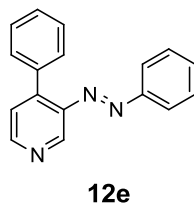
**Tab. 79:** Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (**10**) und dem PDL **12d** (106 μM Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

Äquivalente PDL	Anteil des cis-Isomers des PDL [%]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (exp.) [ppm]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (theor.) [ppm]	Fehler
9,65	5,1	8,57	8,57	0,00
49,73	6,3	8,65	8,72	-0,07
99,46	5,2	8,93	8,93	0,00
174,43	3,9	9,32	9,28	0,05
348,85	2,5	10,34	10,23	0,11
498,04	2,0	10,76	11,18	-0,42
647,23	1,9	12,21	12,24	-0,03
796,42	1,7	13,47	13,39	0,08
996,09	1,6	15,25	15,02	0,23
1494,13	1,3	19,49	19,37	0,11
1991,43	1,1	23,54	23,69	-0,15

9,65	91,4	8,56	8,55	0,01
49,73	88,6	8,62	8,63	-0,01
99,46	87,8	8,78	8,74	0,04
174,43	87,4	8,97	8,91	0,06
348,85	86,7	9,48	9,37	0,10
498,04	85,9	9,65	9,84	-0,18
647,23	85,6	10,35	10,35	0,01
796,42	85,0	10,96	10,92	0,04
996,09	84,0	11,87	11,76	0,11
1494,13	82,7	14,21	14,14	0,06
1991,43	81,9	16,72	16,79	-0,07
49,73	66,3	8,64	8,65	-0,01
174,43	66,3	9,07	9,00	0,07
498,04	63,6	9,89	10,16	-0,26
796,42	59,9	11,56	11,58	-0,02
1494,13	52,0	16,01	15,96	0,04



**Abb. 128:** PDL 12d. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu$ M Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

4.14.8. Phenylazopyridinbasierter PDL **12e**Tab. 80: Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit **12e** (Toluol).

Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log β <sub>pq</sub> <sup>a)</sup>	0,4966 ±0,0057	1,6439 ±0,0045	0,3591 ±0,0066	1,6147 ±0,0081	1,9808 ±0,0122

a) β<sub>pq</sub> = [C<sub>pq</sub>] / [Ni-TPFPP] · [trans-**12e**]<sup>p</sup> · [cis-**12e**]<sup>q</sup>

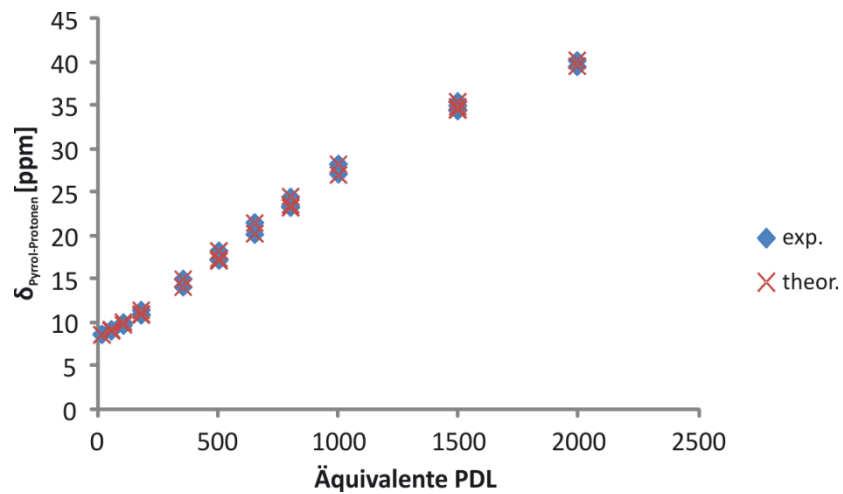
Tab. 81: Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (**10**) und dem PDL **12e** (106 μM Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

Äquivalente PDL	Anteil des cis-Isomers des PDL [%]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (exp.) [ppm]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (theor.) [ppm]	Fehler
9,89	7,5	8,72	8,67	0,05
49,46	7,7	9,28	9,28	0,00
99,75	6,3	10,06	10,12	-0,06
173,95	5,0	11,49	11,48	0,01
348,72	4,1	15,08	15,07	0,01
497,93	3,5	18,32	18,32	0,00
647,15	3,3	21,59	21,53	0,06
796,36	3,1	24,53	24,59	-0,06
995,87	3,5	28,33	28,31	0,02
1492,98	3,2	35,54	35,52	0,02

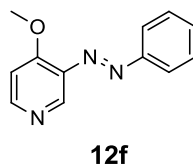
---






1990,91	3,0	40,26	40,30	-0,04
9,89	90,9	8,67	8,64	0,03
49,46	90,5	9,09	9,12	-0,02
99,75	88,7	9,74	9,81	-0,06
173,95	88,4	10,94	10,95	-0,01
348,72	86,1	14,17	14,16	0,01
497,93	85,5	17,27	17,20	0,06
647,15	85,1	20,23	20,31	-0,09
796,36	84,8	23,40	23,34	0,06
995,87	84,4	27,18	27,10	0,09
1492,98	83,3	34,49	34,58	-0,10
1990,91	82,5	39,58	39,63	-0,05
49,46	90,9	9,09	9,12	-0,02
49,46	72,4	9,13	9,15	-0,02
173,95	88,4	10,95	10,95	0,00
173,95	74,5	11,03	11,05	-0,03
497,93	86,4	17,28	17,19	0,09
497,93	73,1	17,39	17,45	-0,05
796,36	85,5	23,35	23,32	0,03
796,36	73,0	23,48	23,64	-0,16
1492,98	82,3	34,61	34,61	0,00
1492,98	68,6	35,08	34,94	0,14

---



**Abb. 129:** PDL **12e**. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

4.14.9. Phenylazopyridinbasierter PDL **12f**Tab. 82: Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit **12f** (Toluol).

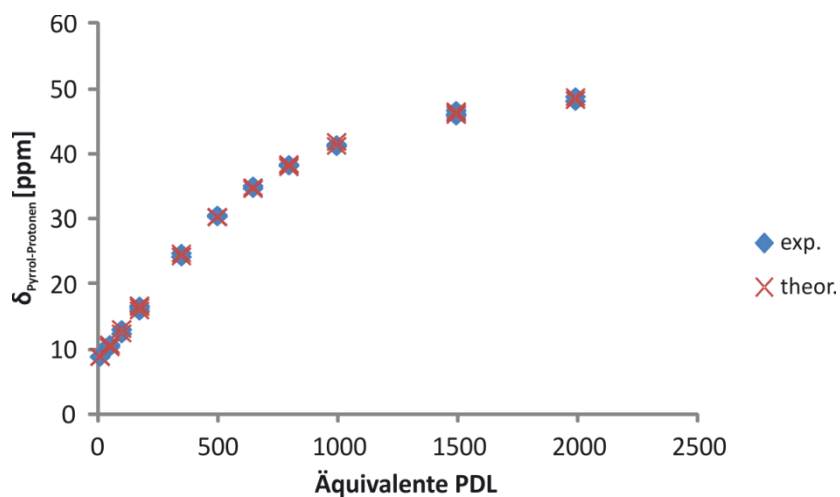
Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log β <sub>pq</sub> <sup>a)</sup>	0,9759 ±0,0101	2,2473 ±0,0097	0,8443 ±0,0156	2,3450 ±0,0105	2,6145 ±0,0172

a) β<sub>pq</sub>=[C<sub>pq</sub>] / [Ni-TPFPP]·[*trans*-**12f**]<sup>p</sup>·[*cis*-**12f**]<sup>q</sup>

Tab. 83: Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (**10**) und dem PDL **12f** (106 μM Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

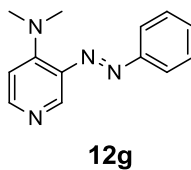
Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (exp.) [ppm]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (theor.) [ppm]	Fehler
9,70	6,1	8,97	8,95	0,02
50,14	2,7	10,79	10,81	-0,02
99,47	1,8	13,09	13,19	-0,10
173,88	1,2	16,72	16,84	-0,12
348,56	0,8	24,81	24,80	0,02
498,18	0,6	30,43	30,36	0,07
646,98	0,6	34,77	34,69	0,08
796,60	0,5	38,25	38,04	0,20
995,54	0,5	41,21	41,33	-0,12
1493,72	0,4	45,91	46,06	-0,15
1991,08	0,4	48,16	48,36	-0,20






9,70	94,0	8,88	8,86	0,02
50,14	93,3	10,39	10,39	0,01
99,47	92,6	12,44	12,51	-0,07
173,88	92,0	15,95	16,03	-0,09
348,56	91,1	24,26	24,33	-0,07
498,18	90,7	30,60	30,32	0,28
646,98	90,7	35,15	34,98	0,17
796,60	90,3	38,44	38,52	-0,08
995,54	89,8	41,49	41,92	-0,42
1493,72	90,1	46,74	46,63	0,11
1991,08	89,7	48,85	48,81	0,04
50,14	37,9	10,63	10,65	-0,02
173,88	38,1	16,40	16,54	-0,14
498,18	37,8	30,66	30,43	0,23
796,60	37,7	38,27	38,33	-0,06
1493,72	36,5	46,19	46,36	-0,17



**Abb. 130:** PDL **12f**. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).



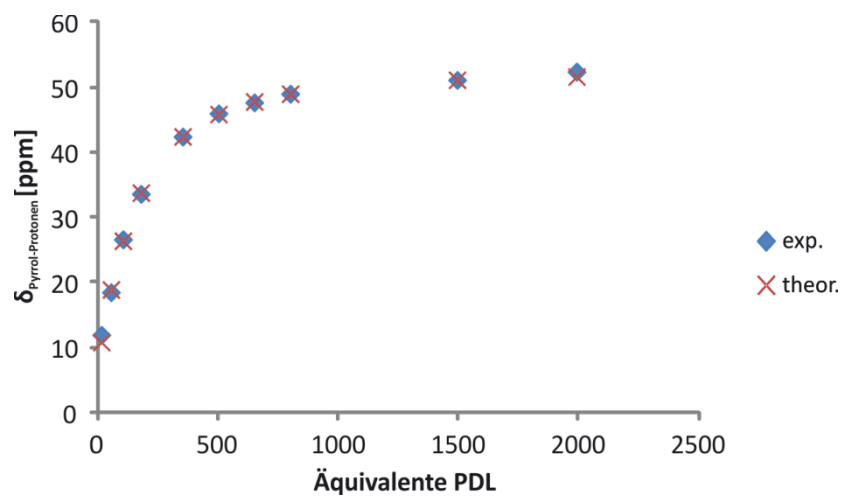
4.14.10. Phenylazopyridinbasierter PDL **12g****Tab. 84:** Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit **12g** (Toluol).

Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log β <sub>pq</sub> <sup>a)</sup>	1,7424 ±0,0221	3,0150 ±0,0545	n.b.	n.b.	n.b.

a) β<sub>pq</sub> = [C<sub>pq</sub>] / [Ni-TPFPP] · [trans- **12g**]<sup>p</sup> · [cis- **12g**]<sup>q</sup>

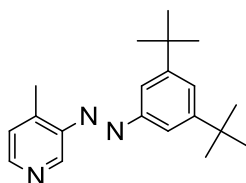
**Tab. 85:** Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (**10**) und dem PDL **12g** (106 μM Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (exp.) [ppm]	δ <sub>Pyrrol-Protonen</sub> (theor.) [ppm]	Fehler
9,56	3,1	11,93	10,81	1,12
49,37	1,7	18,49	18,91	-0,42
99,54	0,9	26,62	26,40	0,22
174,39	0,6	33,62	33,79	-0,17
347,99	0,5	42,43	42,45	-0,02
497,69	0,5	45,99	45,88	0,11
646,60	0,5	47,67	47,81	-0,14
796,31	0,4	49,00	49,01	-0,01
1492,28	0,6	51,13	51,15	-0,02
1989,97	0,4	52,40	51,65	0,75



**Abb. 131:** PDL **12g**. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

## 4.14.11. Phenylazopyridinbasierter PDL 13



13

Tab. 86: Stabilitätskonstanten der Komplexe von Ni-TPFPP mit 13 (Toluol).

Spezies					
	C <sub>10</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>01</sub>	C <sub>02</sub>	C <sub>11</sub>
log $\beta_{pq}$ a)	0,7972 ±0,0110	1,9497 ±0,0120	0,0670 ±0,0354	0,7602 ±0,0814	1,4799 ±0,0993

a)  $\beta_{pq} = [C_{pq}] / [\text{Ni-TPFPP}] \cdot [\text{trans-13}]^p \cdot [\text{cis-13}]^q$

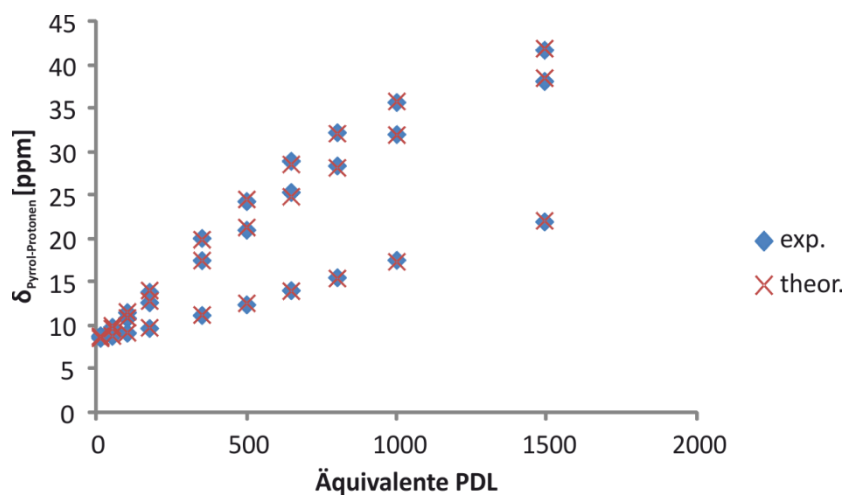
Tab. 87: Datengrundlage der Gleichgewichtsanalyse für das System aus Ni-TPFPP (10) und dem PDL 13 (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

Äquivalente PDL	Anteil des <i>cis</i> -Isomers des PDL [%]	$\delta_{\text{Pyrrol-Protonen}}$ (exp.) [ppm]	$\delta_{\text{Pyrrol-Protonen}}$ (theor.) [ppm]	Fehler
10,24	26,6	8,81	8,77	0,04
49,93	25,7	9,59	9,72	-0,13
99,87	25,9	10,89	10,96	-0,07
174,13	25,8	12,70	12,88	-0,18
348,90	25,6	17,55	17,56	-0,01
498,07	25,9	21,06	21,38	-0,32
646,59	25,9	25,41	24,93	0,48
800,24	25,7	28,47	28,26	0,21
998,69	25,1	32,09	32,03	0,06
1491,64	25,3	38,21	38,60	-0,39

---

10,24	94,3	8,61	8,60	0,01
49,93	94,6	8,83	8,87	-0,04
99,87	93,9	9,20	9,24	-0,04
174,13	93,4	9,73	9,82	-0,08
348,90	92,7	11,24	11,29	-0,05
498,07	92,4	12,46	12,63	-0,17
646,59	92,0	14,10	14,05	0,05
800,24	92,0	15,59	15,49	0,10
998,69	91,8	17,59	17,42	0,17
1491,64	91,4	22,02	22,14	-0,12
10,24	0,0	8,88	8,83	0,05
49,93	0,0	9,86	10,04	-0,18
99,87	0,0	11,56	11,64	-0,08
174,13	0,0	13,91	14,12	-0,21
348,90	0,0	20,12	19,98	0,14
498,07	0,0	24,37	24,61	-0,24
646,59	0,0	29,01	28,64	0,37
800,24	0,0	32,30	32,19	0,11
998,69	0,0	35,78	35,90	-0,12
1491,64	0,0	41,81	41,99	-0,18

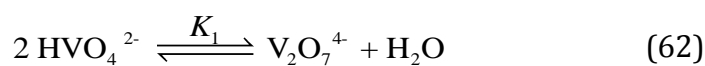
---



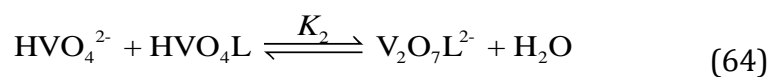
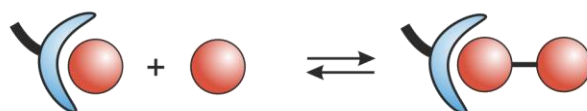
**Abb. 132:** PDL 13. Vergleich der experimentell (exp.) ermittelten chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Protonen des Ni-TPFPP mit den aus dem Gleichgewichtsmodell berechneten (theor.) (106  $\mu\text{M}$  Ni-TPFPP, Toluol, 300 K).

## 5. Anhang

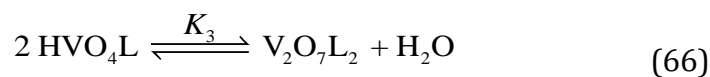
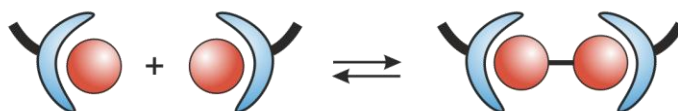
### 5.1. Berechnung der freien Reaktionsenthalpie der Vanadatcondensation in Gegenwart von Zinkbenzylcyclen (6)



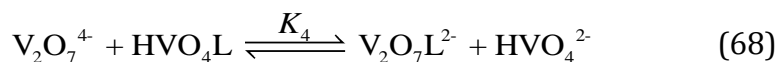
$$\begin{aligned} \lg K_1 &= \lg \beta_{220} - 2 \cdot \lg \beta_{110} = 0.15 \\ \Delta G_1^0 &= -0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (63)$$



$$\begin{aligned} \lg K_2 &= \lg \beta_{221} - \lg \beta_{110} - \lg \beta_{111} = 2.6 \\ \Delta G_2^0 &= -14.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (65)$$



$$\begin{aligned} \lg K_3 &= \lg \beta_{222} - 2 \cdot \lg \beta_{111} = 2.3 \\ \Delta G_3^0 &= -13.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (67)$$



$$\begin{aligned} \lg K_{10} &= \lg \beta_{221} + \lg \beta_{110} - \lg \beta_{111} - 2 \cdot \lg \beta_{220} = 2.4 \\ \Delta G_{10}^0 &= -13.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (69)$$

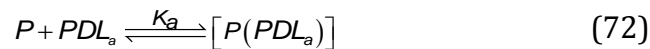
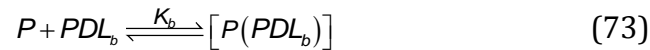


$$\begin{aligned} \lg K_{12} &= \lg \beta_{222} + \lg \beta_{110} - \lg \beta_{111} - 2 \cdot \lg \beta_{221} = -0.2 \\ \Delta G_{12}^0 &= 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (71)$$

## 5.2. Näherungsweise analytische Behandlung einfacher PDL-Systeme

Im einfachsten Falle tritt in einem solchen System nur je ein einziger Komplex des Metallzentrums mit jedem Isomer des PDLs auf und der PDL kann nur in zwei durch Belichtung ineinander überführbaren Formen vorliegen. Anhand eines solch einfachen Beispiels können die charakteristischen Eigenschaften eines PDL-basierten Systems leicht hergeleitet werden.<sup>[138]</sup>

Handelt es sich bei der von der Koordination abhängigen Eigenschaft wie beim LD-CISSS um den Spin-Zustand eines Nickel(II)porphyrins P, so liegt es in Abwesenheit des PDL im Low-Spin-Zustand vor und im Komplex mit dem PDL im High-Spin-Zustand. Lassen sich beide Photoisomere PDL<sub>a</sub> und PDL<sub>b</sub> des PDLs in jedem der beiden photostationären Zustände zu jeweils hundert Prozent anreichern, so liegen in den photostationären Zuständen folgende Komplexbildungsgleichgewichte vor:

PSS<sub>a</sub>:PSS<sub>b</sub>:

Damit ergeben sich die folgenden Massenbilanzgleichungen für das Porphyrin in den photostationären Zuständen:

PSS<sub>a</sub>:

$$\begin{aligned} [P]_{total} &= [P] + K_a \cdot [PDL_a] \cdot [P] \\ &= [P] \cdot (1 + K_a \cdot [PDL_a]) \end{aligned} \quad (74)$$

PSS<sub>b</sub>:

$$\begin{aligned} [P]_{total} &= [P] + K_b \cdot [PDL_b] \cdot [P] \\ &= [P] \cdot (1 + K_b \cdot [PDL_b]) \end{aligned} \quad (75)$$

Ist zusätzlich gegeben, dass der PDL nur schwach an das Porphyrin bindet und das Porphyrin zudem in relativ geringer Konzentration vorliegt, so ist ein hoher Überschuss an PDL im System notwendig, um eine für die Funktion des Systems ausreichende Komplexkonzentration zu erreichen. In diesem Falle ist also die Konzentration an nicht in einem Komplex gebundenem PDL näherungsweise gleich der Totalkonzentration des PDL im System. In Kombination mit der obigen Voraussetzung, dass der PDL in jedem der photostationären Zustände nur in Form eines Photoisomers vorliegt, vereinfachen sich die Massenbilanzen der Photoisomere des PDLs also zu:

PSS<sub>a</sub>:

$$[PDL_a]_{total} \approx [PDL_a] \approx [PDL]_{total} \quad (76)$$

PSS<sub>b</sub>:

$$[PDL_b]_{total} \approx [PDL_b] \approx [PDL]_{total} \quad (77)$$



Die jeweiligen Konzentrationen an paramagnetischen High-Spin-Zentren  $[hs]_{PSS_a}$  und  $[hs]_{PSS_b}$  entsprechen den Konzentrationen der Komplexe aus Porphyrin und PDL:

$$[hs]_{PSS_a} = [P(PDL_a)]_{PSS_a} = K_a \cdot [PDL_a] \cdot [P] \quad (78)$$

$$[hs]_{PSS_b} = [P(PDL_b)]_{PSS_b} = K_b \cdot [PDL_b] \cdot [P]. \quad (79)$$

Unter Berücksichtigung der Massenbilanzen von Porphyrin und PDL ergibt sich daraus:

$$[hs]_{PSS_a} = [P]_{total} \frac{K_a \cdot [PDL]_{total}}{1 + K_a \cdot [P]_{total}} \quad (80)$$

$$[hs]_{PSS_b} = [P]_{total} \frac{K_b \cdot [PDL]_{total}}{1 + K_b \cdot [PDL]_{total}} \quad (81)$$

Für den diesem Beispiel zu Grunde liegenden LD-CISSS ist als Maß für die Effektivität der Eigenschaftssteuerung mit einem PDL die so genannte Switching-Efficiency (SE) definiert. Sie ist die Differenz der prozentualen Anteile an Porphyrin im High-Spin-Zustand an der gesamten Porphyrin-Konzentration zwischen den beiden photostationären Zuständen:

$$SE = 100 \cdot \frac{[hs]_{PSS_a}}{[P]_{total}} - 100 \cdot \frac{[hs]_{PSS_b}}{[P]_{total}} \quad (82)$$

Für diesen Ausdruck ergibt sich für das hier behandelte einfache System gemäß den Gleichungen (84) und (85):

$$\begin{aligned} SE &= 100 \cdot \frac{1}{[P]_{total}} \cdot K_a \cdot [PDL]_{total} \frac{[P]_{total}}{1 + K_a \cdot [PDL]_{total}} \\ &\quad - 100 \cdot \frac{1}{[P]_{total}} \cdot K_b \cdot [PDL]_{total} \frac{[P]_{total}}{1 + K_b \cdot [PDL]_{total}} \quad (83) \\ &= 100 \cdot \frac{[PDL]_{total} \cdot (K_b - K_a)}{(1 + K_a \cdot [PDL]_{total}) \cdot (1 + K_b \cdot [PDL]_{total})} \end{aligned}$$

Die Effektivität der PDL-basierten Photoschaltung der magnetischen Eigenschaften dieses Systems ist also bei einem großen Überschuss an PDL gegenüber dem Porphyrin unabhängig von der Porphyrinkonzentration. Bei gegebenen Assoziationskonstanten  $K_a$  und  $K_b$  der PDL-Photoisomere  $PDL_a$  und  $PDL_b$  hängt die Switching-Efficiency (SE) damit allein von der Totkonzentration des PDLs ab.

Diejenige PDL-Totalkonzentration, für die die Switching-Efficiency maximal ( $[PDL]_{opt}$ ) wird, ergibt sich für ein solches System dann aus der Extremwertbedingung (84):

$$\frac{\partial SE}{\partial [PDL]_{total}} = 0. \quad (84)$$

Mit

$$\frac{\partial SE}{\partial [PDL]_{total}} = \frac{100 \cdot (K_a - K_b) \cdot (K_a \cdot K_b \cdot [PDL]_{total}^2)}{(1 + K_a \cdot [PDL]_{total})^2 \cdot (1 + K_b \cdot [PDL]_{total})^2} \quad (85)$$

folgt daraus

$$\frac{100 \cdot (K_a - K_b) \cdot (K_a \cdot K_b \cdot [PDL]_{opt}^2)}{(1 + K_a \cdot [PDL]_{opt})^2 \cdot (1 + K_b \cdot [PDL]_{opt})^2} = 0 \quad (86)$$

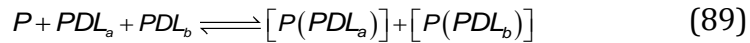
$$\Leftrightarrow [PDL]_{opt} = \frac{1}{\sqrt{K_a \cdot K_b}}. \quad (87)$$

Für die maximale Switching-Efficiency ( $SE_{max}$ ) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} SE_{max} &= 100 \cdot \frac{[PDL]_{total} \cdot (K_b - K_a)}{(1 + K_a \cdot [PDL]_{total}) \cdot (1 + K_b \cdot [L]_{total})} \\ &= 100 \cdot \frac{\frac{1}{\sqrt{K_a \cdot K_b}} \cdot (K_b - K_a)}{(1 + K_a \cdot \frac{1}{\sqrt{K_a \cdot K_b}}) \cdot (1 + K_b \cdot \frac{1}{\sqrt{K_a \cdot K_b}})} \quad (88) \\ &= 100 \cdot \frac{1 - \sqrt{\frac{K_a}{K_b}}}{1 + \sqrt{\frac{K_a}{K_b}}} \end{aligned}$$

Die maximale Switching-Efficiency ( $SE_{max}$ ) und die dazugehörige PDL-Totalkonzentration ( $[PDL]_{opt}$ ) ergeben sich also im Falle eines einfachen PDL-gesteuerten LD-CISSS Systems bei einem Überschuss an PDL gegenüber dem Porphyrin und einer vollständigen photochemischen Konversion zwischen den beiden PDL-Isomeren direkt aus den Assoziationskonstanten der beiden Photoisomere des PDLs. Diese Größen sind somit ebenso charakteristische, zusammensetzungsunabhängige Systemparameter wie die Assoziationskonstanten selbst.

Wird in demselben System nun ein PDL verwendet, dessen Photoisomere sich nicht vollständig ineinander umwandeln lassen, so liegen in den photostationären Zuständen beide Isomere nebeneinander vor und dementsprechend auch die Komplexe beider PDL-Isomere mit dem Porphyrin:



Die Massenbilanz für das Porphyrin ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} [P]_{total} &= [P] + K_a \cdot [PDL_a] \cdot [P] + K_b \cdot [PDL_b] \cdot [P] \\ &= [P] \cdot (K_a \cdot [PDL_a] + K_b \cdot [PDL_b]) \end{aligned} \quad (90)$$

Für die Photoisomere des PDLs gilt zusätzlich auf Grund der nicht vollständigen Konversion mit  $\chi$  als dem Anteil des Isomers  $PDL_a$  an der PDL-Totalkonzentration im photostationären Zustand  $PSS_a$ :

$$[PDL_a] = \chi \cdot [PDL]_{total} \quad (91)$$

und

$$[PDL_b] = (1 - \chi) \cdot [PDL]_{total} \quad (92)$$

Bei gegebenem Überschuss an PDL über das Porphyrin ergibt sich damit für die Massenbilanz der PDL-Photoisomere im photostationären Zustand  $PSS_a$ :

$$[PDL_a] \approx [PDL_a]_{total} = X_a \cdot [PDL]_{total} \quad (93)$$

$$[PDL_b] \approx [PDL_b]_{total} = (1 - X_a) \cdot [PDL]_{total} \quad (94)$$

Für die Konzentration an Porphyrin im High-Spin-Zustand, die der Konzentration an in einem PDL-Komplex gebundenen Porphyrin entspricht, gilt dann

$$\begin{aligned} [hs]_{PSS_a} &= (K_a \cdot [PDL_a] + K_b \cdot [PDL_b]) \cdot [P] \\ &= (X_a \cdot K_a + (1 - X_a) \cdot K_b) \cdot [PDL]_{total} \cdot [P] \end{aligned} \quad (95)$$

Mit der Pseudo-Assoziationskonstante

$$K'_a = X_a \cdot K_a + (1 - X_a) \cdot K_b \quad (96)$$

ergibt sich für die Konzentration an High-Spin-Porphyrin im  $PSS_a$  also ein Ausdruck mit einer Form, die dem entsprechenden Ausdruck im System mit einem vollständig konvertierbaren PDL analog ist:

$$[hs]_{PSS_a} = K'_a \cdot [PDL]_{total} \cdot [P] \quad (97)$$

Diese Pseudoassoziationskonstante lässt sich auch in die Massenbilanz des Porphyrins einführen:

$$\begin{aligned} [P]_{total} &= [P] + [P] \cdot (K_a \cdot [PDL_a] + K_b \cdot [PDL_b]) \\ &= [P] + (X_a \cdot K_a + (1 - X_a) \cdot K_b) \cdot [PDL]_{total} \cdot [P] \\ &= [P] + K'_a \cdot [PDL]_{total} \cdot [P] \\ &= [P] \cdot (1 + K'_a \cdot [PDL]_{total}) \end{aligned} \quad (98)$$

Substituiert man die Porphyrin-Konzentration  $[P]$  in Gleichung 97 gemäß diesem Ausdruck für die Porphyrin-Massenbilanz, so ergibt sich für die Konzentration an High-Spin-Porphyrin im photostationären Zustand  $PSS_a$  der Ausdruck

$$[hs]_{PSS_a} = [P]_{total} \frac{K'_a \cdot [PDL]_{total}}{1 + K'_a \cdot [PDL]_{total}}, \quad (99)$$

der analog zu dem entsprechenden Ausdruck im Falle eines vollständig konvertierbaren PDLs ist.

Für den photostationären Zustand  $PSS_b$  lässt sich auf die gleiche Weise eine Pseudoassoziationskonstante einführen, die das gemäß der Konzentrationsanteile gewichtete Mittel der Assoziationskonstanten der beiden PDL-Photoisomere  $PDL_a$  und  $PDL_b$  im photostationären Zustand  $PSS_b$  ist.

$$K'_b = X_b \cdot K_a + (1 - X_b) \cdot K_b \quad (100)$$

Mit diesen Pseudoassoziationskonstanten  $K'_a$  und  $K'_b$  ergibt sich für die Switching-Efficiency (SE) in einem System mit einem nicht vollständig konvertierbaren PDL ganz analog zum System mit vollständig konvertierbarem PDL

$$SE = 100 \cdot \frac{[PDL]_{total} \cdot (K'_a - K'_b)}{(1 + K'_b \cdot [PDL]_{total}) \cdot (1 + K'_a \cdot [PDL]_{total})} \quad (101)$$

und für die PDL-Konzentration ( $[PDL]_{opt}$ ), für die sich bei gegebenen  $X_a$ ,  $X_b$ ,  $K_a$  und  $K_b$  die höchste Switching-Efficiency ( $SE_{max}$ ) ergibt

$$[PDL]_{opt} = \frac{1}{\sqrt{K'_a \cdot K'_b}} \quad (102)$$

Somit ergeben sich in einem System mit nicht vollständig konvertierbarem PDL bei einem hohen PDL-Überschuss die  $SE_{\max}$  und die dazugehörige PDL-Konzentration  $[PDL]_{\text{opt}}$  direkt aus den PDL-Isomerenverhältnissen  $X_a$  und  $X_b$  in den beiden photo-stationären Zuständen  $PSS_a$  und  $PSS_b$  sowie den Assoziationskonstanten der PDL-Photosiomere  $K_a$  und  $K_b$ . Die beiden Parameter  $SE_{\max}$  und  $[PDL]_{\text{opt}}$  sind also auch in diesem Falle charakteristische, zusammensetzungsunabhängige Parameter des PDL-gesteuerten Systems.

### 5.3. Inhalt der Daten-CD

#### **GAUSSIAN® Job Files (GJF) der konvergierten Strukturen der durchgeführten Geometrieoptimierungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie**

- Divanadatkomplex des phenoxoverbrückten Rezeptors **5**
- Ethylendiaminkomplex des *cis*-Isomers des 3,3'-Diacetamidodiazocins (*cis*-**183**)
- Hydroxokomplex des *cis*-Isomers des azobenzolverbrückten Rezeptors **4**
- Hydroxokomplex des phenoxoverbrückten Rezeptors **5**
- twist-Konformation des *trans*-Diazocins (*trans*-**45**)

#### **RES-Files der Röntgenkristallstrukturen**

- Chloridsalz des phenoxoverbrückten Rezeptors **5**
- *cis*-3,3'-Diacetamidodiazocin (*cis*-**183**)
- *cis*-3,3'-Diaminodiazocin (*cis*-**168**)
- Divanadiumsäuredimethylesterkomplex des phenoxoverbrückten Rezeptors **5**
- Formiatkomplex des phenoxoverbrückten Rezeptors **5**
- Nitratsalz des phenoxoverbrückten Rezeptors **5**

## 6. Abkürzungsverzeichnis

CAPS	3-(Cyclohexylamino)-1-propansulfonsäure
CHES	2-(Cyclohexylamino)ethansulfonsäure
ci	chemische Ionisation
d	Tag
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DMSO	Dimethylsulfoxid
ei	electron impact ionisation
EPPS	3-[4-(2-Hydroxyethyl)piperazin-1-yl]propan-1-sulfonsäure
ESI	Elektrospray-Ionisation
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
h	Stunde
HEPES	2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure
IR	infrarot
i. Vak.	im Vakuum
LD-CISSS	light-driven coordination-induced spin-state switch
MALDI	matrix-unterstützte Laserdesorptionsionisation
min.	Minute
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	magnetische Kernresonanz
PDL	photodissozierbarer Ligand (photo dissociable ligand)
PSS	photostationärer Zustand
Rückfl.	Rückfluss
SE	Switching-Efficiency
THF	Tetrahydrofuran
UV-Vis	ultraviolett-sichtbar
VBA	VISUAL BASIC FOR APPLICATIONS

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Lehrbuch der Biochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] G. Steinberg-Yfrach, P. Liddell, S. Hung, A. Moore, D. Gust, T. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239-241.
- [3] G. Steinberg-Yfrach, J. Rigaud, E. Durantini, A. Moore, D. Gust, T. Moore, *Nature* **1998**, *392*, 479-482.
- [4] S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1983**, 747-750.
- [5] S. Shinkai, K. Inuzuka, K. Hara, T. Sone, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2150-2155.
- [6] S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Honda, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2879-2884.
- [7] B. Buchheim-Stehn, *Diplomarbeit*, CAU Kiel, **2004**.
- [8] B. Buchheim-Stehn, *Dissertation*, CAU Kiel, **2008**.
- [9] H. Sell, *Diplomarbeit*, CAU Kiel, **2008**.
- [10] A. Gehl, *Diplomarbeit*, CAU Kiel, **2008**.
- [11] H. Sell, A. Gehl, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 81-89.
- [12] A. Gehl, *Dissertation*, CAU Kiel, **2012**.
- [13] S. Reichert, *Diplomarbeit*, CAU Kiel, **2002**.
- [14] R. Harrer, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 234-241.
- [15] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1985**, 1155-1157.
- [16] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7047-7058.
- [17] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1988**, 397-399.
- [18] 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.
- [19] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1991**, 451-453.
- [20] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.

- [21] P. S. Pregosin, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, **1991**.
- [22] D. Rehder, T. Polenova, M. Bühl, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2007**, *62*, 50-114.
- [23] D. C. Crans, P. K. Shin, K. B. Armstrong, in *Mechanistic Bioinorganic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1995**.
- [24] N. D. Chasteen, *Struct. Bond.* **1983**, *53*, 105-138.
- [25] D. C. Crans, A. D. Keramidas, C. Drouza, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *109*, 245-248.
- [26] X. Zhang, W. Woggon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 14138-14139.
- [27] D. H. Vance, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9397-9398.
- [28] S. Mizukami, T. Nagano, Y. Urano, A. Odani, K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3920-3925.
- [29] L. Fabbrizzi, N. Marcotte, F. Stomeo, A. Tagletti, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3965-3968.
- [30] M. Brzezick, M. Jarosz, J. Jurczak, *Pol. J. Chem.* **2006**, *80*, 1825-1829.
- [31] Y. Jang, E. Jun, Y. Lee, Y. Kim, J. Kim, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9603-9606.
- [32] M. McDonough, A. Reynolds, W. Lee, K. Jolliffe, *Chem. Commun.* **2006**, 2971-2973.
- [33] H. Lee, Z. Xu, S. Kim, K. Swamy, Y. Kim, S. Kim, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3828-3829.
- [34] D. Lee, S. Kim, J.-I. Hong, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4881-4884.
- [35] H. Lee, K. Swami, S. Kim, J. Kwan, Y. Kim, S. Kim, Y. Yoon, J. Yoon, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 243-246.
- [36] C. Bazzicalupi, A. Bencini, C. Giorgi, B. Valtancoli, V. Lippolis, A. Perra, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7207-7216.
- [37] R. Hanshaw, S. Hilker, H. Jiang, B. Smith, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8721-8724.
- [38] G. Ambrosi, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, A. Guerri, E. Macedi, M. Micheloni, P. Paoli, R. Pontellini, P. Rossi, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5901-5912.
- [39] K. Steinborn, *Diplomarbeit*, CAU Kiel, **2012**.
- [40] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Nather, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594-15595.
- [41] C. Bornholdt, *Dissertation*, CAU Kiel, **2008**.



- [42] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9928-9937.
- [43] P. Düllberg, *Z. Phys. Chem.* **1903**, *45*, 129-181.
- [44] L. Pettersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chem. Scr.* **1983**, *22*, 254-264.
- [45] L. Pettersson, I. Andersson, B. Hedman, *Chem. Scr.* **1985**, *25*, 309-317.
- [46] K. Holmström, *Dissertation*, Universität Umeå, **1988**.
- [47] I. Andersson, L. Pettersson, J. Hastings, O. Howarth, *Dalton Trans.* **1996**, *16*, 3361-3367.
- [48] J. J. Cruywagen, J. B. B. Heyns, *Polyhedron* **1991**, *10*, 249-253.
- [49] P. Comba, L. Helm, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1406-1420.
- [50] D. C. Crans, C. D. Rithner, L. A. Theisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2901-2908.
- [51] M. Whittaker, J. Asay, E. Eyring, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1005-1008.
- [52] H. Schmidt, I. Andersson, D. Rehder, L. Pettersson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 251-257.
- [53] J. Lee, J. Park, M. Lah, J. Chin, J. Hong, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3729-3731.
- [54] T. Koike, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8935-8941.
- [55] T. Koike, S. Kajitani, I. Nakamura, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1210-1219.
- [56] E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3068-3076.
- [57] A. Grauer, A. Riechers, S. Ritter, B. König, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8922-8927.
- [58] S. K. Kim, D. H. Lee, J.-I. Hong, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 23-31.
- [59] X. Zhang, *Dissertation*, Universität Basel, **2005**.
- [60] T. Fricke, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- [61] S. Schmidtbauer, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2009**.
- [62] J. J. de Lange, J. M. Robertson, I. Woodward, *Proc. R. Soc. London* **1939**, *171*, 398-410.
- [63] G. C. Hampson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1941**, 409.
- [64] H. J. Rau, *J. Photochem.* **1984**, *26*, 221.
- [65] A. K. Singh, K. S. Madhusoodnan, *Natl. Acad. Sci. Lett.* **1998**, *21*, 243-246.

- [66] S. Torelli, C. Belle, I. Gautier-Luneau, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, J. M. Latour, L. Le Pape, D. Luneau, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3526-3536.
- [67] K. Maie, M. Nakamura, K. Yamana, *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2006**, *25*, 453-462.
- [68] T. Weyl (Begr.), J. Houben (Hrsg.), K. H. Büchel (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1965**.
- [69] S. S. Mahajan, V. A. Kamath, *Ind. J. Chem.* **2005**, *44*, 1713-1716.
- [70] J. Liu, B. Li, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3273-3278.
- [71] N. K. Chaudhuri, T. J. Ball, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1981**, *18*, 1189-1196.
- [72] A. Fuerstner, R. Csuk, C. Rohrer, H. Weidmann, *Perkin Trans.* **1988**, 1729-1734.
- [73] I. Meunier, A. K. Mishra, B. Hanquet, P. Cocolios, R. Guillard, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 685-695.
- [74] N. G. Lukyanenko, S. S. Basok, L. K. Filonova, *Perkin Trans.* **1988**, 3141-3148.
- [75] N. G. Luk'yanenko, S. S. Basok, L. K. Filonova, N. V. Kulikov, V. N. Pastushok, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, *26*, 346-349.
- [76] S. Pulacchini, M. Watkinson, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4233-4238.
- [77] T. Alfheim, S. Buoéen, J. Dale, K. D. Krautwurst, *Acta Chem. Scand.* **1986**, *40*, 40-49.
- [78] I. P. Beletskaya, A. D. Averin, A. A. Borisenko, F. Denat, R. Guillard, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1433-1435.
- [79] S. K. Sharma, S. Upreti, R. Gupta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3247-3259.
- [80] S. K. Sharma, G. Hundal, R. Gupta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 621-636.
- [81] A. Bistrzycki, F. Ulfers, *Chem. Ber.* **1890**, *23*, 1876-1880.
- [82] H. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [83] J. Nishimura, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 2506-2511.
- [84] M. Jereb, M. Zupan, S. Stavber, *Helv. Chim. Acta* **2009**, 555.
- [85] S. Stavber, J. Iskra, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 483-488.
- [86] G. L. Blanc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1923**, *33*, 313-319.
- [87] R. C. Fuson, C. H. McKeever, *Org. React.* **1942**, *1*, 63-90.

- [88] G. Stones, R. Tripoli, C. L. McDavid, K. Roux-Duplatre, A. R. Kennedy, D.C. Sherrington, C. L. Gibson, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 374-384.
- [89] M. Belema, A. Good, J. Goodrich, R. Kakarla, G. Li, O. Lopez, V. Nguyen, J. Kapur, Y. Qui, J. Romine, D. Laurent, M. Serrano-Wu, L. Snyder, F. Yang, *Patent US 2010/0068176A1*, **2010**.
- [90] Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4508-4510.
- [91] K. Rueck-Braun, S. Kempa, B. Priewisch, A. Richter, S. Seedorff, L. Wallach, *Synthesis* **2009**, 4256-4267.
- [92] S. Samanta, C. Qin, A. J. Lough, G. A. Woolley, *Angew. Chem. Int. ed.* **2012**, *51*, 6452-6455.
- [93] R. Herges, *mündliche Mitteilung* **2012**.
- [94] N. J. Schoenfeldt, A. W. Korinda, J. M. Notestein, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1640-1642.
- [95] T. Maruyama, Y. Fujie, N. Oya, E. Hosaka, A. Kanazawa, D. Tanaka, Y. Hattori, J. Motoyoshiya, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6927-6933.
- [96] A. Sharifi, R. Hosseinzadeh, M. Mirzaei, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 329-332.
- [97] J. L. Bolliger, C. M. Frech, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1180-1187.
- [98] M. Beller, C. Breindl, T. H. Riermeier, A. Tillack, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1403-1412.
- [99] L. Yan, Z. Ye, C. Peng, S. Zhang, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2725-2727.
- [100] K.-Q. Ling, L. M. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4777-4784.
- [101] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3738-3740.
- [102] H. Rau, H. Dürr (Hrsg.), H. Bouas-Laurent (Hrsg.), *Azocompounds in Photochromism, Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [103] K. Samanta, G. Panda, N. Srivastava, S. Saha, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1553-1564.
- [104] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [105] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [106] M. T. Beck, I. Nagypal, *Chemistry of Complex Equilibria*, John Wiley & Sons, Chichester, **1990**.
- [107] M. Maeder, Y.-M. Neuhold, *Practical Data Analysis in Chemistry*, **2006**.
- [108] K. A. Connors, *Binding Constants*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.

- [109] N. Ingri, I. Andersson, L. Pettersson, A. Yagasaki, L. Andersson, K. Holmström, *Technical Report UMINORG - LAKE 1- 97*, Universität Umeå, Umeå, **1997**.
- [110] C. Davies, *Ion Association*, Butterworth, Washington, D.C., **1962**.
- [111] P. Gans, *Data Fitting in the Chemical Science*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **1992**.
- [112] S. Del Piero, A. Melchior, P. Polese, R. Portanova, M. Tolazzi, *Ann. Chim.* **2006**, *96*, 29-49.
- [113] K. Levenberg, *Q. Appl. Math.* **1944**, *2*, 164-168.
- [114] D. W. Marquardt, *J. SIAM* **1963**, *11*, 431-441.
- [115] D. C. Harris, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 119-121.
- [116] R. de Levie, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1594-1598.
- [117] K. Selmezi, C. Michel, A. Milet, I. Gautier-Luneau, C. Philouze, J.-L. Pierre, D. Schnieders, A. Rompel, C. Belle, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9093-9106.
- [118] J. L. Bock, *J. Inorg. Biochem.* **1980**, *12*, 119-130.
- [119] M. M. Crutchfield, C. F. Callis, R. R. Irani, G. C. Roth, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 813-817.
- [120] Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 215-236.
- [121] G. Jander, E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, S. Hirzel, Stuttgart, **1984**.
- [122] D. C. Crans, P. K. Shin, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1797-1806.
- [123] D. C. Crans, R. L. Bunch, L. A. Theisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7597-7607.
- [124] M. Casny, *Dissertation*, Uni Hamburg, **2003**.
- [125] J. Fuchs, S. Majour, R. Plam, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31*, 544-548.
- [126] R. L. Frost, S. J. Palmer, J. Cejka, J. Sejkora, J. Plasil, S. Bahfenne, E. C. Keeffe, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1701-1710.
- [127] G. Busca, G. Ricchiardi, D. S. H. Sam, J.-C. Volta, *Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1161-1170.
- [128] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4518-4519.
- [129] E. E. Hamilton, P. E. Fanwick, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 78-82.
- [130] M. Iuliano, *Ann. Chim.* **1994**, *84*, 187-209.

- [131] Sigma-Aldrich, *Technical Librarby. Buffer pKa/pH Tables and Formulas*, <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/core-bioreagents/learning-center/technical-library.html#pH>.
- [132] S. Macura, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 95-117.
- [133] C. L. Perrin, R. K. Gipe, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4036-4038.
- [134] Q.-X. Xiang, J. Zhang, P.-Y. Liu, C.-Q. Xia, Z.-Y. Zhou, R.-G. Xie, X.-Q. Yu, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1661-1669.
- [135] C. Schütt, *mündliche Mitteilung* **2012**.
- [136] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445-448.
- [137] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243-16250.
- [138] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16358-16368.
- [139] T. Wendler, *aktuelle Arbeiten*, CAU Kiel, **2012**.
- [140] J. Otsuki, K. Narutaki, J. M. Bakke, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 356-357.
- [141] J. Otsuki, N. Narutaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1537-1544.
- [142] J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 32-56.
- [143] K. Suwa, J. Otsuki, K. Goto, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2106-2108.
- [144] S. Thies, *Dissertation*, CAU Kiel, **2012**.
- [145] C. Frassinetti, S. Ghelli, P. Gans, A. Sabatini, M. S. Moruzzi, A. Vacca, *Anal. Biochem.* **1995**, *231*, 374-382.
- [146] F. A. Walker, E. Hui, J. M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2390-2397.
- [147] H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1-7.
- [148] A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6183-6195.
- [149] L. Sun, M. Burkitt, M. Tamm, M. K. Raymond, M. Abrahamsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6834-6842.
- [150] A. Bistrzycki, F. Ulfers, *Chem. Ber.* **1892**, *25*, 1991-1995.
- [151] W. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.

- [152] Yoshida, Yamashita, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **1978**, *36*, 406.
- [153] S. J. Lange, J. W. Sibert, C. L. Stern, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8175-8188.
- [154] C. Bazzicalupi, A. Bencini, V. Fusi, M. Micheloni, P. Paoletti, B. Valtancoli, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7508-7510.
- [155] J. Romba, D. Kuppert, B. Morgenstern, C. Neis, S. Steinhauser, T. Weyhermueller, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 314-328.
- [156] P. Wessig, F. Legart, B. Hoffmann, H. G. Henning, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 979-982.
- [157] R. Matel, *Rev. Roum. Chim.* **1966**, *11*, 843.
- [158] M. von Braun, J. Rawicz, *Chem. Ber.* **1916**, *49*, 799-806.
- [159] E. Noelting, A. Collin, *Chem. Ber.* **1884**, *17*, 261-268.
- [160] H. J. Kim, H. J. Cho, H. Kim, S. H. Lee, T. Sim, K. H. Yoo, M. I. El-Gamal, C.-H. Oh, J.-M. Hah, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 3269-3273.
- [161] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **1886**, *234*, 354-363.
- [162] H. Duval, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, *7*, 727-732.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Hanno Sell  
Geburtstag: 20. Juli 1981  
Geburtsort: Kiel  
Nationalität: deutsch  
Privatanschrift: Nußbaumkoppel 2  
24119 Kronshagen  
Telefonnummer: 0431 / 3100437  
E-Mail: hanno.sell@gmx.de

## Schulbildung

07/1988 – 02/1990 Friedrich-Junge-Grundschule, Kiel  
03/1990 – 06/1992 Grund- und Hauptschule Suchsdorf, Kiel  
08/1992 - 06/2001 Gymnasium Kronshagen, Kronshagen

## Wehrdienst

07/2001 – 04/2002 Panzeraufklärungskompanie 70, Eutin

## Studium

Chemie, Diplom  
04/2002 -04/2005 Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
10/2004 Vordiplom  
04/2005 -09/2008 Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Diplomarbeit bei Prof. R. Herges  
„Synthese von Liganden für Divanadat“  
Organische Chemie, Promotionsstudium  
seit 10/2008 Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Doktorarbeit bei Prof. R. Herges  
„Synthese photoschaltbarer Oxoanionenrezeptoren und  
Analyse ihrer Komplexbildungseigenschaften“