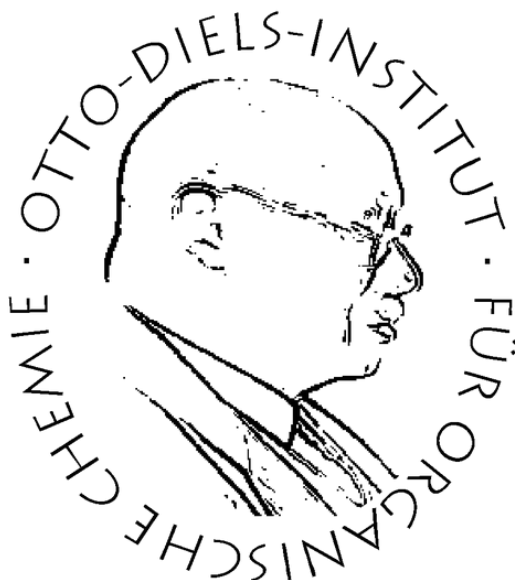


**Entwicklung und Synthese von Diazocinen mit
verbesserten Eigenschaften und ihre Anwendung in der
supramolekularen Chemie, in responsiven Materialien und
der Oxoanionenkondensation**



Dissertation

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

vorgelegt von

Daniel Mathias Hugenbusch

Otto Diels-Institut für Organische Chemie

Kiel 2024

„Oh mo ne la Sa mit los fett Brat“

Loriot

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Rainer Herges
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Christian Peifer
Tag der mündlichen Prüfung:	17. Juli 2024
Zum Druck genehmigt:	17. Juli 2024

Hiermit erkläre ich, Daniel Mathias Hugenusbusch, an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation durch mich selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde. Diese Doktorarbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. Rainer Herges, durch mich eigenständig und anhand der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst worden. Diese Arbeit wurde weder in Auszügen, noch vollständig an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Dies ist mein erster Promotionsversuch und mir wurde kein akademischer Grad aberkannt.

Kiel, den 17. Juli 2024

(Daniel Mathias Hugenusbusch)

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
sowie teilweise im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 677
„Funktion durch Schalten“
im Zeitraum von Mai 2018 bis Mai 2024 angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

D. Hugenbusch, M. Lehr, J.-S. von Glasenapp, A. J. McConnell, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202212571.

M. H. Burk, D. Hugenbusch, C. Arndt, L. Pott, M. Hauck, J. Drewes, S. Rehders, T. Strunskus, T. Hartig, F. Schütt, R. Adelung, R. Herges, C. Selhuber-Unkel, F. Faupel and S. Schröder, *ChemRxiv* **2023**.

Danksagung

Obgleich diese Arbeit nur meinen Namen trägt, haben diverse Personen maßgeblichen Anteil an deren erfolgreicher Fertigstellung. Auch wenn ich nicht alle hier im Detail erwähnen kann, bin ich jedem Einzelnen außerordentlich dankbar und es sei nicht nur dieser Abschnitt, sondern im Grunde die gesamte Arbeit gewidmet.

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Rainer Herges nicht nur für die Bereitstellung dieses Themas, die Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen in meine Arbeit, sondern besonders für das angenehm unaufgeregte und dennoch stets konstruktive gemeinsame Diskutieren und Tüfteln an diversen Projekten bedanken.

Prof. Dr. Christian Peifer gebührt mein besonderer Dank für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Den übrigen Mitgliedern der Prüfungskommission, Prof. Dr. Frank Sönnichsen und Prof. Dr. Bernd Hartke, danke ich für das Interesse an meinen Forschungsergebnissen und die freundlicher Weise dafür investierte Zeit.

Allen Mitgliedern der spektroskopischen Abteilung des Instituts bin ich ebenfalls zu großem Dank verpflichtet, da sie mir die Ergebnisse der zahllosen Tage im Labor überhaupt erst sicht- und greifbar gemacht haben.

Die Jahre der Promotion wären sehr viel eintöniger und einseitiger gewesen, hätte ich nicht eine Vielzahl großartiger Kooperationspartner mit spannenden Themen und Ideen gehabt, die viele meiner Projekte immens bereichert haben.

Meinen Praktikanten, Bachelorstudenten und Hiwis Friedrich, Josephine, Niclas, Niklas und Ryota danke ich für ihren Arbeitseifer und den wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit.

Ganz besonders danke ich meinen Laborkollegen Artjom, Daniel, Flo, Mike, Niklas und Torben für die unzähligen, gemeinsam verbrachten Stunden, die entspannten Gespräche auch abseits der Chemie und die fröhlichen Feierabendrunden. Nicht nur dank unseres guten Musikgeschmacks habt ihr die Jahre sehr kurzweilig gemacht!

Allen übrigen Mitarbeitern des Instituts und besonders des Arbeitskreises danke ich, dass jeder stets ein offenes Ohr hatte und für eine produktive Arbeitsatmosphäre gesorgt hat. Vor allem unsere gemeinsamen Kaffeepausen und die zugehörigen, manchmal arg kreativen Gespräche werde ich nicht nur in guter Erinnerung behalten, sondern definitiv sehr vermissen.

Für das konstruktive Korrekturlesen und den damit verbundenen Feinschliff dieser Arbeit danke ich Fabian, Julia, Kim, Marc und Thomas.

Darüber hinaus möchte ich allen Personen danken, die mich auch abseits des universitären Umfeldes in den letzten Jahren begleitet haben, vor allem auch bei den mir so wichtigen sportlichen Aktivitäten. Hier haben sich unschätzbar wertvolle Freundschaften entwickelt.

Besonders möchte ich noch Lasse und Marc für die Hilfsbereitschaft, Aufrichtigkeit und Weisheit danken. Eure stets ehrlichen Meinungen, spannenden Gespräche und Tipps schätze ich wirklich sehr!

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie und im Besonderen meinen Eltern und meinem Bruder für die stete Hilfe, Unterstützung und positive Prägung in den letzten Jahrzehnten danken. Ich bin sehr dankbar dafür, dass Ihr mein naturwissenschaftliches Interesse geweckt, gefördert und maßgeblich beeinflusst habt.

Kurzdarstellung

Die Photoschaltbarkeit einzelner Moleküle stellt ein wirksames Hilfsmittel dar, um auf molekularer Ebene technische oder biologische Systeme gezielt zu steuern und zu beeinflussen. Einer umfassenden Nutzung der bekannten Photoschalter standen jedoch häufig Einschränkungen, meist aufgrund unzureichender photochemischer Eigenschaften, im Wege. Eine hohe Quantenausbeute und gute Schalteffizienz zeichnen das Diazocin aus, welches strukturell an das bekannte Azobenzol angelehnt ist. Trotz zumeist überlegenen photochemischen Eigenschaften und intensiver Optimierungsarbeiten vor allem in Hinblick auf die synthetische Zugänglichkeit, gibt es noch eine Reihe von Nachteilen, die die Nutzbarkeit von Diazocinen einschränken. Im Fokus dieser Arbeit standen daher Optimierungen der Eigenschaften, sowie teilweise darauf aufbauend die Etablierung von Diazocinen für unterschiedlichste Anwendungen.

Die Funktionalisierung dieser Klasse von Photoschaltern war bisher problematisch, da nur wenig universelle Syntheserouten bekannt waren. Die in dieser Arbeit entwickelte und getestete Funktionalisierung mittels einer Triazoleinheit bietet einen modularen Ansatz, der eine schnelle und einfache Funktionalisierung unter Erhalt der guten photochemischen Eigenschaften verspricht. Auf Grundlage dieses synthetischen Konzeptes konnten zwei diazocinbasierte, isomere Liganden erhalten werden, die mit Co(II)-Ionen selbstorganisierte, supramolekulare Helicatstrukturen bilden. Die *Z/E*-Isomerisierung eines Gemisches beider Liganden unter Anwesenheit von Co(II)-Ionen bietet die Möglichkeit, Helicate zu erhalten, die ausschließlich aus einem der Liganden bestehen. Die lichtgesteuerte Umwandlung zwischen den beiden Helicaten läuft innerhalb von Sekunden ohne Ermüdungserscheinungen über eine Vielzahl an Zyklen ab.

In einem weiteren Teil der Arbeit sollte nach dem Vorbild der ATP-Synthase die lichtgetriebene Oxoanionenkondensation durch photoschaltbare Rezeptoren ermöglicht werden. Mehrere Rezeptorendesigns konnten synthetisch nicht realisiert werden, bis ein diazocinbasierter Rezeptor dank des zuvor entwickelten modularen Ansatzes über eine Triazoleinheit dargestellt werden konnte. Das Koordinationsverhalten in Bezug auf Vanadate und Phosphate erwies sich allerdings als sehr komplex, eine gezielte Anreicherung selektiver Spezies konnte nicht nachgewiesen werden.

Im dritten Teil der Arbeit konnten mit Hilfe einer vierfachen Stillekupplung an einem – ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit dargestellten – tetrabromierten Diazocin ein substituiertes, sowie ein unsubstituiertes Triphenyldiazocin erhalten werden. Dieser modulare Syntheseansatz führt zu Diazocinen, die nicht nur potentiell eine verbesserte Kraftübertragung, sondern auch bathochrom verschobene Schaltwellenlängen aufweisen.

In einem weiteren Projekt wurden Diazocine dargestellt und anschließend als Komonomere von einem Kooperationspartner in iCVD-Polymerisationen verwendet. Ein Polymer bestehend aus dem *para*-Divinyldiazocin und HEMA zeigte nach Bestrahlung mit blauem Licht nicht nur eine Farbänderung, sondern auch eine signifikante Verformung. Die mit grünem Licht induzierte Rückisomerisierung führte zu einer Wiederherstellung der Ausgangsfarbe, aber nicht der ursprünglichen Form.

Mit dem Ziel, eine weitere universelle Funktionalisierungsmethode für Diazocine zu entwickeln, wurde versucht, geeignete Vorläuferverbindungen zur Generierung von Arinen im DiazocinGrundgerüst zu identifizieren und synthetisieren. Ein Diazocin als Arinprecursor konnte erfolgreich dargestellt werden, eine Arin-Generierung gelang jedoch nicht.

Abstract

The photoswitchability of individual molecules represents an effective tool for controlling and manipulating technical or biological systems at the molecular level. However, a broader use of the known photoswitches was often hampered by limitations, mostly due to insufficient photochemical properties. Diazocines, which are structurally related to the well-known azobenzenes, are characterized by high quantum yields and good switching efficiencies. Despite mostly superior photochemical properties and intensive optimization work, especially with respect to synthetic accessibility, there are still a number of drawbacks that limit the application of diazocines. Therefore, this work focused on optimizations with regard to the photochemical properties and synthetic accessibility of diazocines enabling a variety of applications.

Functionalization of this class of photoswitches has ever been problematic because only a few general synthetic routes have been used so far. In this work the functionalisation of diazocines with triazol units was developed. It offers a modular approach that allows fast and simple functionalisation while maintaining good photochemical properties. Based on this synthetic concept, two diazocine-based isomeric ligands were obtained, which form self-assembled supramolecular helicate structures with Co(II) ions. *Z/E*-isomerization of a mixture of both ligands in the presence of Co(II) ions offers the possibility of obtaining helicates consisting exclusively of one of the ligands. The light-driven transformation between the two helicates proceeds within seconds over a large number of cycles without fatigue.

In another project, following the model of ATP-synthase, light-driven oxoanion condensation should be enabled by photoswitchable receptors. Several receptor designs were developed but the target molecules were synthetically not accessible. Finally, a diazocine-based receptor could be synthesized via a triazole unit using the modular approach developed previously. However, the coordination behavior with respect to vanadates and phosphates proved to be very complex, and oxoanion condensation could not be demonstrated.

Via a fourfold Stille-coupling starting from tetrabromo diazocine, a substituted as well as an unsubstituted triphenylenediazocine could be prepared. This modular synthetic approach leads to diazocines that not only should provide improved force transmission, but also feature bathochromically shifted switching wavelengths.

In a further project, diazocines were prepared and subsequently used as comonomers in iCVD polymerizations by a collaboration partner. A polymer consisting of *para*-divinyldiazocine and HEMA showed a color change and a significant, macroscopic deformation after irradiation with blue light. Reisomerization induced with green light restored the initial color but not the original shape.

With the aim of developing another generally applicable functionalization method for diazocines, attempts were made to develop and synthesize suitable precursor compounds for the generation of arines in the diazocine backbone. A diazocine as an arine precursor was successfully presented, but arine generation was not successful.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Photoschalter	1
1.2 Thermodynamik und Photodynamik	2
1.3 Eigenschaften für die Anwendung von Photoschaltern	3
1.4 Arten von Photoschaltern	4
1.4.1 Spiropyran	4
1.4.2 Diarylethen	5
1.4.3 Stilben und <i>stiff-stilbene</i>	5
1.4.4 Azobenzol	6
1.4.5 Diazocin	7
1.5 Synthese von Diazocinen	8
1.5.1 Reduktive Diazocinsynthese	9
1.5.2 Oxidative Diazocinsynthese	10
1.5.3 Diazocinsynthese über C-N-Kreuzkupplung	11
1.6 Herausforderungen bei der Nutzung von Diazocinen für die Energiekopplung	11
1.6.1 Funktionalisierbarkeit	11
1.6.2 Reduzierung der Rotationsfreiheitsgrade	12
1.6.3 Verbesserung der Kraftübertragung	12
1.6.4 Elektronische Entkopplung	13
1.6.5 Rotverschiebung der Schaltwellenlänge	13
2. Aufgabenstellung	15
3. Die CuAAC-Reaktion als postsynthetische Funktionalisierung des Diazocins	17
3.1 Konzeption	17
3.2 Syntheseplanung	18
3.3 Darstellung des Aziddiazocins 2 über den Weg des Dibromdiazocins 3	20
3.4 Testreaktion zu dem CuAAC „Click“-Produkt 16	23
3.5 Synthese des Aziddiazocins 2 ausgehend vom einfach azidfunktionalisierten Diazocin 14	25
3.6 Darstellung des Aziddiazocins	26
3.7 Testreaktion zu dem CuAAC „Click“-Produkt 13	26
3.8 Synthese des <i>para</i> -substituierten Triazol-pyridyldiazocins 18	27
3.9 Fazit zur Diazocinfunktionalisierung über die CuAAC-Reaktion	29
4. Lichtgesteuerte Bildung zweier regioisomerer diazocinbasierter Cobalt-Helicate	31
4.1 Theoretischer Hintergrund	31
4.2 Zusammenfassung der Veröffentlichung	33

4.3 Fazit zur lichtgesteuerten Umwandlung zweier selbstassemblierten Diazocinhelicate.....	40
5. Entwicklung und Synthese photoschaltbarer Liganden für die Oxoanionenkondensation.....	43
5.1 Theoretischer Hintergrund	43
5.1.1 Die ATP-Synthase	43
5.2 Entwicklung artifizieller, lichtgetriebener Systeme zur ATP-Kondensation.....	44
5.3 Konzeption und vorhergehende Arbeiten	47
5.4 Syntheseplanung	48
5.5 Synthetischer Aufbau der Benzo-TACN-Einheit	49
5.5.1 Versuche der Synthese von 9-Nitrobenzotriazacyclononan (30) über den unsymmetrischen Ansatz	50
5.5.2 Versuche der Synthese von Benzotriazacyclononan (35) und 9-Nitrobenzotriazacyclononan (30) über den symmetrischen Ansatz.....	52
5.6 Syntheseversuche zur Darstellung des Tetraamindiazocins 31 als Precursor für das Benzo-TACN-Diazocin 28	55
5.6.1 Synthese Tetrahalogenierter Diazocine	57
5.6.2 Versuche der Synthese des Tetraamindiazocins 31 ausgehend von dem Tetrabromdiazocin 57	58
5.6.3 Versuche der Synthese des Benzo-TACN-Diazocins 28 über eine Kreuzkupplungsreaktion.....	59
5.7 Dipicolylamin-basierte Rezeptoren.....	60
5.7.1 Synthese des Liganden 72 von HONG <i>et al.</i>	62
5.7.2 Untersuchung der Koordinierung von Vanadaten durch den Rezeptor 72	63
5.7.3 Synthese des diazocinbasierten dpa-Rezeptors 73	65
5.7.4 Realisierung eines diazocinbasierten dpa-Rezeptors über CuAAC-Reaktion für die artifizielle Oxoanionenkondensation	72
5.8 Fazit zur Synthese von photoschaltbaren Oxoanionenrezeptoren.....	84
6. Entwicklung und Synthese neuartiger Diazocine mit erweiterten π-Elektronensystemen	85
6.1 Konzeption.....	85
6.2 Synthese der Triphenylendiazocine	86
6.3 Fazit zur Synthese von Diazocinen mit erweiterten π -Elektronensystemen.....	90
7. Diazocine als Aktuatoren in photoresponsiven Materialien	91
7.1 Prinzip der iCVD	91
7.2 Synthese der <i>meta</i> -substituierten Vinylidiazocine 113 und 114	92
7.3 Synthese des <i>meta</i> -substituierten Allyldiazocins 119	93
7.4 Synthese des <i>para</i> -substituierten Vinylidiazocins 110	94
7.5 Zusammenfassung der Veröffentlichung	97
8. „Arindiazocine“ als universeller, photochromer Baustein	123

8.1 Konzeption.....	123
8.2 Syntheseveruche zur Generierung des Arindiazocins 120 über die Anthranilsäure 121	124
8.2.1 Synthese des Acetamids 123	125
8.2.2 Versuchte Synthese der Diazocinvorstufe 126	126
8.2.3 Alternative Syntheseroute für die Darstellung des Anthranilsäurediazocins 121	127
8.3 Syntheseveruche zur Generierung des Arindiazocins 120 über den KOBAYASHI-Precursor.....	128
8.3.1 Synthese des Monomerbausteins 137	129
8.3.2 Synthese des Diazocins 140	130
8.3.3 Kreuzkupplungsversuche zur Einführung der TMS-Gruppe	130
8.3.4 Alternativer Syntheseveruch zur Darstellung des Arin-Precursors 136 ausgehend von dem Diazocin 140	132
8.4 Versuche zur Aringenerierung ausgehend von den Tetrahalogendiazocinen 56 und 57	133
8.5 Versuche zur Aringenerierung ausgehend von hypervalenten Iodspezies.....	134
9. Zusammenfassung.....	137
9.1. Verbesserung der Funktionalisierbarkeit von Diazocinen durch die CuAAC-Reaktion	137
9.2 Lichtgesteuerte Bildung zweier diazocinbasierter Cobalt-Helicate.....	138
9.3 Entwicklung und Synthese eines photoschaltbaren Liganden für die Oxoanionencondensation	139
9.4 Diazocine mit erweiterten π -Elektronensystemen	140
9.5 Entwicklung und Synthese von photoschaltbaren Monomeren für die Polymerisation per iCVD.....	140
9.6 Versuche der Synthese von „Arindiazocinen“	141
10. Ausblick	143
11. Experimenteller Teil	147
11.1 Allgemeine Arbeitstechniken	147
11.2. Verwendete Chemikalien	149
11.3. Synthesen.....	152
11.4 NMR-Titrationsmessungen.....	257
11.4.1. Zusammensetzung der Stammlösungen.....	257
11.4.2. NMR-Titrationen	258
12. Anhang.....	263
12.1 Abkürzungsverzeichnis	263
12.2 Begleitmaterial (<i>Supporting Information</i>) zu den Publikationen	267
12.2.1. Light-Controlled Destruction and Assembly: Switching Between Two Differently Composed Cage-Type Complexes.....	267

12.2.2. A freestanding photoswitchable aero-polymer with an incorporated bridged azobenzene: 3D structure, photoinduced motion, biocompatibility and potential application as photomechanical cell scaffold	351
12.3. Kristallographische Daten von 23,24-Dihydroditriphenyleno[2,3- <i>c</i> :2',3'- <i>g</i>][1,2]diazocin (102)	369
13. Literaturverzeichnis	377

1. Einleitung

In vielen Ökosystemen stellt Sonnenlicht die Hauptenergiequelle dar. Neben beispielsweise Cyanobakterien nutzen vor allem Pflanzen Phytochrome als Photorezeptoren um Art und Intensität der Einstrahlung zu detektieren und entsprechend auf die Gegebenheiten reagieren zu können.^[1] Als Photochrom dient dabei eine Bilin-Einheit, welche durch Infrarotlicht zu einer Isomerisierung der Doppelbindung zwischen den beiden terminalen Heterozyklen angeregt wird (s. **Abb. 1.1**).^[2] Dieser Prozess ist reversibel und der Ausgangszustand kann durch Absorption von fernem Infrarotlicht und erneuter Isomerisierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung wiederhergestellt werden.^[1] Diese Photoschaltung ist der Beginn einer komplexen, bisher nicht in allen Details aufgeklärten Signalkaskade, die meist zu Phosphorylierungs- oder Dephosphorylierungsprozessen führt.^[3] Auf diese Weise wird eine große Anzahl unterschiedlichster Prozesse reguliert, wozu beispielsweise Anpassung an Lichtverhältnisse, Carotinoid- oder Chlorophyllsynthese, circadianer Rhythmus oder Phototaxie gehören.^[4]

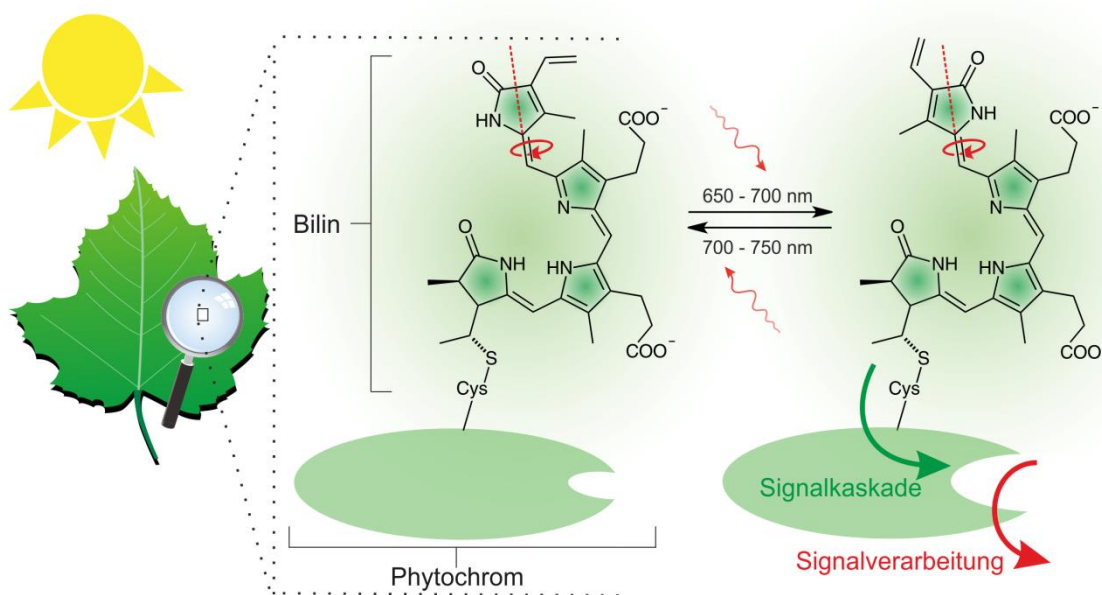


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse im Phytochrom einer Pflanze nach Photoanregung.

Das zugrundeliegende Prinzip der lichtinduzierten Steuerung von komplexen Prozessen auf molekularer Ebene findet auch in der modernen Synthesechemie Anwendung, wobei in diesem Fall sogenannte Photoschalter als lichtresponsive Einheit dienen können.^[5]

1.1 Photoschalter

Photochromie ist per Definition die reversible Umwandlung einer chemischen Spezies, die durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung in einer oder beiden Richtungen, zwischen zwei Formen mit unterschiedlichen Absorptionsspektren, hervorgerufen wird.^[6] Eine solche chemische Spezies wird auch als Photoschalter bezeichnet, wobei deren Umwandlung zwischen den beiden Formen eine Vielzahl der molekularen Eigenschaften wie

beispielsweise Brechungsindex, Dipolmoment, Flexibilität und vor allem die molekulare Geometrie entscheidend beeinflussen kann.^[7] Diese Änderungen lassen sich durch die gezielte Verwendung von Photoschaltern in molekularen Systemen und Materialien zu Nutze machen, um gewünschte Eigenschaften reversibel zu beeinflussen. Licht als Stimulus zeichnet sich dabei, gerade im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Stimuli wie Temperatur- oder pH-Änderung, durch mehrere Vorteile aus.^[8] Die primären Eigenschaften, wie Ausbreitungsrichtung, Wellenlänge, Intensität und Polarisation lassen sich exakt definieren und einstellen, was in einer hohen räumlichen und zeitlichen Kontrolle resultiert.^[9] Darüber hinaus lässt sich der Lichtstimulus selbst rückstandsfrei anwenden.^[5, 10] Ungeachtet des Potentials, das die Verwendung von Photoschaltern bietet, beschränken sich kommerzielle Anwendungen auf einige wenige Beispiele, wobei photochrome Gläser in Sonnenbrillen das prominenteste ist.^[11]

1.2 Thermodynamik und Photodynamik

Die Inkorporation von Photoschaltern in chemische Systeme oder Materialien eröffnet neuartige Anwendungsbereiche, da auf diesem Wege kinetisch stabilisierte metastabile Zustände erreicht werden können, die auf herkömmliche Art nicht oder nur schwer zugänglich sind.^[12] In der klassischen Thermodynamik (s. **Abb. 1.2**) wird die Besetzung eines Systems im Grundzustand bestehend aus einem stabilen (I, globales Energieminimum) und einem metastabilen Zustand (II, lokales Minimum) durch die Boltzmann-Verteilung definiert, wobei eine Besetzungsinversion nicht möglich ist.^[13]

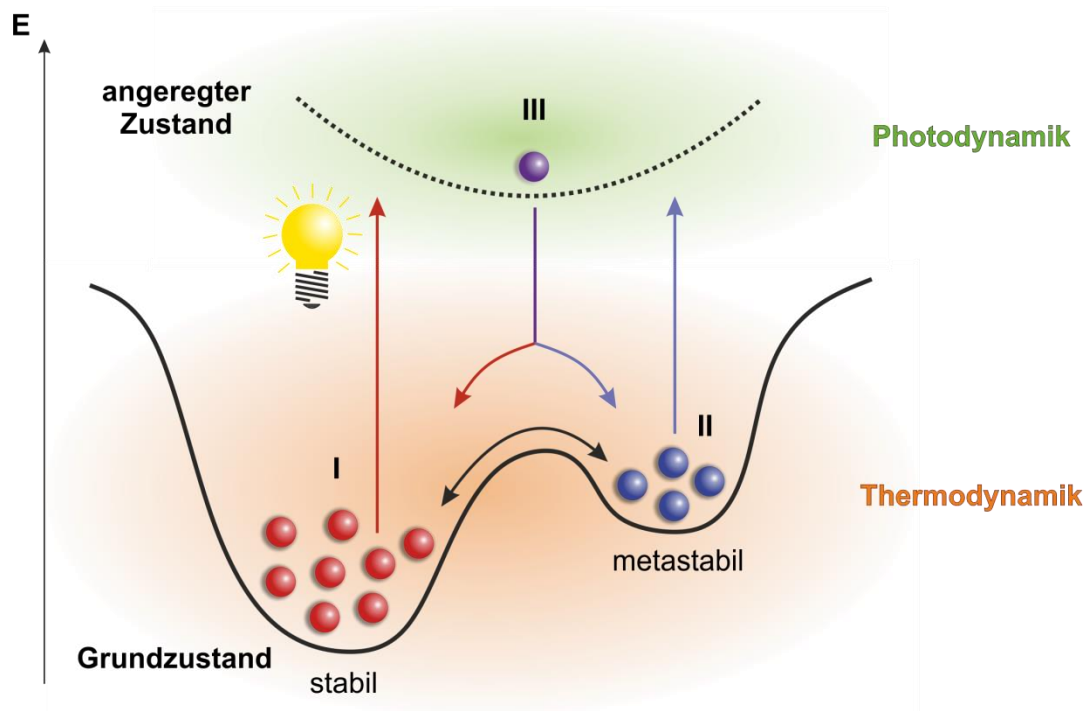


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Energiepotentialflächen eines Systems mit Photoschalter. In dem Grundzustandsniveau sind die Zustände I und II in einem klassischen thermodynamischen Gleichgewicht nach Boltzmann verteilt. Die Aktivierung des Photoschalters führt über den angeregten Zustand III zu einem neuen Besetzungsverhältnis der Zustände I und II.

Im Gegensatz dazu erfolgt eine elektronische Anregung von der Energiepotentialfläche des Grundzustandes über den Umweg eines elektronisch angeregten Zustandes (III), gefolgt von Relaxation hin zum lokalen Minimum (II) des Grundzustandes. Auf diese Weise lassen sich

Besetzungsverhältnisse der Zustände **I** und **II** erreichen, die zuvor nicht realisierbar waren.^[14] Eine Relaxation vom metastabilen Zustand (**II**) zurück in den Grundzustand (**I**), kann entweder thermisch, oder aber durch erneute Anregung des Photoschalters mit einer zweiten Wellenlänge induziert werden.^[15]

1.3 Eigenschaften für die Anwendung von Photoschaltern

Die Verwendung von Photoschaltern stellt ein wichtiges Hilfsmittel dar, um thermodynamische Gleichgewichte und energetische Zustände zu beeinflussen. Um dieses Potential ausschöpfen zu können, ist es zunächst nötig, den geeigneten Photoschalter anhand der Eigenschaften auszuwählen, bzw. diese in der gewünschten Richtung zu optimieren.

In vielen Fällen kann eine selektive Anregung von einem der beiden Zustände des Photoschalters nicht exklusiv erzielt werden, da die Absorptionsbanden der Isomere meist mehr oder weniger stark überlappen.^[16] Eine Vielzahl von Ansätzen zur Verbesserung der Bandenseparation ist in der Literatur bekannt, darunter die Verringerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz durch Vergrößerung des konjugierten π -Elektronensystems, geschickte Wahl von Substituenten oder Erzeugen von geometrischer Spannung im Photoschalter.^[17] Mit größerer Bandenseparation einher geht das Bestreben die Absorptionswellenlängen bathochrom zu verschieben um die Nutzung gewebe- und materialschädigender, kurzwelliger Strahlung zu umgehen und das Schalten im Bereich des „biooptischen Fensters“ zwischen 700 und 900 nm zu ermöglichen.^[18] Ein weiteres, sehr wichtiges Kriterium bei der Beurteilung eines Photoschalters, ist dessen Effizienz, also der Grad der erzielbaren Umwandlung zwischen dem stabilen und dem metastabilen Zustand. Dieser wird über das photostationäre Gleichgewicht (PSS, *engl.: photostationary state*), also den prozentual maximal akkumulierbare Anteil der metastabilen Spezies bei einer definierten Wellenlänge, angegeben. Maßgeblich abhängig ist dieser von der Quantenausbeute (ϕ) der photochromen Einheit, welche sich beispielsweise durch Verringerung der Freiheitsgrade im Photoschalter erhöhen lässt.^[16, 19]

Trotz des photochemischen „Umweges“ über den angeregten Zustand (s. **Abb. 1.2**), verhält sich das System im Grundzustand wiederum gemäß den Gesetzen der klassischen Thermodynamik. Dies bedeutet, dass die Relaxationsgeschwindigkeit vom metastabilen zurück in den stabilen Zustand einerseits von der Temperatur, aber vor allem durch die Energiebarriere zwischen diesen beiden Zuständen bestimmt wird.^[15] Die thermische Halbwertszeit ($t_{1/2}$) definiert den Zeitpunkt, an dem die Hälfte der zuvor angeregten Moleküle aus dem metastabilen zurück in den Grundzustand gelangt ist. Ansätze, diese Zeit zu verkürzen oder zu verlängern beinhalten die gezielte Substitution des Photoschalters oder Veränderung geometrischer Spannungen.^[19b, 20]

Darüber hinaus ist die Ermüdungsresistenz des Photoschalters ein wichtiges Kriterium, das eine Aussage darüber trifft, wie schnell Zerfall oder Nebenreaktionen an der photochromen Einheit während des Schaltprozesses auftreten. Entscheidend für die Wahl des Photoschalters können darüber hinaus Aspekte wie die Anwendung (z.B. geometrische oder elektronische Änderungen) oder auch die Geschwindigkeit des Schaltprozesses sein.^[15] Wichtig ist außerdem, dass für die finale Inkorporation der photoschaltbaren Einheit in die zu beeinflussende molekulare Umgebung die Reaktionsbedingungen und -reagenzien sowohl kompatibel mit dem Photoschalter sein müssen, als auch Einflüsse auf die photochemischen Eigenschaften berücksichtigt werden.^[21]

1.4 Arten von Photoschaltern

Klassifizieren lassen sich Photoschalter anhand der chemischen Isomerisierungsreaktion, wie Cycloaddition, Wasserstoffübertragung, *E/Z*-Isomerisierung und Elektrozyklisierung. Die in Hinblick auf Anwendungen wichtigsten und am häufigsten genutzten Photoschalter gehören fast ausnahmslos den beiden letztgenannten Klassen an.^[16] Im Folgenden wird eine Auswahl der bedeutendsten photochromen Systeme vorgestellt, die genannten Kennwerte beziehen sich jeweils auf die unsubstituierten Stammsysteme der Photoschalter.

1.4.1 Spiropyran

Die Photoschaltung des Spiropyran-Systems (s. **Abb. 1.3**) basiert auf einer 6π elektrozyklischen Ringöffnung durch Belichtung bei einer Wellenlänge von 365 nm, die zur Bildung der tief-violett gefärbten, zwitterionischen Merocyanin-Form führt. Zusätzlich kann diese Isomerisierung durch eine zwei-Photonen Anregung mittels eines Nahinfrarotlasers induziert werden, woraus sich interessante Anwendungsgebiete ergeben, beispielsweise im Bereich der optischen Datenspeicherung oder in Systemen, bei denen die Verwendung von niedrigerenergetischer Strahlung von Vorteil ist.^[22] Die Rückisomerisierung zur farblosen Spezies erfolgt entweder thermisch oder mit sichtbarem Licht der Wellenlänge von 550 nm.^[9b, 23] Bemerkenswert ist das Spiropyran vor allem aufgrund der signifikanten Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Isomere, wie beispielsweise Dipolmoment, Polarität, Ausdehnung des Systems delocalisierter π -Elektronen, sowie strukturelle Eigenschaften.^[23] Neben Licht lässt sich die Isomerisierung des Spiropyrans durch weitere Stimuli wie Lösungsmittel, Metallionen, Säuren und Basen oder auch durch die Änderung des Redoxpotentials induzieren.^[9b] Daraus ergeben sich einerseits Vorteile in der Anwendung, andererseits bedeutet dies aber auch, dass Spiropyran-basierte Systeme empfindlich gegenüber den Umgebungsbedingungen sein können.^[9b, 24] Dies resultiert in einer großen Variabilität der für Photoschalter wichtigen Eigenschaften wie Ermüdungsresistenz, PSS oder Quantenausbeute.^[24] Nichtsdestotrotz konnten Spiropyrane bereits erfolgreich für eine Vielzahl von Anwendungen wie beispielsweise photoschaltbare Polymere, biologische Anwendungen und Funktionalisierung von Oberflächen und Nanopartikeln genutzt werden.^[25]

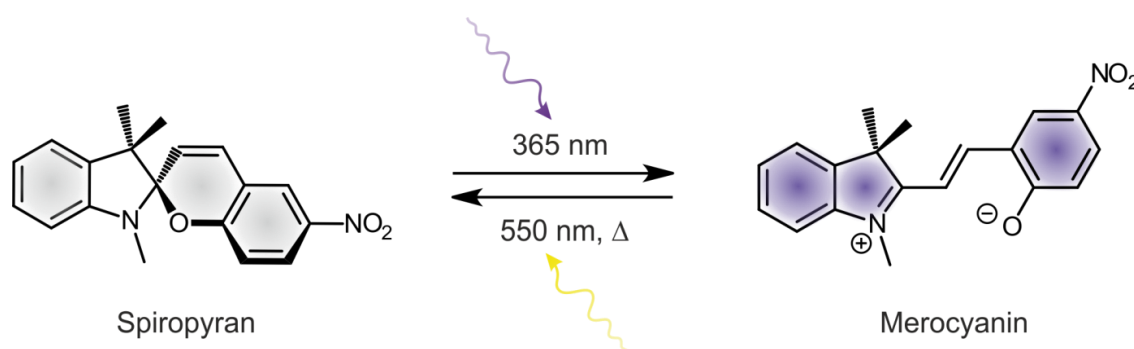


Abb. 1.3: Das farblose Spiropyran kann durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm in das violette Merocyanin überführt werden. Die Rückisomerisierung kann ebenfalls photochemisch mit 550 nm oder aber thermisch erfolgen.

1.4.2 Diarylethen

Analog zum Spiropyran basiert die Photoschaltung des Diarylethens (s. **Abb. 1.4**) ebenfalls auf einer Elektrozyklisierungsreaktion, allerdings ist das Schaltverhalten robuster und weniger anfällig für Nebenreaktionen.^[26] Die Schaltung von der antiparallelen, offenen zur geschlossenen Form erfolgt mit UV-Licht, die Rückschaltung wird durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 450 nm induziert.^[27] Eine Besonderheit dieses Photoschalters ist die Abwesenheit eines metastabilen Zustandes, sowie – im Falle einiger Derivate – die hohe Zyklenstabilität und Ermüdungsresistenz.^[27-28] Da zwischen einem nicht-konjugierten (offene Form) und einem konjugierten Isomer (geschlossene Form) geschaltet werden kann, ergeben sich beispielsweise Anwendungen als photoschaltbarer Halbleiter.^[29] Diarylethene gehen bei der Isomerisierung nur geringe konformationelle Änderungen ein, weshalb sogar eine Photoschaltung im Festkörper möglich ist.^[26c, 28] Diese Eigenschaft ist für spezielle Anwendungen, beispielsweise selbstheilende Materialien, von Vorteil.^[30] Um eine möglichst große mechanische Einwirkung auf die Umgebung oder das Material zu erreichen, sind Diarylethene daher und aufgrund der für die Schaltung nötigen gewebe- und materialschädigenden, kurzwelligen Strahlung jedoch nicht geeignet.^[31]

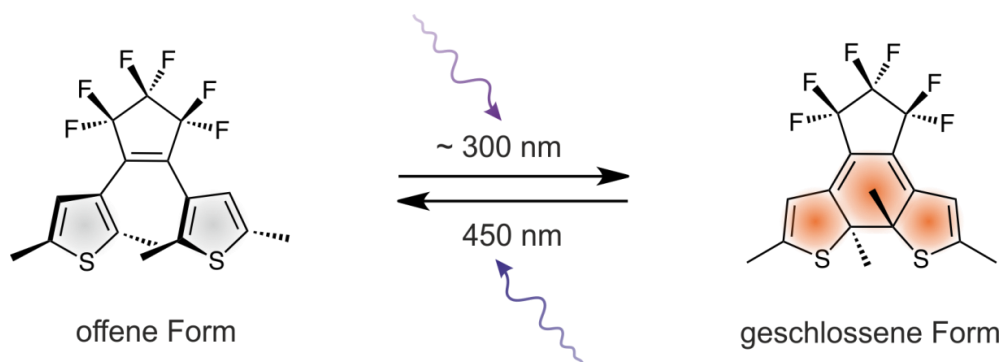


Abb. 1.4: Die Elektrozyklisierung des Diarylethens von der offenen zur geschlossenen Form wird durch UV-Licht induziert. Die thermisch stabile geschlossene Form kann durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm in die offene Form umgewandelt werden.

1.4.3 Stilben und *stiff-stilbene*

Das Stilben (s. **Abb. 1.5a**) ist strukturell eng verwandt mit der Klasse der Diarylethene, die gewünschte Photoschaltung ist hierbei allerdings eine *cis/trans* (*Z/E*)-Isomerisierung.^[32] Das *E*-Stilben, welches eine hohe thermische Stabilität aufweist, wird durch Bestrahlung mit UV-Licht (313 nm) in das *Z*-Isomer überführt.^[33] Die Rückisomerisierung wird mit noch kurzwelligerer Strahlung (254 nm) induziert, allerdings findet dabei zu signifikanten Anteilen eine der Schaltung des Diarylethens analoge 6 π Elektrozyklisierungsreaktion zum 4a,4b-Dihydrophenanthren statt.^[33a, 34] Bereits durch Luftsauerstoff wird dieses schnell und irreversibel zu Phenanthren oxidiert. Neben dieser Elektrozyklisierung werden noch weitere Nebenreaktionen wie Photooxidation oder intermolekulare [2+2] Cycloaddition bei der Bestrahlung von *Z*-Stilben beobachtet, die eine effiziente Nutzung als Photoschalter stark einschränken.^[32] Folglich sind verhältnismäßig wenige Anwendungsbeispiele für diesen Photoschalter bekannt.^[35]

Das strukturell auf dem Stilben aufbauende, als *stiff-stilbene* (s. **Abb. 1.5b**) bezeichnete 5-ringüberbrückte Analogon, bekannt als Grundstruktur des „FERINGA-Motors“, weist deutlich verbesserte Eigenschaften bei der Photoschaltung auf.^[32, 36] Die sterische Hinderung forciert

eine gerichtete Photoschaltung und minimiert Nebenreaktionen.^[32] Dennoch ist für den Schaltprozess kurzwelliges UV-Licht nötig und es werden lediglich PSS-Verhältnisse bis zu 55 % nach langer Belichtung erhalten.^[37] Nichtsdestotrotz wurde dieser Photoschalter bereits erfolgreich beispielsweise in Wirt-Gast-Systemen oder für photoschaltbare Katalyse eingesetzt.^[38]

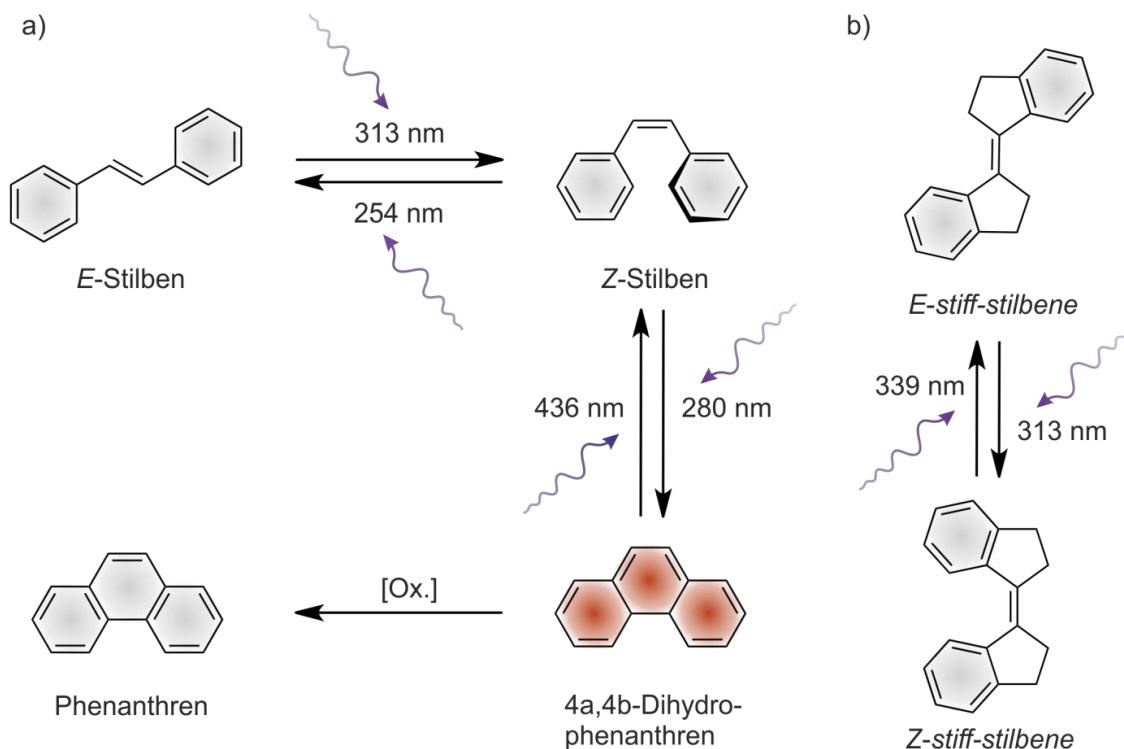


Abb. 1.5: a) Das Stilben kann durch Bestrahlung mit UV-Licht zwischen der *E*- und der *Z*-Form geschaltet werden. Unter den Bedingungen dieser Photoschaltung findet allerdings auch eine Elektrozyklisierung zum 4a,4b-Dihydrophenanthren statt, welche reversibel ist. In Anwesenheit von Oxidationsmitteln reagiert dieses irreversibel weiter zu Phenanthren. b) Die Isomerisierung des *stiff-stilbenes* wird ebenfalls durch Bestrahlung mit UV-Licht induziert, die photochemischen Eigenschaften sind im Vergleich zum Stilben verbessert.

1.4.4 Azobenzol

Strukturell eng verwandt mit dem Stilben ist das Azobenzol (s. **Abb. 1.6**) und auch die Prozesse der Photoschaltung ähneln sich mechanistisch stark.^[39] Bei Anregung des π - π^* -Übergangs mit UV-Licht (330 nm) geht das thermodynamisch stabile *E*-Azobenzol in die metastabile *Z*-Form über, wobei Konversionsraten von über 90 % erreicht werden.^[40] Für die Rückisomerisierung hingegen, die zusätzlich auch thermisch erfolgen kann, wird der n - π^* -Übergang mit Licht der Wellenlänge 440 nm angeregt.^[41] Das Azobenzol weist stark überlappende Absorptionsbanden auf. Während der Schaltung vom *E*-Isomer zur *Z*-Form vollführt das Azobenzol eine große geometrische Änderung. Der Abstand der *para*-Kohlenstoffatome verringert sich von 9 Å auf 6 Å, zusätzlich verdrehen sich die Benzolringe um 60° gegeneinander und es kommt zu einer Änderung des Dipolmoments.^[42] Das Azobenzol ist der mit Abstand bekannteste und am häufigsten verwendete Photoschalter, was neben der synthetisch guten Zugänglichkeit vor allem an positiven photochemischen Eigenschaften liegt.^[43] Neben einer guten Zyklenstabilität ist auch das erreichbare PSS hoch, während die Quantenausbeuten variabel sind und stark von Temperatur und Lösungsmittel abhängen.^[44] Durch die Wahl geeigneter Substituenten bieten

Azobenzole die Möglichkeit, die photochemischen Eigenschaften in einem großen Bereich gezielt zu variieren.^[45]

Von Nachteil ist die hohe Flexibilität des Moleküls, die dazu führt, dass die Schaltbewegung wenig gerichtet vollzogen wird. Der Lichtstimulus kann somit weder effizient, noch zielgerichtet auf das System oder Material übertragen werden.^[46] Dennoch überwiegen für viele Anwendungen die Vorteile des Azobenzols als Photoschalter, was sich an den zahlreichen Beispielen, von biologischen Anwendungen über Katalyse, bis hin zur Umwandlung und Speicherung von Solarenergie, erkennen lässt.^[47]

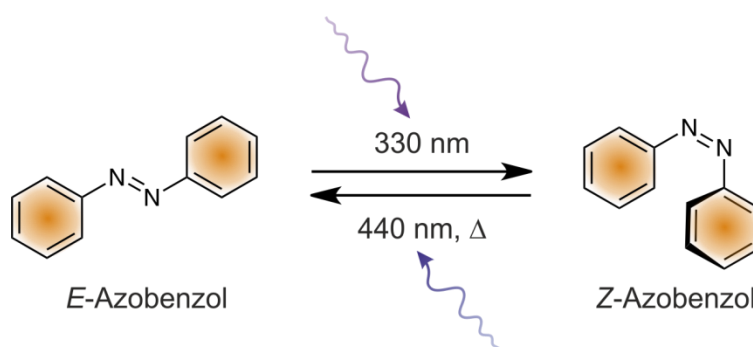


Abb. 1.6: Das thermisch stabile *E*-Azobenzol kann durch Bestrahlung mit UV-Licht in das *Z*-Isomer überführt werden. Die Rückisomerisierung erfolgt thermisch oder wird mit blauem Licht induziert.

1.4.5 Diazocin

Das Diazocin (s. **Abb. 1.7**) lässt sich als *ortho*-ethylenverbrücktes Azobenzol auffassen. Diese Verbrückung induziert Spannung im Molekül, was zu einer inversen thermischen Stabilität führt. Anders als im Azobenzol ist das gebogene *Z*-Diazocin thermodynamisch stabil, während das längliche *E*-Diazocin metastabil ist.^[48] In der *E*-Form kann das Diazocin in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegen, wobei die sogenannte *E*-twist-Form energetisch gegenüber dem *E*-chair-Isomer bevorzugt ist.^[49] Die Längenänderung des Moleküls beim Schaltprozess ist mit 2.2 Å bezogen auf den Abstand der *para*-Kohlenstoffatome etwas geringer als im Azobenzol.^[48] Die Isomerisierung wird durch Bestrahlung mit violetterem Licht (385 nm) (*Z*→*E*), beziehungsweise grünem Licht (520 nm) (*E*→*Z*) induziert. Wobei die *E*→*Z* Isomerisierung auch thermisch erfolgen kann.^[17f] Die Möglichkeit in beide Richtungen mit sichtbarem Licht zu schalten ist vor allem für den Einsatz in empfindlichen Systemen von Vorteil.^[48] Beide Isomere weisen gut separierte Absorptionsbanden auf und im Vergleich zum Azobenzol ist die *n*- π^* -Bande des *E*-Diazocins blau- und die des *Z*-Isomers rotverschoben.^[50] Daraus ergibt sich eine Konversionseffizienz von über 90 % (*Z*→*E*) und nahezu 100 % (*E*→*Z*).^[17f, 51] Weiterhin zählen die Quantenausbeuten einiger Diazocinderivate zu den höchsten aller bekannten Photoschalter.^[19b, 49-50] Mit 50 % für die *Z*→*E*-Isomerisierung und 72 % für die Rückreaktion sind diese jeweils um etwa 20 Prozent größer als beispielsweise beim Azobenzol.^[52] Ein großer Vorteil für die Anwendung dieses Photoschalters besteht darin, dass die Rotation der Phenylringe verhindert wird, sodass eine definierte und gerichtete Bewegung und Kraftübertragung während des Prozesses der Photoschaltung erfolgt.^[48, 53]

Das große Anwendungspotential, welches die guten photochemischen Eigenschaften des Diazocins mit sich bringen, wurde bereits in einigen Anwendungsbeispielen demonstriert. Diese reichen von biologischen Anwendungen, über photoresponsive Materialien, bis hin zur Oberflächenfunktionalisierung.^[54]

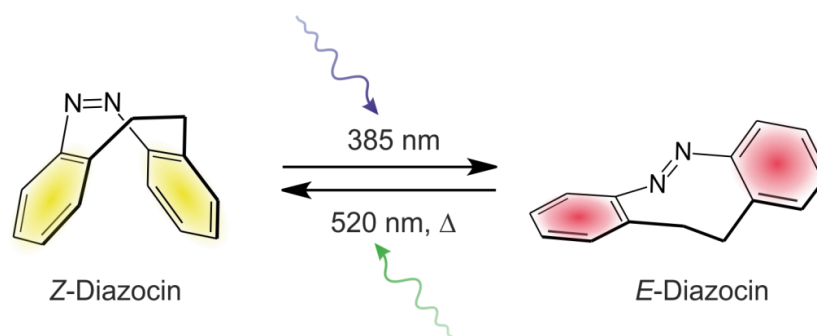


Abb. 1.7: Die Photoschaltung des Diazocins wird ausgehend von dem thermodynamisch stabilen Z-Isomer durch Bestrahlung mit violettem Licht induziert. Die Rückisomerisierung erfolgt durch Bestrahlung mit grünem Licht oder alternativ thermisch. Gezeigt ist die thermodynamisch stabilere *twist*-Form des E-Isomers.

1.5 Synthese von Diazocinen

Bereits 1910 von DUVAL synthetisiert, wurden die photochemischen Eigenschaften des Diazocins erst 2009 von HERGES und TEMPS *et al.* charakterisiert.^[52b, 55] In der jüngeren Vergangenheit wurden große Fortschritte bei der Synthese funktionalisierter Diazocine gemacht, die zuvor mit häufig geringen Ausbeuten, schlechter Reproduzierbarkeit und geringer Toleranz gegenüber den funktionellen Gruppen verbunden war.^[56]

Der entscheidende, synthetische Schritt bei der Darstellung des Diazocins ist stets die Zyklisierung zum achtgliedrigen Ringsystem, wobei sich der Aufbau der Azogruppe, aufgrund deren Labilität, erst nach Bildung der Ethylenbrücke als praktikabelste Vorgehensweise erwiesen hat. Die finale Darstellung der Azogruppe wird grundsätzlich über drei unterschiedliche Wege erreicht, wobei in allen Fällen intermolekulare Reaktionen zu Oligomeren problematisch sind.^[56c] Elektrochemische Ansätze oder kupferkatalysierte Ringschlüsse spielen beim Aufbau der Azofunktion eine untergeordnete Rolle.^[57]

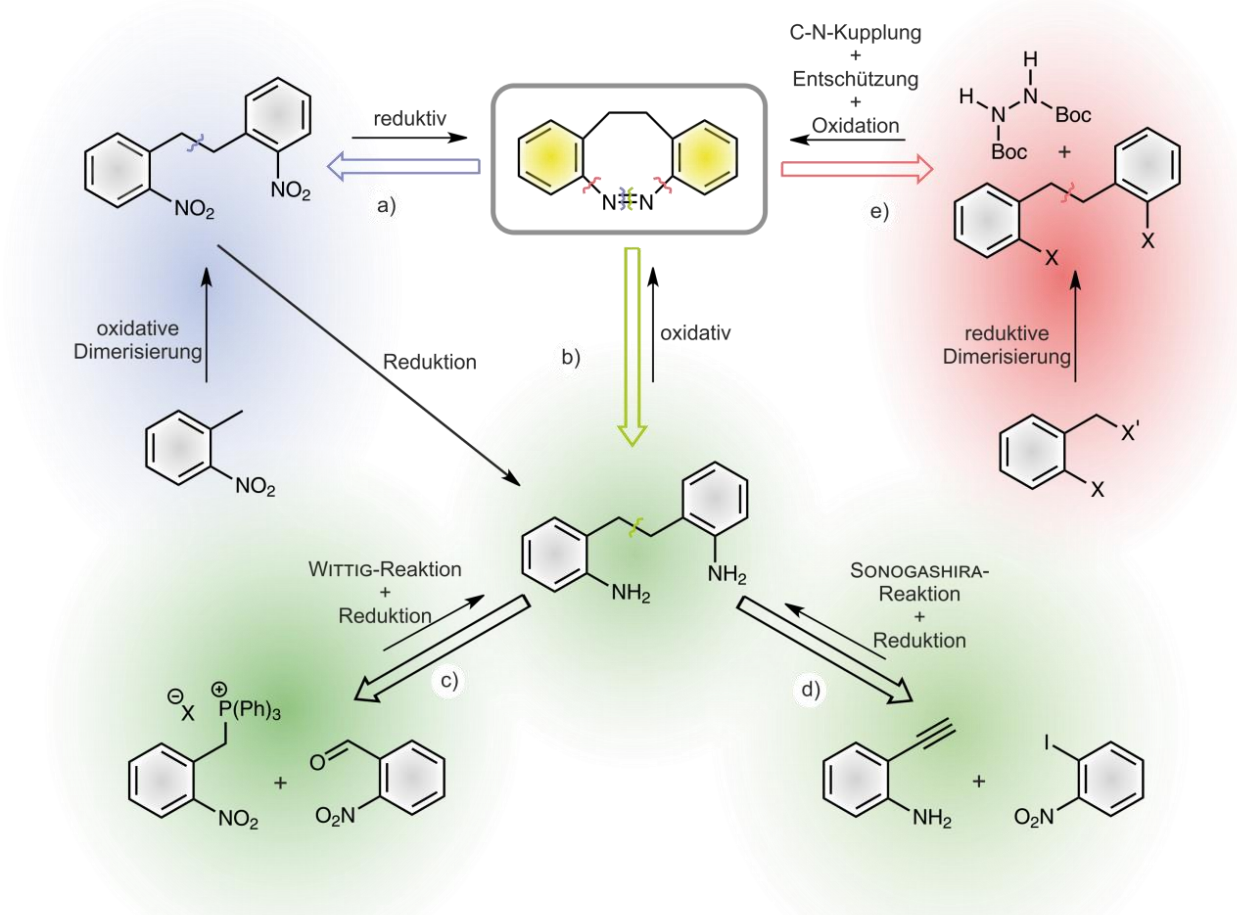


Abb. 1.8: Übersicht der gängigen Synthesestrategien zum Aufbau des Diazocingrundgerüsts: a) Die reduktive Azokondensation erfolgt ausgehend von der entsprechenden Dinitrokomponente, welche über eine oxidative Dimerisierungsreaktion dargestellt wird. b) Oxidativ lässt sich das Diazocin ausgehend von der Diaminverbindung darstellen, welche wiederum durch Reduktion der Nitroverbindung oder über WITTIG- (c) beziehungsweise SONOGASHIRA-Reaktion (d) mit jeweils anschließender Reduktion erhalten werden kann. e) Eine doppelte C-N-Kreuzkupplung eines Hydrazinderivates zum Diazocin erfolgt ausgehend von dem entsprechenden Arylhalogenid, welches in einer reduktiven Dimerisierungsreaktion erhalten wird.

1.5.1 Reduktive Diazocinsynthese

Eine reduktive Azokondensation (s. **Abb. 1.8a**) ausgehend von dem entsprechenden *ortho*-ethylenverbrückten bis-Nitrotoluol konnte bereits mit einer Reihe unterschiedlicher Reduktionsmittel durchgeführt werden. Der intramolekulare Ringschluss zur Azoverbindung erfolgt zwischen einer Nitrosogruppe und einer Aminfunktion im Sinne einer intramolekularen BAYER-MILLS-Reaktion.^[58] Zinkpulver ebenso wie Glukose, jeweils unter basischen Bedingungen, lieferte das Diazocin in geringen und wenig reproduzierbaren Ausbeuten.^[53, 55, 59] Basierend auf Untersuchungen des Reaktionsverlaufes konnten diese Aspekte zumindest teilweise verbessert werden, da es sich als Vorteilhaft herausstellte, die Reaktionszeit bei Nutzung von Zinkpulver als Reduktionsmittel und Einstellen des pH-Wertes mit Bariumhydroxid deutlich zu erhöhen, um das entsprechende Hydrazinderivat als Hauptprodukt zu generieren. Dieses kann anschließend durch Luftsauerstoff unter Anwesenheit katalytischer Mengen von Kupfer(II)chlorid zum gewünschten Diazocin oxidiert

werden.^[56a] Diese Methode der Diazocinsynthese ist in hohem Maße reproduzierbar, die Ausbeuten schwanken jedoch stark in Abhängigkeit von gegebenenfalls vorhandenen Substituenten und deren Position. Ferner kann das Hydrazinderivat mittels Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel erhalten werden, wobei der synthetische Nutzen in Bezug auf substituierte Diazocine aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen fraglich ist.^[60]

Alternativ lässt sich ebenfalls in zwei Schritten das Diazocin reduktiv durch Verwendung von elementarem Blei unter basischen Bedingungen ausgehend vom *ortho*-ethylenverbrückten bis-Nitrotoluol darstellen. Die zunächst gebildete Azoxyverbindung kann anschließend beispielsweise durch Phosphortrichlorid reduziert werden.^[61] Bekannt ist diese Diazocinsynthese auch in nur einem Schritt, wobei die Synthese ohne Lösungsmittel in einer Kugelmühle durchgeführt wird.^[56a] Die Kompatibilität mit unterschiedlichen Substituenten wurde bei der Verwendung von Blei als Reduktionsmittel jedoch noch nicht systematisch untersucht.

Die Diazocinvorstufe für die reduktive Azokondensation lässt sich aus *ortho*-Nitrotoluol herstellen. Durch Zugabe einer starken Base wird ein mesomeristabilisiertes Anion in benzyli-scher Position gebildet, welches anschließend durch Zugabe eines Oxidationsmittels in ein Benzylradikal umgewandelt wird.^[62] Der genaue Mechanismus der anschließenden Dimerisierungsreaktion ist nicht abschließend geklärt. Der postulierte Radikalrekombinationsmechanismus dürfte allerdings eine untergeordnete Rolle bei der Produktbildung spielen.^[62] Denkbar ist außerdem ein Reaktionsverlauf im Sinne einer Radikalkettenreaktion des gebildeten Radikals mit zwei der initial entstehenden Benzylianionen unter Bildung des gewünschten Dimerisierungsproduktes und eines weiteren Benzylradikals. Durch Verwendung von Brom statt Luftsauerstoff als Oxidationsmittel konnte nicht nur die Reaktionszeit signifikant verkürzt, sondern die Ausbeute deutlich erhöht werden.^[56a]

Anstatt die Dinitrovorstufe wie beschrieben zum Diazocin umzusetzen, besteht außerdem die Möglichkeit eine Reduktion zur entsprechenden Diaminverbindung durchzuführen, welche unter oxidativen Bedingungen den Ringschluss zum Diazocin eingehen kann.

1.5.2 Oxidative Diazocinsynthese

Für die oxidative Azokondensationsreaktion ausgehend von der entsprechenden Diaminorstufe (s. **Abb. 1.8b**) bieten sich verschiedene Oxidationsmittel an, wobei sich die Verwendung von *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) in Hinblick auf Ausbeute und Substituententoleranz für eine Vielzahl von Systemen als am geeignetsten herausgestellt hat.^[56b, 56c] Mechanistisch erfolgt der Ringschluss bei diesem Ansatz analog zu der Methode unter reduktiven Bedingungen intramolekular zwischen der Nitrosogruppe und der Aminfunktion. Auch in diesem Fall ist eine Über- oder Unteroxidation problematisch.^[56c] Die erwähnte Diaminverbindung kann über eine WITTIG-Reaktion (s. **Abb. 1.8c**) oder eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplung (s. **Abb. 1.8d**) gefolgt von einer Reduktion der entstandenen Alken- beziehungsweise Alkinverbindung mit Wasserstoff und Palladiumkatalysator dargestellt werden.^[63] Synthetisch bietet sich somit die Möglichkeit einfach- oder unsymmetrisch funktionalisierte Diazocine darzustellen.^[63b, 64] Limitierend wirkt sich bei diesen beiden Syntheseansätzen der Schritt der Reduktion aus, da die nötigen Bedingungen nicht kompatibel mit einer Reihe von Substituenten sind, beispielsweise auch Halogenen.^[65]

1.5.3 Diazocinsynthese über C-N-Kreuzkupplung

Ein dritter Ansatz zum Aufbau des Diazcoinsystems bietet die Möglichkeit die genannten Probleme der Über- und Unterreduktion, beziehungsweise –oxidation zu umgehen. Retrosynthetisch erfolgt in diesem Fall die Verknüpfung nicht zwischen den Stickstoffatomen des Diazcoins, sondern zwischen den Stickstoffen und den Kohlenstoffatomen der Ringsysteme (s. **Abb. 1.8e**). Die Azogruppe wird über ein Boc-geschütztes Hydrazinderivat eingeführt, welches mit einem entsprechenden Arylhalogenid zunächst intermolekular und anschließend intramolekular in einer doppelten, metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion umgesetzt wird.^[56d] Anschließend folgt die Abspaltung der Schutzgruppen sowie die Oxidation zum Diazocin. Die größere Anzahl der Reaktionsschritte, ebenso wie die je nach Substituenten nötige Optimierung der Reaktionsbedingungen der Kupplungsreaktion, schränken den praktikablen Nutzen dieses Reaktionsweges ein. Das benötigte ethylenverbrückte Bis-arylhalogenid wird in einer reduktiven Dimerisierungsreaktion durch Umsetzung des entsprechenden Benzylbromids mit *n*-BuLi erhalten, was die Auswahl der möglichen Substituenten stark einschränkt.^[56d]

1.6 Herausforderungen bei der Nutzung von Diazocinen für die Energiekopplung

Aufbauend auf den Optimierungen der Diazocinsynthese, können spezifische Problemstellungen bearbeitet werden, die bei der Nutzung dieser Photoschalter für die Kopplung von Systemen und Materialien mit Lichtenergie auftreten.

1.6.1 Funktionalisierbarkeit

Wichtig sind dabei vor allem Strategien um die Funktionalisierbarkeit des Photoschalters zu vereinfachen, da dies genutzt wird um das Diazcoin in das System zu integrieren. Im einfachsten und bisher gebräuchlichsten Fall werden funktionelle Gruppen direkt am Diazocin oder in der Seitenkette bereits in der Anfangsverbindung für die Syntheseroute eingeführt (s. **Abb. 1.9a**).^[56a, 56b] Selbst bei Nutzung geeigneter Schutzgruppenstrategien ist die Auswahl an möglichen funktionellen Gruppen limitiert durch die für den Aufbau des DiazocinGrundgerüsts nötigen Reaktionsbedingungen. Eine ebenfalls denkbare Umwandlung einer geeigneten funktionellen Gruppe in die gewünschte Funktionalität, die erst nach Synthese der Diazocinstruktur erfolgt, ist ebenfalls eine häufig genutzte Vorgehensweise, birgt allerdings auch intrinsische Limitationen, da Diazocine labil gegenüber stark reduktiven, oxidativen und basischen Bedingungen sind. Ferner ist bei dieser Vorgehensweise das Spektrum an erzielbaren funktionellen Gruppen meist stark begrenzt.^[56b, 56c]

Potentiell großes Potential bietet die Möglichkeit Diazocine nach der Synthese per Kreuzkupplungsreaktionen zu funktionalisieren,^[66] was im Falle der strukturverwandten Azobenzole eine große Produktvielfalt eröffnete.^[66] Diazocine konnten bisher allerdings nur in sehr begrenztem Maße in Kreuzkupplungen umgesetzt werden.^[54d, 58, 64] Die schlechte Übertragbarkeit der Kreuzkupplungsreaktionen vom Azobenzol auf das Diazocin lässt sich vermutlich einerseits auf die unterschiedlichen elektronischen Gegebenheiten zurückführen, da im Diazocin die freien Elektronenpaare der Azogruppe anders als im Azobenzol nicht in Konjugation mit den übrigen π -Elektronen stehen.^[56d] Andererseits dürften sterische

Probleme ebenfalls eine Rolle spielen. Die bisher in Kreuzkupplungen mit Diazocinen erreichten geringen Ausbeuten und die schlechte Reproduzierbarkeit dürften daher zum Teil auf fehlende Optimierung der Bedingungen und Reagenzien zurückzuführen sein. Zumal Beispiele bekannt sind, in denen das Diazocin sowohl formal als elektrophile, als auch nukleophile Komponente fungiert.^[56d, 58, 64]

Erwähnenswert sind außerdem Beispiele, in denen das Diazocin über Aktivester oder Chloracetamide in Systeme integriert wurde.^[54c, 63a] Für den spezifischen Anwendungsfall ist eine solche Funktionalisierung des Diazocins geeignet, die Vorgehensweise ist allerdings kaum universell und lässt sich nur bedingt auf andere Anforderungen übertragen.

1.6.2 Reduzierung der Rotationsfreiheitsgrade

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der bisher bei Diazocinen und auch den meisten anderen Photoschaltern gängigen Vorgehensweise der Funktionalisierung über jeweils einen Anknüpfungspunkt auf einer oder beiden Seiten der photochromen Einheit. Diese Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen besitzen einen hohen Rotationsfreiheitsgrad (s. **Abb. 1.9b**).^[67] Das Diazocin selbst ist ein vergleichsweise starres System, das eine hoch gerichtete Bewegung bei der Photoisomerisierung ausführt.^[48, 53] Dieser Vorteil geht jedoch zu einem Großteil verloren, wenn die Verknüpfung des Diazocins über eine, oder eine Kette mehrerer Einfachbindungen erfolgt.

Ansätze, diese Flexibilität zu reduzieren umfassen die Nutzung von beispielsweise Ethinylgruppen oder Heterozyklen, wodurch die Flexibilität zu einem gewissen Grad reduziert werden kann.^[54a, 68] Versuche, eine Funktionalisierung über zwei Kohlenstoffatome auf jeder Seite des Photoschalters zu erreichen, waren bisher noch nicht erfolgreich.^[69]

1.6.3 Verbesserung der Kraftübertragung

Der Effekt, den das Diazocin auf das zu beeinflussende System bei der Photoisomerisierung ausübt, ist primär auf eine Geometrie- und Längenänderung zurückzuführen (s. **Abb. 1.9c**). Für spezielle Anwendungen gilt dies nicht zwingend, aber generell ist es erstrebenswert, dass die Geometrieänderung so stark wie möglich ausfällt.^[70] Die Längenänderung des Diazocins ist im Vergleich zu anderen Photoschaltern groß, aber kleiner als beispielsweise im Falle des Azobenzols.^[42, 48] Eine Vergrößerung dieser Schaltbewegung würde somit eine Erhöhung der Schaltwirkung mit sich bringen.^[71] Eine Anknüpfung des Diazocins an das System erfolgt üblicherweise über die *meta*- oder *para*-Positionen ausgehend von der Azogruppe.^[54a, 54e, 72] Hierbei ergibt sich das Problem, dass diese Punkte nicht in Zugrichtung des Photoschalters liegen, so wie dies beispielsweise bei einem *para*-substituierten Azobenzol der Fall ist. Folglich wird die Kraft des Diazocins nicht optimal auf das System übertragen (s. **Abb. 1.9c**). Eine Verlängerung des Photoschalters, wie sie für manche Anwendungen bereits realisiert wurde, erscheint somit nur sinnvoll, wenn eine Verknüpfung pro Diazocinseite sowohl über die *meta*- als auch die *para*-Position erfolgt.^[68b]

1.6.4 Elektronische Entkopplung

Ähnlich wie im Falle des Azobenzols, und auch der meisten anderen Photoschalter, wurde auch für das Diazocin beobachtet, dass eine elektronische Entkopplung der photochromen Einheit wichtig ist, um die photochemischen Eigenschaften zu bewahren, da es ansonsten zu einer starken Überlappung der Absorptionsbanden der beiden Isomere kommen kann (s. **Abb. 1.9d**).^[53, 56b, 68b, 73] Kohlenwasserstoffketten konnten bereits erfolgreich als elektronische Entkopplung zwischen Diazocin und Substituent eingeführt werden.^[56b] Dabei ergeben sich allerdings wieder die bereits erwähnten Probleme bezüglich Flexibilität und Kraftübertragung. Weitere Ansätze umfassen die Beschränkung auf Substitutionen in *meta*-Position zur Azogruppe, sodass die Konjugation reduziert wird. Derselbe Effekt wird durch eine Verdrillung des Torsionswinkels auf $\sim 90^\circ$ zwischen dem aromatischen System des Photoschalters und dem angrenzenden System erreicht, wobei diese Strategie noch nicht auf Diazocine angewandt wurde.^[73b, 74]

1.6.5 Rotverschiebung der Schaltwellenlänge

Das Diazocin weist vor allem im Vergleich mit den meisten anderen Photoschaltern bereits bathochrom verschobene Schaltwellenlängen auf.^[17f, 50] Für die Anwendung in empfindlichen Materialien oder biologischen Systemen hingegen ist eine noch stärkere Rotverschiebung der benötigten Strahlung erstrebenswert, um Schäden im Material oder Gewebe und Nebenreaktionen beim Bestrahlen zu verringern (s. **Abb. 1.9e**).^[48-49]

Dahingehende Ansätze umfassen die Einführung von Heteroatomen in der Ethylenbrücke des Diazocins, wodurch die Schaltwellenlänge erfolgreich bis in den nahen Infrarotbereich verschoben werden konnte.^[48-49, 75] Allerdings eignet sich diese Klasse von Diazocinen vor allem für eine Monofunktionalisierung, da die symmetrische Funktionalisierung synthetisch herausfordernd ist.^[76]

Durch geschickte Wahl von Substituenten, beispielsweise ortho-Halogensubstitution, konnte im Falle des Azobenzols in zahlreichen Beispielen eine bathochrome Verschiebung der Schaltwellenlänge hervorgerufen werden.^[21a, 45] Aufgrund der ausgeprägten elektronischen Unterschiede zwischen Azobenzol und Diazocin scheint eine Adaption dieses Ansatzes auf das Diazocin wenig erfolgreich.^[56b, 56d]

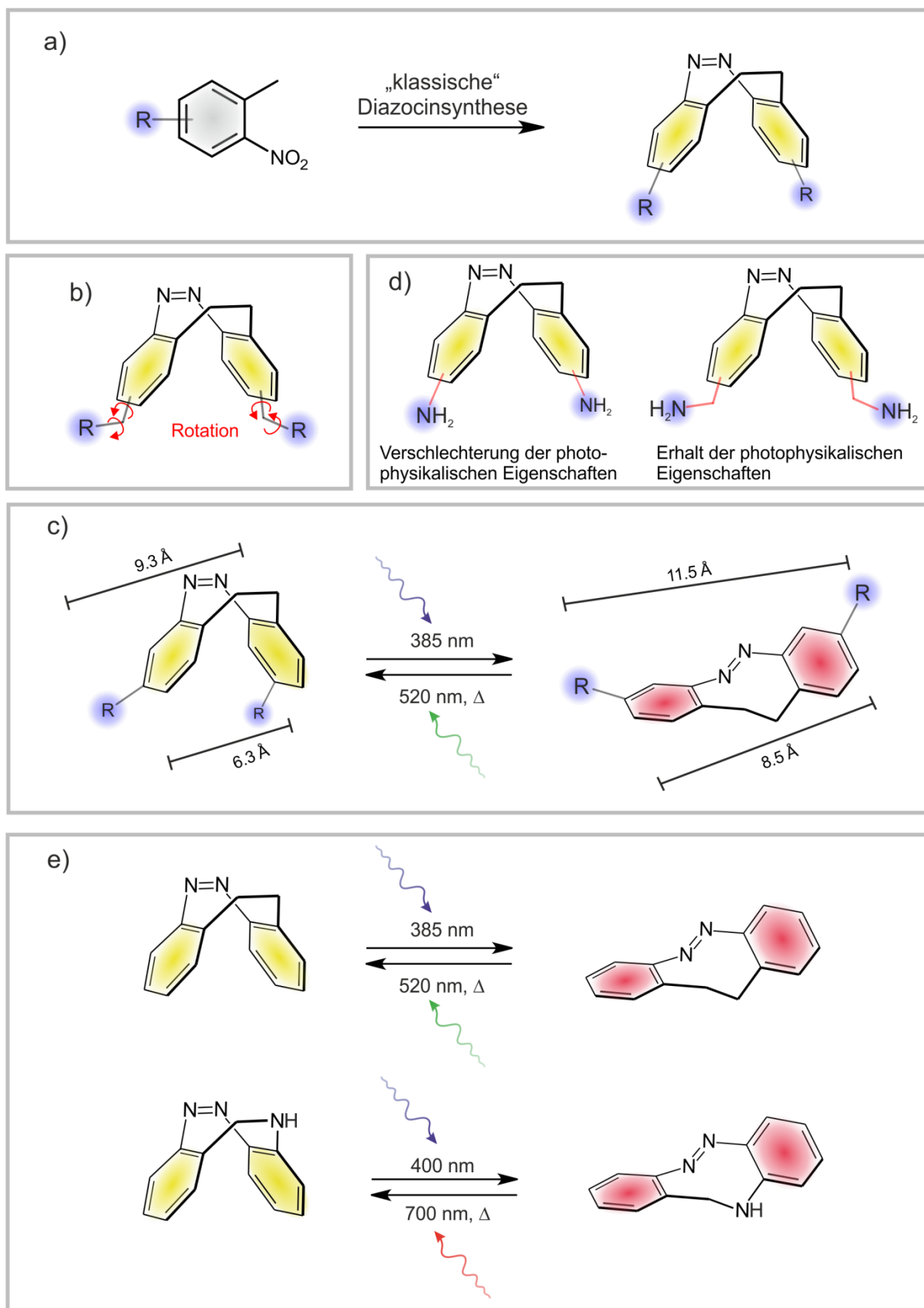


Abb. 1.9: Optimierungspotential für die Verwendung von Diazocinen. a) Verbesserung der Funktionalisierbarkeit. b) Verringerung der konformativen Flexibilität der Substituenten. c) Optimierung der Kraftübertragung vom Diazocin auf das umgebende System. d) Verringerung der elektronischen Kopplung zwischen Diazocin und umgebendem System. e) Bathochrome Verschiebung der verwendeten Schaltwellenlänge.

2. Aufgabenstellung

Zur Energiekopplung von Systemen und Materialien mit dem Lichtstimulus bietet sich das Diazocin aufgrund der Vielzahl positiver Eigenschaften an.^[50] Dieses Potential spiegelt sich allerdings noch nicht in der Anzahl der bisher bekannten Anwendungsbeispiele wider. Aufbauend auf den Optimierungsarbeiten der letzten Jahre in Hinblick auf die Synthese von Diazocinen sollten im Rahmen dieser Arbeit Strategien entwickelt und getestet werden, um die Nutzbarkeit von Diazocinen in Anwendungen zu verbessern.^[56a-c] Konkret wurden dabei folgende Verbesserungen angestrebt:

- Funktionalisierbarkeit nach der Synthese des Diazocingrundkörpers,
 - Verringerung der konformativen Freiheitsgrade,
 - Verbesserung der Kraftübertragung des Schaltprozesses auf die Umgebung,
- } (s. **Kapitel 3, 6 und 8**)
- Verringerung elektronischer Kopplung zwischen Photochrom und Substituenten (s. **Kapitel 3 und 8**),
 - Bathochrome Verschiebung der Schaltwellenlänge (s. **Kapitel 6**).

Teilweise aufbauend auf den Ergebnissen dieser Optimierungsarbeiten, sollten Diazocine für konkrete Anwendungsbeispiele entwickelt, synthetisiert und auf die jeweilige Eignung hin untersucht werden. Die Bereiche, in denen das Diazocin im Rahmen dieser Arbeit als Photoschalter verwendet wurde, umfassen:

- metallorganische Helicate (s. **Kapitel 4**),
- Liganden für die artifizielle Kondensation von Oxoanionen (s. **Kapitel 5**),
- Mechanophore für die Herstellung photoresponsiver Polymere (s. **Kapitel 7**).

3. Die CuAAC-Reaktion als postsynthetische Funktionalisierung des Diazocins

Im Fokus dieses Projektes stand die Entwicklung und synthetische Umsetzung einer Methode zur einfachen, universellen und effizienten Funktionalisierung des Diazocins. Sekundäres Ziel war es darüber hinaus eine möglichst gute elektronische Entkopplung zwischen dem Diazocin und den Substituenten zu erreichen, sowie die Kraftübertragung des Schaltprozesses, sprich die Längenänderung, zu erhöhen. Der Fokus lag dabei weniger auf der Einführung möglichst vieler, unterschiedlicher Substituenten, sondern auf der konkreten Anwendung des synthetischen Konzeptes in Folgeprojekten.

3.1 Konzeption

Trotz der wichtigen Fortschritte auf dem Gebiet der Diazocinsynthese in der jüngeren Vergangenheit, ist die gezielte Darstellung funktionalisierter Diazocine häufig noch problembehaftet (vgl. **Abschnitt 1.5**). Idealerweise erfolgt die Einführung der gewünschten Funktionalität erst im Anschluss an die eigentliche Synthese des Diazocins. Somit wird eine Inkompatibilität der funktionellen Gruppe mit den Reaktionsbedingungen während der Diazocinsynthese (reduktive, oxidative und sowohl basische, als auch saure Bedingungen sowie erhöhte Temperaturen) umgangen. Kreuzkupplungsreaktionen würden sich für diesen Ansatz eignen, sind allerdings aufgrund der in **Abschnitt 1.5** diskutierten Nachteile bisher kaum auf Diazocine optimiert und häufig auch in Bezug auf die tolerierten funktionellen Gruppen nur bedingt universell.

Im Folgenden wurde daher der Ansatz umgesetzt, einen *spacer* zwischen Photochrom und funktioneller Gruppe einzubauen (s **Abb. 3.1a**). Die Spacer-Einheit sollte über eine Reaktion aufgebaut werden, die mit einer möglichst großen Bandbreite funktioneller Gruppen kompatibel ist und möglichst milde Reaktionsbedingungen erfordert. Dieser Ansatz bietet gleich mehrere Vorteile: Durch eine konvergente Syntheseführung kann die Darstellung der Diazocinkomponente lediglich in Hinblick auf jeweils eine funktionelle Gruppe optimiert werden. Ein entsprechendes Design des *spacers* verspricht darüber hinaus die erwähnte elektronische Entkopplung, sowie eine Vergrößerung des Abstands der funktionellen Gruppen zueinander und somit auch eine Vergrößerung der Kraftübertragung beim Schaltprozess.

Spacer-Einheiten wurden bereits im Rahmen von speziellen Anwendungen in Diazocinen eingebaut. Vornehmlich genutzt wurden Ethinylgruppen, die eine Vergrößerung der Schaltbewegung und Reduzierung der Rotationsfreiheitsgrade bewirken, wohingegen die elektronische Kopplung weiterhin möglich ist.^[77] Aufgebaut wurde die Dreifachbindung am Diazocin dabei stets mittels einer Sonogashira-Kreuzkupplung, was eine wenig universelle Methode darstellt. Kreuzkupplungen müssen häufig auf einzelne Substrate hin aufwendig optimiert werden und aufgrund erhöhter Reaktionstemperaturen und Zusätzen wie Base und Katalysator ist die Auswahl möglicher, anwesender funktioneller Gruppen häufig limitiert. Vielversprechend erscheint der Ansatz Heterozyklen als *Spacer*-Einheit zu nutzen. Eine Thiazolgruppe konnte bereits erfolgreich an einem Schwefel-Heterodiazocin angebracht werden, wobei der Aufbau des Heterozyklus vor der eigentlichen Diazocinsynthese erfolgte, was dem Ziel der modularen Funktionalisierungsstrategie widerspricht.^[54a, 78]

Ein Heterozyklus, der die Anforderungen an eine *spacer*-Einheit für das Diazocin erfüllt ist das 1,2,3-Triazol (s. **Abb. 3.1b**). Die Synthese erfolgt im Sinne einer „Click“-Reaktion, beispielsweise Cu¹⁺-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC) und ist mit zumeist guten

Ausbeuten unter milden Bedingungen durchführbar, unter denen eine große Bandbreite an funktionellen Gruppen und auch das Diazocin stabil sind.^[79] Darüber hinaus reduziert eine Triazol-Einheit die Konjugation von π -Elektronen, was eine Beeinflussung der photochemischen Eigenschaften des Diazocins durch die Substituenten minimiert.^[80] Es konnte gezeigt werden, dass Konjugation primär zwischen dem Diazocin oder dem Substituenten und dem Triazol, nicht aber zwischen allen drei Komponenten gleichzeitig möglich ist.^[81] Daraus folgt, dass die Triazoleinheit, das Diazocin und der Substituent (sofern aromatisch) zu einem gewissen Grad coplanar zueinander sind.^[79a] Folglich dürfte die Barriere für Rotationen der einzelnen Einheiten zueinander deutlich erhöht sein, sodass eine gerichtete Kraftübertragung beim Schaltprozess erzielt werden kann. Die Triazoleinheit als *spacer* würde außerdem die Längenänderung während des Schaltprozesses bezogen auf den Abstand zwischen den Substituenten um etwa 63 % (*meta*-Substitution) vergrößern, verglichen mit einer Anbringung der Substituenten direkt am Diazocin.^[82] Triazole konnten bereits erfolgreich in Azobenzolsystemen als *spacer*-Einheit eingesetzt werden.^[74a] Darüber hinaus weist die Triazoleinheit weitere interessante Eigenschaften auf, wie zum Beispiel die Möglichkeit Anionen oder Metallionen zu komplexieren, was in späteren Anwendungen genutzt werden kann.^[79a]

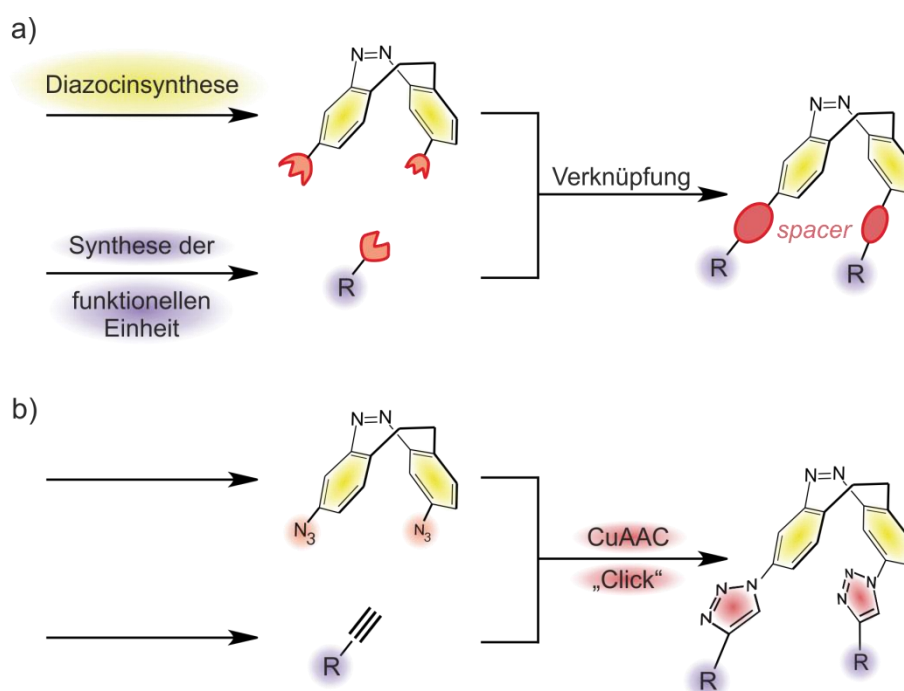


Abb. 3.1: a) Konzept der Diazocinfunktionalisierung über eine *spacer*-Einheit. b) Konkrete Umsetzung der Funktionalisierung mittels kupferkatalysierter „Click“-Reaktion, ausgehend von einem azidfunktionalisierten Diazocin und einem Alkin mit der gewünschten funktionellen Gruppe.

3.2 Synthesepanung

Um das Konzept der Diazocinfunktionalisierung über eine Triazoleinheit zu validieren sollte zunächst das Phenyltriazol-substituierte Diazocin **1** synthetisiert werden (s. **Abb. 3.2**). Für den Aufbau des Triazols bieten sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten, da für die finale „Click“-Reaktion das Diazocin entweder mit der Azid- oder der Alkin-Komponente funktionalisiert sein kann. Mit Blick auf das Ziel, die Einführung einer möglichst großen

Bandbreite an funktionellen Gruppen zu erreichen, ist die Entscheidung für die eine oder die andere Option hingegen abhängig von der zweiten Komponente für die „Click“-Reaktion, welche die funktionelle Gruppe trägt. In Hinblick darauf lässt sich feststellen, dass der Aufbau eines Alkins tendenziell mit einer größeren Bandbreite an funktionellen Gruppen kompatibel ist und synthetisch mehr Möglichkeiten bietet, verglichen mit der Azidsynthese, welche zumeist von halogen- oder aminsubstituierten Substraten ausgeht.^[83] Darüber hinaus sind alkinsubstituierte Derivate stabiler und teilweise käuflich erhältlich. Folglich ist das *meta*-Diazid-funktionalisierte Diazocin **2** eine wichtige Zwischenstufe, für deren Darstellung die Synthese ausgehend von dem entsprechenden halogenierten Diazocin erfolgen soll. Dabei wurde zunächst das *meta*-bromfunktionalisierte Diazocin **3** als Zwischenstufe gewählt, da für dessen Synthese bereits auf Erfahrungen zurückgegriffen werden konnte.^[84] Sollte sich herausstellen, dass die Reaktivität der Bromsubstituenten für die Bildung des Azids nicht ausreichend ist, so könnte alternativ das entsprechende iodsubstituierte Diazocin **4** genutzt werden.^[64] Beide Diazocine **3** und **4** sollten über den Weg der oxidativen Dimerisierung des entsprechenden Nitrotoluols **5** beziehungsweise **6** mit anschließender Reduktion der Dinitroverbindungen **7** und **8** zu den Diaminen **9** und **10**, gefolgt von einer oxidativen Azocyclisierung, dargestellt werden. Die Möglichkeit der Azidsynthese ausgehend von dem entsprechenden aminfunktionalisierten Diazocin wurde zunächst verworfen, da dessen Synthese insgesamt mit mehr Schritten und wenig verlässlichen Ausbeuten verbunden ist.^[53, 85] In der finalen „Click“-Reaktion sollte das Aziddiazocin **2** zunächst mit dem käuflich erhältlichen Phenylacetylen **11**, für spätere Projekte auch mit anderen Substraten, beispielsweise dem 2-Ethynylpyridin (**12**) umgesetzt werden (vgl. **Abschnitt 3.7**).

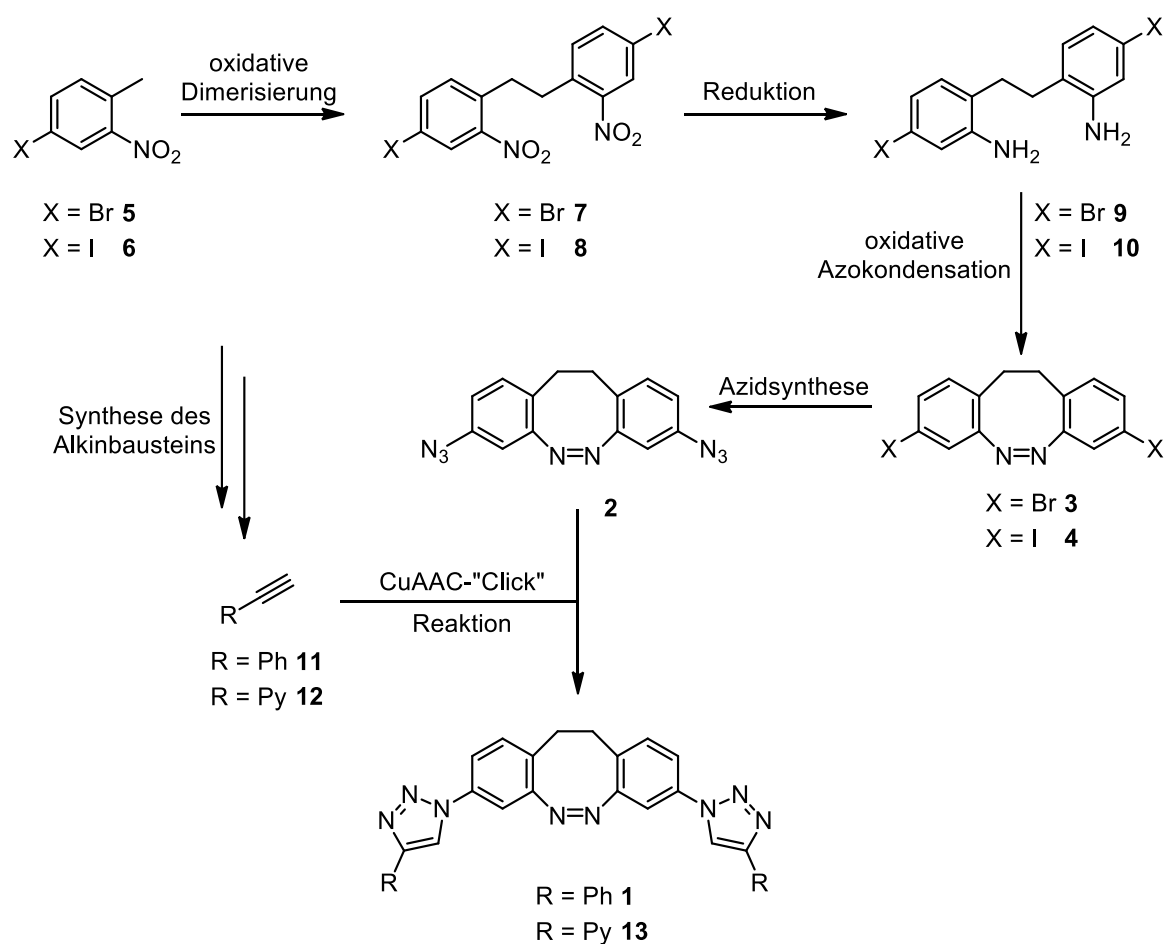


Abb. 3.2: Synthesepfad zur Darstellung triazolfunktionalisierter Diazocine **13** und **1** über die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC-„Click“).

3.3 Darstellung des Aziddiazocins **2** über den Weg des Dibromdiazocins **3**

Die oxidative Dimerisierungsreaktion von 4-Brom-2-nitrotoluol (**5**) zum entsprechenden Dimer **7** wurde analog zur üblichen und bereits diskutierten (vgl. **Abschnitt 1.5.1**) Vorgehensweise durchgeführt (s. **Abb. 3.3**).^[56a] In mehreren Versuchen zeigte sich, dass die Bildung des entsprechenden, schwer abtrennbaren Stilbenderivates bei elektronenarmen Systemen einen Anteil von bis zu 30 % erreichen kann. Zur Bildung des Stilbens kommt es, wenn das gewünschte Dimerisierungsprodukt **7** nach Beendigung der eigentlichen Reaktion durch noch vorhandene Base (^tBuOK) deprotoniert wird. Dieser Vorgang kann unterdrückt werden, indem während der Reaktionszeit und beim anschließenden Rühren die Reaktionslösung konsequent auf -15 °C gekühlt wird. Das Produkt **7** wurde dennoch nur in einer Ausbeute von 30 % erhalten, also deutlich geringer als die literaturbekannten 71 %.^[84] Diese Diskrepanz kann vermutlich auf unterschiedliche Aufarbeitungsmethoden zurückgeführt werden, da das Filtrat nach Abtrennen des Produktes nicht weiter aufgearbeitet wurde. Durch Arbeiten bei konstant niedriger Reaktionstemperatur konnte aber die Bildung des ansonsten schwer abtrennbaren Stilbens unterdrückt werden.

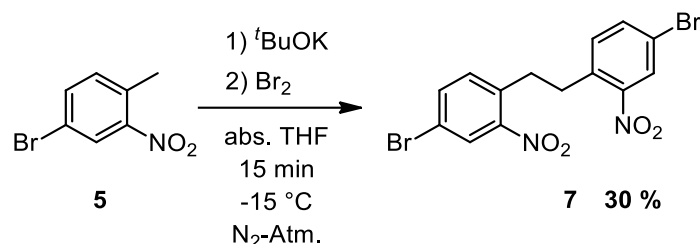


Abb. 3.3: Die Dimerisierung des bromsubstituierten Nitrotoluols **5** zum Dimer **7** erfolgte in Tetrahydrofuran (THF) bei niedrigen Temperaturen durch Zugabe der Base Kalium-*tert*-Butanolat ($t\text{BuOK}$) und Brom als Oxidationsmittel.

Für die Darstellung eines Diazocins ausgehend von der entsprechenden Dinitrovorstufe stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Unter reduktiven Bedingungen wird zunächst das Hydrazinderivat gebildet, welches anschließend zum Diazocin oxidiert wird (vgl. **Abschnitt 1.5.1**). Alternativ bietet sich die Möglichkeit die Nitrogruppen zunächst zu reduzieren und die entsprechende Diaminverbindung unter oxidativen Bedingungen zum Diazocin zu kondensieren (vgl. **Abschnitt 1.5.2**). Vom synthetischen Aufwand her ist der erstgenannte Weg günstiger, allerdings hat sich im Laufe diverser Diazocinsynthesen herauskristallisiert, dass die Bildung der Azogruppe unter oxidativen Bedingungen im Allgemeinen verlässlichere und besser reproduzierbare Ergebnisse liefert.

Aus diesem Grund wurde die Dinitrokomponente **7** zum Diamin **9** reduziert. Die dank exzellenter Ausbeuten häufig genutzte Reduktion mit Wasserstoff und Palladiumkatalysator ist für dieses System aufgrund der Insertion von Palladium in die Halogen-Aryl Bindung hingegen keine Option.^[86] Eigene Testreaktionen auch mit ähnlichen Systemen haben außerdem ergeben, dass die in der Literatur genutzte Reduktion mit Natriumsulfid teilweise hohe, aber nicht reproduzierbare Ausbeuten lieferte.^[84] Mit dem Ziel, eine universellere und verlässlichere Reduktionsmethode zu finden, wurde versucht die Nitrogruppen der Verbindung **7** mittels Zinn(II)-chlorid zum Diamin **9** zu reduzieren (s. **Abb. 3.4**), was in der Literatur für ähnliche Systeme mit guten Ausbeuten durchgeführt wurde.^[87]

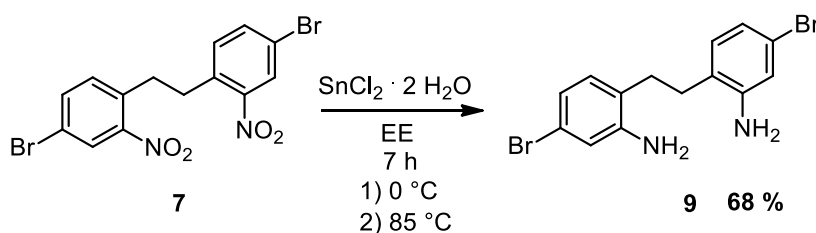


Abb. 3.4: Die Reduktion der Nitroverbindung **7** zum Diamin **9** wurde mit Zinn(II)-Chlorid in Ethylacetat (EE) durchgeführt.

Die Diazocinvorstufe **9** konnte mit einer Ausbeute von 68 % erhalten werden, wobei sich die Aufarbeitung aufgrund kaum löslicher und nur aufwendig abtrennbarer Zinnsalze und -hydroxide schwierig gestaltete. Die Aufarbeitung konnte dahingehend optimiert werden, dass die wässrige Phase nach Neutralisation der Reaktionslösung zunächst eingefroren wurde, was die Abtrennung der organischen Phase stark vereinfachte.

Für die intramolekulare, oxidative Azokondensation zum Diazocin, ausgehend von dem entsprechenden Diamin, hat sich in eigenen Testreaktionen mit verschiedenen Systemen die von TRAUNER entwickelte Methode der Umsetzung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) in Eisessig als verlässlich erwiesen.^[56c] Im Vergleich mit dem zu diesem Zweck häufig gebräuchlichen Oxon® erscheint sowohl die Ausbeute höher als auch einfacher reproduzierbar zu sein.^[56b] Bei der Ringschlussreaktion handelt es sich um eine

intramolekulare BAYER-MILLS-Reaktion, bei der eine aromatische Nitrosoverbindung nucleophil von einem aromatischen Amin angegriffen wird. Nach Abspaltung von Wasser wird die Azoverbindung erhalten, wobei die Reaktion in diesem Fall säurekatalysiert in Eisessig abläuft.^[88] Beachtenswert bei der Reaktionsführung ist, dass der intramolekulare Ringschluss gegenüber intermolekularen Reaktionen und der daraus folgenden Bildung von Oligomeren zu bevorzugen ist. Um dieses Ziel zu erreichen nutzten TRAUNER *et al.* eine hohe Verdünnung der Reaktionslösung, sowie eine langsame Zugabe des Oxidationsmittels.^[56c] Aus eigener Erfahrung mit dieser oxidativen Diazocinsynthese ausgehend von unterschiedlichen Substraten, hat sich ergeben, dass die Konzentration des Eduktes ab einem Wert von größer als 0.05 M einen negativen Einfluss auf die Ausbeute an Diazocin hat, so wie es ebenfalls in der Literatur beschrieben wurde. Ein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der Zugabe des Oxidationsmittels und beobachteter Ausbeute konnte ebenfalls festgestellt werden, wenn auch in geringem Ausmaß. Aus Praktikabilitätsgründen wurde die *m*CPBA daher innerhalb von zwei bis drei Stunden in fester Form in drei Portionen zugegeben und nicht wie in der Literatur über einen Zeitraum von 12 Stunden kontinuierlich in gelöster Form.

Die erhaltene Ausbeute von 48 % (s. **Abb. 3.5**) ist mäßig, aber ein guter Kompromiss, aufgrund des geringeren Arbeitsaufwandes und in anbetracht der einfachen Darstellbarkeit des Eduktes.

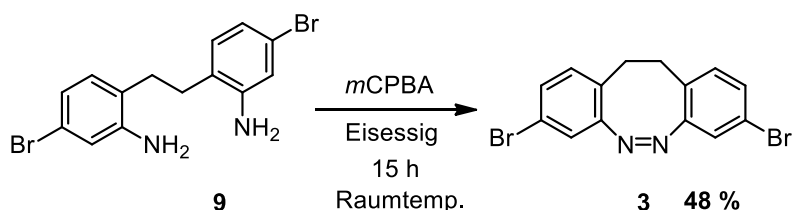


Abb. 3.5: Die oxidative Azokondensation von Diamin **9** zum Diazocin **3** wurde in Eisessig durch langsame Zugabe von *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) durchgeführt.

Die Synthese aromatischer Azide wird vornehmlich aus den entsprechenden Aminen durch Umwandlung in das Diazonium-Salz, gefolgt von einem Azidaustausch durchgeführt.^[89] Da die Synthese des Amins substituierten Diazocins nur mit geringen und wenig verlässlichen Ausbeuten durchgeführt werden konnte, wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst die zweite gebräuchliche Methode der Darstellung von Arylaziden aus den entsprechenden Halogeniden verfolgt.^[83c, 89-90] Diese, häufig zur Klasse der ULLMAN-Reaktionen gezählte Synthese war zumeist durch die nötigen, sehr hohen Temperaturen mit verschwindend geringen Ausbeuten behaftet.^[91] Große Fortschritte bei der Entwicklung geeigneter Katalysator-Ligand-Systeme bieten nun die Möglichkeit aromatische Azide in guten Ausbeuten und bei milden Reaktionsbedingungen aus den Halogeniden zu erhalten. In Anlehnung an die Literatur wurde die Synthese bei 95 °C durchgeführt.^[92] Dabei wurde Kupfer(I)-iodid als Katalysator, Natriumazid als Nukleophil und Natriumascorbat, für welches ein stabilisierender Effekt auf das katalytische System festgestellt wurde, verwendet. Zusätzlich wurde Dimethylethylendiamin als Ligand genutzt, welcher sich im Vergleich zu anderen Stickstoffliganden in der Literatur als der wirkungsvollste herausgestellt hatte.^[92] Über diesen Reaktionsansatz konnte in einer betreuten Arbeit von PIPER keine Bildung des gewünschten Produktes **2** festgestellt werden.^[93] Eine Erhöhung der Äquiv. der Reagenzien, sowie eine Erhöhung der Reaktionszeit auf über vier Tage führte ebenfalls zu keiner Produktbildung. Allerdings konnte neben signifikanten Mengen des Eduktes **3** das Azid-aminfunktionalisierte, unsymmetrische Diazocin **14** in einer Ausbeute von 10 % erhalten

werden. Die Bildung dieses Moleküls deutet darauf hin, dass die Azidsynthese ausgehend vom Arylbromid am Diazocin grundsätzlich möglich sein sollte. Darüber hinaus konnte das diazidfunktionalisierte Diamin **15** zu einem Anteil von 8 % isoliert werden, was auf eine Reduktion der Azofunktion vor oder nach erfolgreicher ULLMANN-Reaktion an beiden funktionellen Gruppen hindeutet (s. **Abb. 3.6**). Einziges anwesendes Reduktionsmittel war Natriumascorbat, wobei fraglich ist, ob dieses stark genug ist die Azogruppe zu reduzieren. Vermutlich ist die Spaltung des Diazocins eher auf die herrschenden Reaktionsbedingungen (Erhitzen zum Reflux für mehrere Tage) in Kombination mit den anwesenden Reagenzien zurückzuführen.

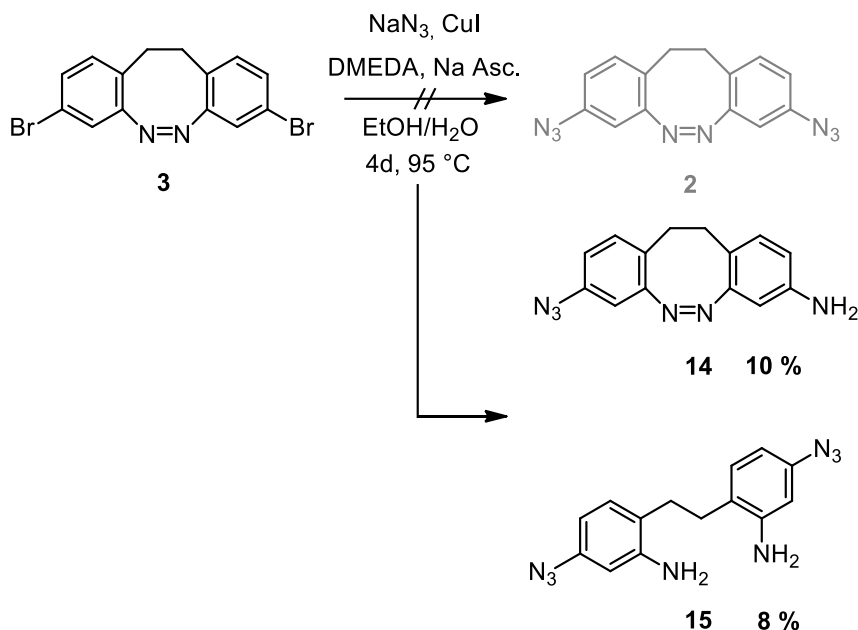


Abb. 3.6: Der Versuch der Synthese des diazidfunktionalisierten Diazocins **2** in einer ULLMANN-artigen Reaktion mit Natriumazid (NaN_3), Kupfer(I)iodid (CuI), Dimethylethylendiamin (DMEDA) sowie Natriumascorbat (Na Asc.) in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (7:3) führte auch nach längerer Reaktionszeit nicht zu dem gewünschten Diazocin **2**. Stattdessen konnte neben größeren Menge unreaktierten Eduktes das unsymmetrische Diazocin **14** sowie das Diamin **15** erhalten werden.

Auch die Verwendung des Liganden *N,N*-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin, in der Literatur ebenfalls als potenter Ligand für diese Art von Synthesen beschrieben, brachte keine Veränderung der erhaltenen Verbindungen und deren Anteile.^[83c] Dünnschichtchromatographische Analyse des Reaktionsverlaufes zeigte, dass neben dem Edukt **3** und dem unsymmetrisch substituierten Diazocin **14** keine weiteren photoschaltbaren Spezies in nennenswerten Anteilen während der Reaktion gebildet werden. Eine weitergehende Optimierung der Reaktionsbedingungen erschien daher wenig zielführend, weil Verbindung **15** augenscheinlich nur nach Spaltung des Diazocins **3** zum Diamin gefolgt von der ULLMANN-Reaktion gebildet wurde.

3.4 Testreaktion zu dem CuAAC „Click“-Produkt **16**

Die Synthese des *meta*-azidfunktionalisierten Diazocins **2** war ausgehend von dem bromfunktionalisierten Diazocin **3** in größeren Mengen nicht möglich (vgl. **Abschnitt 3.3**). Dennoch wurde anschließend versucht das einfach azidfunktionalisierte Diazocin **14**, welches in dem Versuch der ULLMANN-Reaktion erhalten wurden, in einer „Click“-Reaktion umzusetzen. Einerseits wurden sich daraus Aufschlüsse über das Verhalten eines

azidfunktionalisierten Diazocins in einer „Click“-Reaktion erhofft, andererseits könnte das Produkt **16** anschließend noch weiter zu dem gewünschten zweifach triazolfunktionalisierten Diazocin umgesetzt werden.

Für CuAAC-Reaktionen sind diverse Syntheseansätze in der Literatur bekannt, wobei sich das Grundprinzip stets ähnelt und diese sich nur in Details unterscheiden. Die wegweisende Entdeckung der katalytischen Wirkung von Kupfer auf die Azid-Alkin Cycloaddition durch MELDAL *et al.* und SHARPLESS *et al.*, machten diese Reaktion erst synthetisch nutzbar, da das thermische Pendant von geringen Reaktionsraten und fehlender Stereoselektivität geprägt war.^[79c, 94] Diese Arbeiten wurden durch Vergabe des Nobelpreises 2022 gewürdigt.^[95] Das Hauptaugenmerk kann bei der Wahl der Reaktionsbedingungen auf die Kupfer(I)-Quelle – der katalytisch wirksamen Spezies – sowie das verwendete Lösungsmittel gelegt werden.^[96] Eine häufig gebräuchliche Methode ist die direkte Verwendung eines Kupfer(I)-salzes (Iodid oder Bromid), wobei sich in wässrigem Medium dabei Probleme durch die Bildung von 1-Iodalkinen und polynuklearen Acetylidkomplexen ergeben können.^[79c, 97] Alternativ lässt sich die katalytisch wirksame Spezies *in situ* durch Reduktion von Kupferacetat oder –sulfat generieren.^[98] Kupfer(I) ist eine thermodynamisch instabile Oxidationsform des Kupfers und wird beispielsweise durch anwesenden Sauerstoff leicht zu Kupfer(II) oxidiert oder disproportioniert zu Kupfer(0) und Kupfer(II), welches die ungewollte Alkinkupplung nach Art der Glaserreaktion katalysiert.^[79c] Für die CuAAC-Reaktion ist eine hohe Konzentration des Kupfer(I)-katalysators wichtig, weshalb entweder unter sauerstofffreien Bedingungen gearbeitet werden muss, oder aber die Zugabe von Natriumascorbat als mildes Reduktionsmittel hilfreich ist. Dieses dient zweierlei Zielen, da es einerseits vorhandenen Sauerstoff, aber auch Kupfer(II)-Spezies reduziert.^[79c]

Da Wasser als Lösungsmittel aufgrund der schlechten Löslichkeit der gewünschten Edukte für die Reaktion ausschied, wurde Dichlormethan als weiteres gängiges Medium für CuAAC-Reaktionen gewählt, welches außerdem in Hinblick auf die spätere Aufarbeitung vorteilhaft ist. Kupfer(I)-iodid wurde als Katalysator gewählt und neben möglichst sauerstofffrei gehaltenen Reaktionsbedingungen wurde Natriumascorbat zugegeben. Zusätzlich wurde Diisopropylethylamin in unterstöchiometrischen Mengen zugegeben, um den ersten Schritt im katalytischen Zyklus der CuAAC-Reaktion zu beschleunigen. Dabei wird nach Bildung eines π -Alkin-Kupferkomplexes das terminale Wasserstoffatom des Alkins durch die anwesende Base deprotoniert, was die Bildung des entsprechenden σ -Acetylids ermöglicht.^[79c] Anschließend koordiniert der N1-Stickstoff des Azids ebenfalls an das Kupferzentrum, woraufhin sich ein sechsgliedriger, stark gespannter Metallacyclus bildet. Dieser wandelt sich anschließend in den fünfgliedrigen Triazolcyclus um, woraufhin durch Protonierung das Produkt sowie der Kupferkatalysator freigesetzt werden.^[79c, 99]

Das Produkt konnte in der betreuten Arbeit von PIPER mit einer für CuAAC-Reaktionen moderaten Ausbeute von 62 % erhalten werden (s. **Abb. 3.7**), wobei von einer weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen aufgrund der geringen Mengen vorhandenen Eduktes abgesehen wurde.^[93]

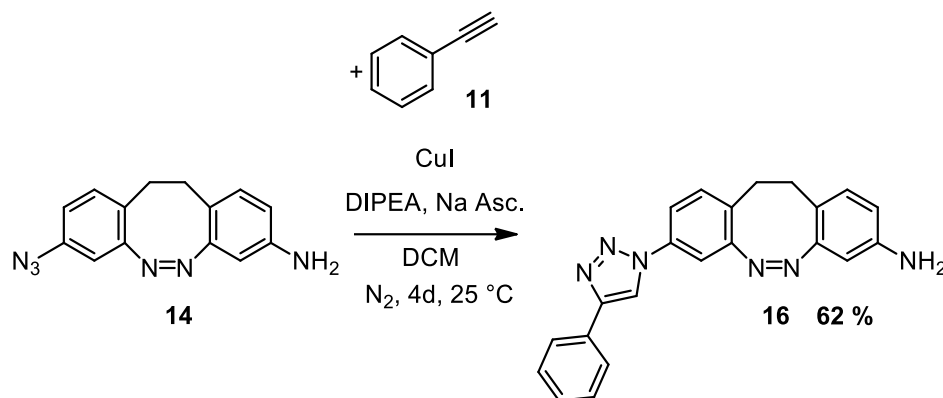


Abb. 3.7: Die CuAAC-Reaktion zwischen dem azidfunktionalisierten Diazocin **14** und Phenylacetylen **11** wurde katalysiert durch Kupfer(I)-iodid unter Anwesenheit von Diisopropylethylamin (DIPEA) und Natriumascorbat (Na Asc.) durchgeführt.

3.5 Synthese des Aziddiazocins **2** ausgehend vom einfach azidfunktionalisierten Diazocin **14**

Das einseitig azid- und einseitig aminfunktionalisierte Diazocin **14**, welches in der ULLMANN-Reaktion des Dibromdiazocins **3** (vgl. **Abschnitt 3.3**) erhalten werden konnte, wurde anschließend versuchsweise zum Diaziddiazocin **2** umgesetzt. Durch Zugabe von *tert*-Butylnitrit bei niedrigen Temperaturen wurde das entsprechende Diazoniumsalz gebildet, welches anschließend nukleophil durch Zugabe von Trimethylsilylazid substituiert wurde (s. **Abb. 3.8**). Nach einfacher säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Diazocin **2** in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden.^[90] Aufgrund der geringen, isolierten Menge an Diazocin wurde zu diesem Zeitpunkt zunächst kein Versuch der CuAAC-Reaktion vorgenommen.

Der beschriebene Syntheseweg zur Darstellung des Aziddiazocins **2** über das Bromdiazocin **3** und das unsymmetrisch funktionalisierte Diazocin **14** war somit erfolgreich, wenngleich die geringe Ausbeute des vorletzten Syntheseschrittes, der ULLMANN-Reaktion zur Einführung des Azidsubstituenten, diese Syntheseführung als wenig praktikabel erscheinen ließ. Da jedoch ein erster Versuch zur Umsetzung eines Diazocins in einer CuAAC-Reaktion erfolgreich war (vgl. **Abschnitt 3.4**), wurde daraufhin an einer Verbesserung der Syntheseroute gearbeitet.

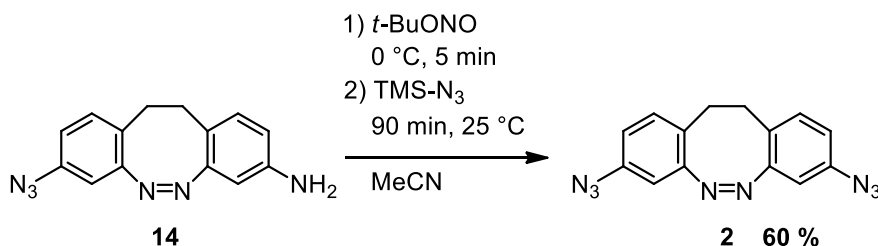


Abb. 3.8: Das azidfunktionalisierte Diazocin **2** konnte ausgehend von dem unsymmetrisch funktionalisierten Diazocin **14** durch Umsetzung mit *tert*-Butylnitrit (*t*-BuONO), sowie Trimethylsilylazid (TMS-N₃) erhalten werden.

3.6 Darstellung des Aziddiazocins **2** über den Weg des Diioddiazocins **4**

In der ULLMANN-Reaktion mit dem Dibromdiazocin **3** konnten lediglich das unsymmetrische Diazocin **14** sowie das Azidfunktionalisierte Diamin **15** isoliert werden und es wurden wenig erfolgversprechende Erkenntnisse in Bezug auf die Synthese des Diaziddiazocins **2** erhalten (vgl. **Abschnitt 3.3**). Der anschließende Test der CuAAC „Click“-Reaktion (vgl. **Abschnitt 3.4**) hingegen war sehr vielversprechend, weshalb im folgenden eine alternative Syntheseroute zur Darstellung des *meta*-substituierten Aziddiazocins **2** über das iods substituierte Diazocin **4** verfolgt wurde. Über diese Syntheseführung wurde sich vor allem eine höhere Reaktivität bei der ULLMANN-Reaktion erhofft, wodurch die Reaktionsdauer verkürzt und eine selektivere Umwandlung des Iodids zum Azid möglich wäre.^[100]

Das *meta*-iodsubstituierte Diazocin **4** wurde analog zu dem Dibromdiazocin **3** über die oxidative Dimerisierung von 4-Iod-2-nitrotoluol (**6**) gefolgt von der Reduktion zum Diamin **10** und einer oxidativen Azokondensation hergestellt (s. **Abb. 3.2**). Die Ausbeute der finalen Ringschlussreaktion zum Ioddiazocin **4** konnte signifikant erhöht werden, indem die *m*CPBA nicht über einen längeren Zeitraum, sondern in einer Portion zugegeben wurde. Die ansonsten in signifikanter Menge entstehenden Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden, möglicherweise kommt es bei dieser Reaktionsführung vermehrt zur Bildung hypervalenter Iodspezies, wie es bei der Umsetzung von Aryliodiden mit Persäuren bekannt ist.^[101] Die anschließende ULLMANN-artige Reaktion zur Einführung der Azids substituenten wurde analog zur selben Reaktion ausgehend vom bromierten Diazocin **3** (vgl. **Abschnitt 3.3**) durchgeführt. Da das iods substituierte Diazocin **4** in dem genutzten Lösungsmittel (Ethanol und Wasser) kaum löslich ist, wurden etwa 10 % DMSO zugegeben. In der Tat konnte die Reaktionszeit von mehreren Tagen auf knapp einen Tag verringert werden und die Ausbeute an azids substituiertem Diazocin **2** auf 60 % deutlich erhöht werden.

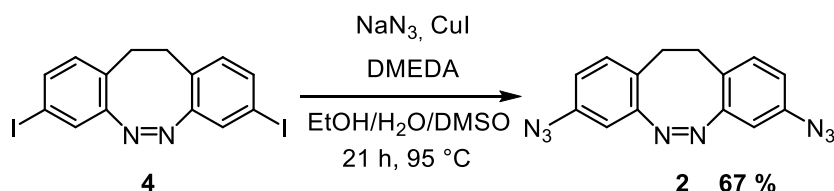


Abb. 3.9: Das *meta*-azids substituierte Diazocin **2** konnte in 67%iger Ausbeute in der ullmannartigen Reaktion aus dem Ioddiazocin **4** erhalten werden.

Zusätzlich konnte abermals das unsymmetrisch substituierte Diazocin **14** in einer Ausbeute von etwa 10 % isoliert werden. Um die Bildung dieses Nebenproduktes, welches auf eine Reduktion des gewünschten Produktes **2** *in situ* zurückzuführen ist, wurde in folgenden Reaktionsansätzen kein Natriumascorbat mehr zugesetzt, die Menge an Kupfer(I)-iodid leicht erhöht und zum Schutz der katalytisch aktiven Spezies auf möglichst vollständigen Ausschluss von Sauerstoff geachtet. Somit konnte die Ausbeute an Aziddiazocin nochmals leicht auf 67 % erhöht und der Anteil des Diazocins **14** nochmals auf wenige Prozente minimiert werden.

3.7 Testreaktion zu dem CuAAC „Click“-Produkt **13**

Für ein Folgeprojekt (vgl. **Abschnitt 4**), wurde der photoschaltbare, diazocinbasierte Ligand **13** zur Koordinierung von Metallionen benötigt. Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen analog zur Synthese des erfolgreich einfachsubstituierten „Click“-Produktes **16** adaptiert. Das Produkt **13** konnte mit einer Ausbeute von 55 %

erfolgreich in der CuAAC-Reaktion mit Ethinylpyridin **12** dargestellt werden (s. **Abb. 3.10**). Als problematisch erwies sich zunächst die Aufarbeitung, da das Diazocin **13** vermutlich Kupferionen koordiniert und sich somit schwer extrahieren, beziehungsweise auf andere Weise isolieren lies. Durch mehrfaches Waschen der Reaktionslösung mit gesättigter, basischer EDTA-Lösung (pH 8), konnten die Kupferionen erfolgreich entfernt und das Produkt **13** anschließend isoliert werden. Bei späteren Ansätzen wurde stets darauf geachtet, dass ein Überschuss des Ethinylpyridins **12** in Höhe von drei Molprozent eingesetzt wurde, da in einer Veröffentlichung eine katalytische Aktivität der Koordinationsverbindung aus Kupfer(I)-salz und Ethinylpyridin **12** festgestellt wurde.^[102] Die Ausbeute konnte dadurch in eigenen Testreaktionen grundsätzlich nicht erhöht, aber in der Reproduzierbarkeit verbessert werden. In Hinblick darauf, dass eine doppelte CuAAC-Reaktion an jedem Diazocin erfolgen muss um das gewünschte Produkt **13** zu erhalten und die Ausbeute durch Bildung der einfachsubstituierten Spezies **17** vermindert wird, ist die erzielte Ausbeute zufriedenstellend.

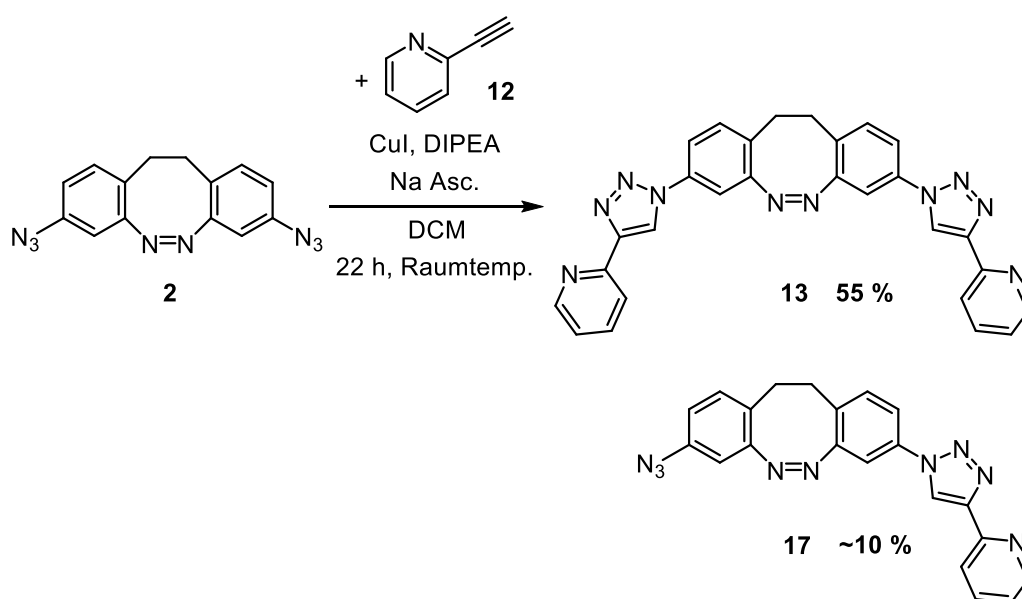


Abb. 3.10: Die CuAAC-Reaktion ausgehend vom Aziddiazocin **2** mit Ethinylpyridin **12** zum Diazocin **13** erfolgte kupferkatalysiert mit Kupfer(I)-iodid unter Anwesenheit von Diisopropylethylamin (DIPEA) und Natriumascorbat (Na Asc.). Das Nebenprodukt **17** wurde nicht umfassend charakterisiert.

Darüber hinaus konnte in den Syntheseansätzen zur Darstellung des Diazocins **13** auch die Bildung des einfachsubstituierten Diazocins **17** mit einem Anteil von bis zu etwa 10 % festgestellt werden.

3.8 Synthese des *para*-substituierten Triazol-pyridyldiazocins **18**

Für das Projekt der photoschaltbaren Cobalt-Helicate (vgl. **Abschnitt 4**), sollte zusätzlich zum *meta*-substituierten Diazocinliganden **13** das *para*-substituierte Isomer **18** synthetisiert werden. Dazu wurde eine analoge Synthesestrategie (vgl. **Abschnitt 3.2**) verfolgt, die entsprechend über das *para*-Diioddiazocin **19** als wichtige Zwischenstufe verläuft (s. **Abb. 3.11**).

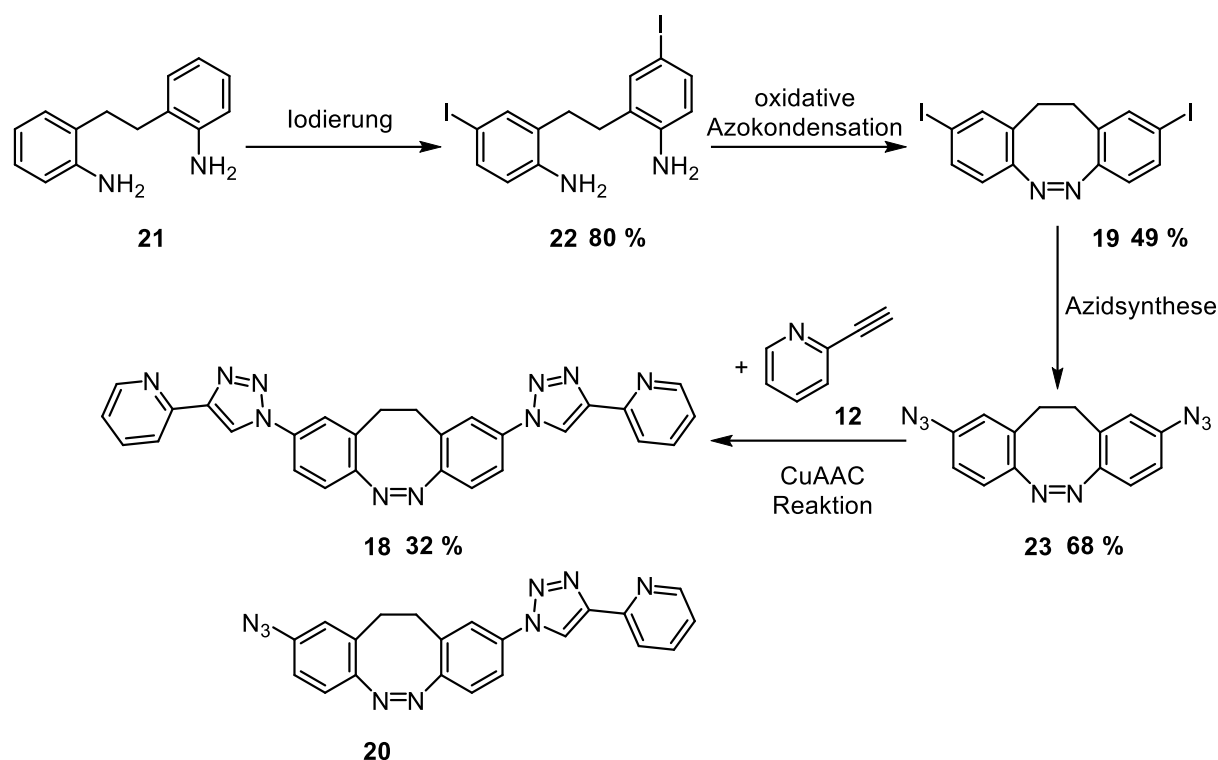


Abb. 3.11: Syntheseroute für die Darstellung des *para*-pyridyl-triazol-substituierten Diazocins **18** über das *para*-ioddiazocin **19**. Das Nebenprodukt **20** wurde nicht umfassend charakterisiert.

Das *para*-substituierte Ioddiazocin **19** wurde über selektive Iodierung (s. **Abb. 3.12**) des entsprechenden Dianilins **21** mit *N*-Iodsuccinimid (NIS) und anschließender oxidativer Azokondensation von Iodanilin **22** mittels *m*CPBA erhalten.^[56c]

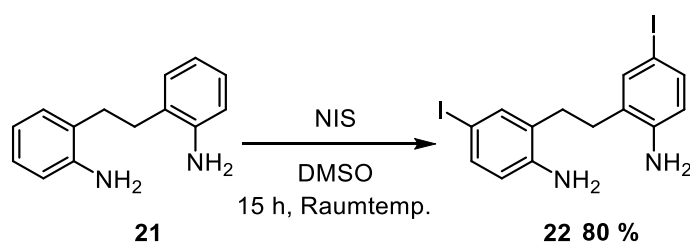


Abb. 3.12: Das Dianilin **21** konnte in guter Ausbeute mittels *N*-Iodsuccinimid (NIS) selektiv in Dimethylsulfoxid (DMSO) iodiert werden.

Ausgehend von dem iodsubstituierten Diazocin **19** konnte der Triazol-Pyridinligand **18** analog zu den Synthesen des *meta*-substituierten Pendants (vgl. **Abschnitt 3.6 und 3.7**) durch ULLMANN-Reaktion zum Aziddiazocin **23**, gefolgt von CuAAC-Reaktion mit Ethynylpyridin **12** erhalten werden (s. **Abb. 3.11**). Analog zu dem *meta*-substituierten Diazocin **13**, wurde auch bei der Synthese des entsprechenden *para*-substituierten Isomers die Bildung des lediglich einfach reagierten Produktes **20** festgestellt.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Position der Substituenten am Diazocingrundgerüst keinen großen Einfluss auf die erhaltenen Ausbeuten hat. Im Falle der Azocyclisierung wurde mit 49 % eine höhere Ausbeute für das *para*-substituierte Diazocin **19** im Vergleich zu 35 % für das Isomer **4** festgestellt. Die Einführung des Azidsubstituenten konnte mit einer nahezu identischen Ausbeute von 68 % für das Diazocin **23** und 67 % für das Diazocin **2**

durchgeführt werden. Bei der abschließenden Triazolsynthese wurde im Falle des *meta*-substituierten Diazocins **13** mit 55 % eine um 23 Prozentpunkte höhere Ausbeute als für Verbindung **18** erzielt.

3.9 Fazit zur Diazocinfunktionalisierung über die CuAAC-Reaktion

Im Rahmen dieses Projektes konnte eine einfache Synthesestrategie zur Funktionalisierung des Diazocins über substituierte Triazoleinheiten mittels der CuAAC-Reaktion entwickelt und erfolgreich optimiert werden. Dieses Konzept eröffnet die Möglichkeit eine Vielzahl denkbarer funktioneller Gruppen oder auch komplexerer Strukturen in lediglich einem Reaktionsschritt mit dem Diazocin zu verknüpfen.

Das *meta*-substituierte Aziddiazocin **2** wurde in einem späteren Projekt mittels CuAAC-Reaktion zu einem photoschaltbaren Liganden für die lichtgetriebene Oxoanionenkondensation umgesetzt (vgl. **Abschnitt 5**). Die beiden Diazocinliganden **13** und **18** wurden im Folgeprojekt (vgl. **Abschnitt 4**) als photoschaltbare Liganden zur Bildung von Cobalt-Helicaten verwendet. Im Rahmen dieses Projektes wurden auch die photochemischen Eigenschaften ermittelt, um erste Rückschlüsse über die Eignung der Triazoleinheiten als *spacer* in Hinblick auf elektronische Entkopplung und Verbesserung der Kraftübertragung zu ziehen.

4. Lichtgesteuerte Bildung zweier regioisomerer diazocinbasierter Cobalt-Helicate

4.1 Theoretischer Hintergrund

Für metallorganische Komplexe, die sich durch Selbstorganisation aus der Kombination von Metallzentren mit geeigneten Liganden bilden, ist eine Vielzahl unterschiedlicher Beispiele bekannt. Die denkbaren Anwendungsgebiete reichen von Katalyse und künstlichen, molekularen Maschinen bis hin zu biochemischen Beispielen.^[103] Von besonderem Interesse sind dabei Käfigstrukturen, die aufgrund des gebildeten Hohlraumes Wirt-Gast Interaktionen eingehen können.^[104] Wegweisend auf diesem Gebiet waren im Besonderen die Arbeiten von FUJITA *et al.*, wobei metallorganische Strukturen mit bemerkenswerten Eigenschaften, wie beispielsweise die Möglichkeit stereoselektiv Reaktionen zu katalysieren, entwickelt wurden.^[105]

Mit dem Ziel, eine *in situ*-Kontrolle über die Eigenschaften solcher Käfigverbindungen zu erlangen, beschäftigt sich ein wachsendes Forschungsgebiet mit responsiven Systemen, wobei Licht als Stimulus aus den genannten Gründen (vgl. **Abschnitt 1**) vielversprechend ist.^[103, 106] Das Licht kann dabei einerseits indirekt, beispielsweise über photoschaltbare Gastmoleküle oder Gegenionen auf das System Einfluss nehmen, andererseits aber auch direkt auf den Liganden einwirken und somit die strukturellen, physikalischen oder chemischen Eigenschaften verändern.^[107] Eine direkte Beeinflussung ist möglich, wenn der Photoschalter entweder in der Peripherie der Liganden oder aber als integraler Bestandteil in die Grundstruktur eingebunden ist. Für die letztgenannte Strategie wurde bereits auf Diarylethene, Azobenzole und Stilbene zurückgegriffen, wobei sich zumeist Probleme wie geringe Isomerisierungsraten, oder nur geringe geometrische Änderungen während des Schaltprozesses, ergaben.^[108] Daraus können Isomerengemische und eine Zusammensetzung unterschiedlicher Käfigverbindungen oder sogar undefinierbare Mischstrukturen resultieren. In Hinblick auf diese Eigenschaften ist das Diazocin als Photoschalter in Liganden von Vorteil.^[77b]

Von besonderem Interesse sind supramolekulare Systeme, deren Reorganisation gezielt gesteuert werden kann, um beispielsweise komplexe Signalkaskaden nachzustellen und das Verständnis für biologische Prozesse zu erhöhen. Die Arbeiten im Rahmen dieses Projektes zielten darauf ab, ein grundlegendes Beispiel für dieses Prinzip zu entwickeln.^[109]

Light-Controlled Destruction and Assembly: Switching Between Two Differently Composed Cage-Type Complexes

Daniel Hugenbusch, Marc Lehr, Jan-Simon von Glasenapp, Anna J. McConnell und Rainer Herges

Angew. Chem. **2023**, 135, e202212571.
<https://doi.org/10.1002/anie.202212571>

Eigenanteil: Das Projekt wurde von Marc Lehr und Daniel Hugenbusch mit Unterstützung durch Prof. Dr. Anna J. McConnell konzipiert. Die Syntheserouten für die Liganden wurden von Daniel Hugenbusch entwickelt und durchgeführt. Die Präparierung der metallorganischen Systeme sowie die zugehörigen Messungen (NMR, UV, MS) und Auswertung der analytischen Daten wurden von Marc Lehr und Daniel Hugenbusch vorgenommen. Das Manuskript sowie die *Supporting Information* wurden von Daniel Hugenbusch mit Unterstützung aller Autoren geschrieben.

4.2 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Im Rahmen dieses Projektes sollten der photoschaltbare, diazocinbasierte Ligand **13** sowie das Regioisomer **18** in Hinblick auf die Bildung von selbstorganisierten, supramolekularen Strukturen mit Co^{2+} -Ionen untersucht werden. Die Möglichkeit der Isomerisierung zwischen den *E*- und *Z*-Konfigurationen der beiden Liganden, sowie die Unterschiede durch die *para*-beziehungsweise *meta*-Substitution, boten schlussendlich vier unterschiedliche Ligandspezies (**13-Z**, **13-E**, **18-Z**, **18-E**), die sich in den Koordinationsvektoren und somit im Koordinationsverhalten unterschieden (s. **Abb. 4.1a**).

Bereits die Betrachtung der per UV/vis-Spektroskopie bestimmten Relaxationszeiten der beiden *E*-Liganden unter Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen lies signifikante Unterschiede bei der Koordination nicht nur zwischen den Liganden **13** und **18** sondern auch zwischen ihren jeweiligen *E*- und *Z*-Konfigurationen vermuten. Für den Liganden **13** wurde eine Verlangsamung der Relaxationszeit bei Anwesenheit der Metallionen um 67 % beobachtet, was auf eine bevorzugte Koordinierung des Liganden **13** in der *E*-Form hindeutet. Im Gegensatz dazu wurde im Falle des Liganden **18** eine Beschleunigung der Relaxationszeit um 24 % beobachtet, sofern Metallionen zugegeben wurden, in diesem Fall findet also die Koordinierung bevorzugt in der *Z*-Form statt.

Diese Beobachtungen deckten sich mit den ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Während Ligand **18-Z** in Acetonitril ein Helicat ($\text{Co}_2(\text{18-Z})_3$) bildete, wurde unter analogen Bedingungen für **13-Z** ein Gemisch nicht-definierbarer Spezies erhalten. Durch Photoschaltung mit 385 nm wurde das inverse Koordinationsverhalten beobachtet: Während Diazocin **18-E** ein Speziesgemisch bildete, wurde im Falle des Liganden **13-E** die Bildung eines Helicats ($\text{Co}_2(\text{13-E})_3$) beobachtet. Rückisomerisierung mit 520 nm lieferte jeweils die Ausgangssituation. Als Helicat wird in Anlehnung an die Doppelhelix der DNA, die helicale Verknüpfung von zwei oder drei Metallzentren durch zwei bis drei koordinierende Liganden bezeichnet.^[110]

Da festgestellt wurde, dass die Helicatbildung eines der Liganden gegenüber dem Entstehen des Gemisches aus nicht-definierbaren Spezies mit dem anderen Liganden bevorzugt ist, konnte in Experimenten mit unterstöchiometrischen Anteilen an Co^{2+} -Ionen eine reversible Umwandlung der zwei Helicate ineinander über zahlreiche Zyklen ohne Ermüdungserscheinungen realisiert werden (s. **Abb. 4.1b**).

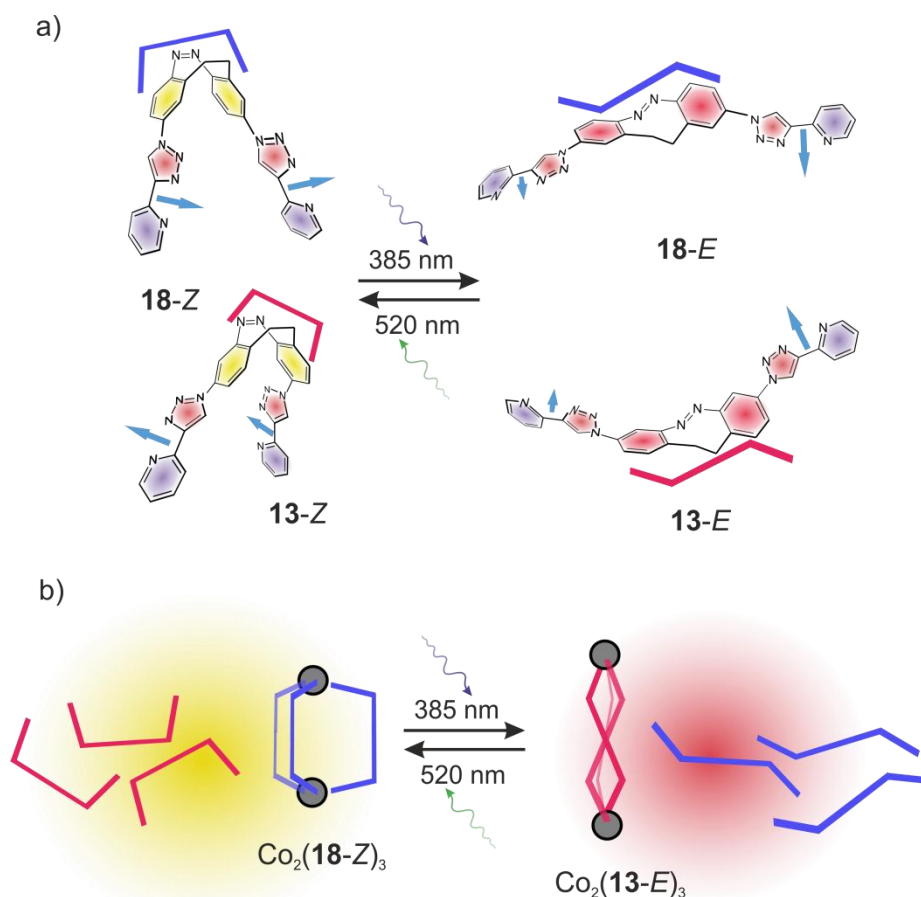


Abb. 4.1: a) Schematische Abbildung der photoschaltbaren, diazocinbasierten Liganden **13** und **18**, mit den jeweiligen, in b) verwendeten schematischen Abkürzungen. Die Koordinationsvektoren sind durch blaue Pfeile angedeutet. b) Schematische Darstellung des Ligandenaustauschexperimentes mit unterstöchiometrischen Mengen an Co^{2+} -Ionen. Liegen beide Liganden in der Z-Konfiguration vor, bildet sich lediglich das Helicat ($\text{Co}_2(\mathbf{18-Z})_3$), nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm, wird ausnahmslos das Helicat ($\text{Co}_2(\mathbf{13-E})_3$) beobachtet. Die Bildung des jeweiligen Helicats ist reversibel und über mindestens 20 Zyklen konnte keine Ermüdung festgestellt werden.

Ferner zeigte die thermische Relaxation der *E*-Konfigurationen des Ligandengemisches die synchrone Abnahme der Signale des $\text{Co}_2(\mathbf{13-E})_3$ Helicats, bei gleichzeitiger Zunahme der $\text{Co}_2(\mathbf{18-Z})_3$ -Signale. In dieser Veröffentlichung konnte das Potential des Diazocins als Photoschalter für metallorganische Anwendungen gezeigt werden.

Helical Structures

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202212571

International Edition: doi.org/10.1002/anie.202212571

German Edition: doi.org/10.1002/ange.202212571

Light-Controlled Destruction and Assembly: Switching between Two Differently Composed Cage-Type Complexes

Daniel Hugenbusch, Marc Lehr, Jan-Simon von Glasenapp, Anna J. McConnell,* and Rainer Herges*

Abstract: We report on two regioisomeric, diazocine ligands **1** and **2** that can both be photoswitched between the *E*- and *Z*-configurations with violet and green light. The self-assembly of the four species (**1-Z**, **1-E**, **2-Z**, **2-E**) with Co^{II} ions was investigated upon changing the coordination vectors as a function of the ligand configuration (*E* vs *Z*) and regioisomer (**1** vs **2**). With **1-Z**, Co₂(**1-Z**)₃ was self-assembled, while a mixture of ill-defined species (oligomers) was observed with **2-Z**. Upon photoswitching with 385 nm to the *E* configurations, the opposite was observed with **1-E** forming oligomers and **2-E** forming Co₂(**2-E**)₃. Light-controlled dis/assembly was demonstrated in a ligand competition experiment with sub-stoichiometric amounts of Co^{II} ions; alternating irradiation with violet and green light resulted in the reversible transformation between Co₂(**1-Z**)₃ and Co₂(**2-E**)₃ over multiple cycles without significant fatigue by photoswitching.

Triggered and controlled assembly and disassembly are among the most fundamental processes in living systems. For instance, light-triggered *cis* to *trans* isomerisation of retinal inside rhodopsin ultimately leads to the macroscopic perception of light following several consecutive processes, including the assembly of two rhodopsins with transducin and disassembly of the heterotrimeric transducin into two of its three components.^[1] Stimulus-controlled assembly and disassembly are ubiquitous steps in biological signal transduction cascades. In natural and synthetic systems, light is an almost ideal stimulus and control tool since it can be applied with high spatiotemporal resolution with different wavelengths, and it is typically waste- and by-product-free.^[2] Light has been exploited to trigger the self-assembly of nanoparticles,^[3] polymers^[4] and gels^[4a,5] as well as to drive

the folding of polymers^[6] and the operation of molecular machines^[7] and shuttles.^[8]

Despite the numerous examples of stimuli-responsive metal-organic cages and helicates,^[2,9] light-responsive examples are relatively rare and include the use of photo-switchable guests and counterions^[10] as well as photo-induced metal-ligand bond breakage,^[11] photolabile groups^[12] or photoacids^[13] to trigger the self-assembly/disassembly of cages. Photoswitchable cages^[2] based on azobenzene,^[14] dithienylethene,^[15] overcrowded alkenes,^[16] and more recently, diazocine^[17] have been reported but are challenging to design; for example, incomplete photoswitching (from overlapping n-π* and π-π* bands or overlap with the metal's MLCT band) can lead to isomeric mixtures and large ligand geometry changes upon photoswitching can produce ill-defined self-assemblies.^[2,9a,14b] Beves et al. recently reported on a photoswitchable, azobenzene-based Pd complex that switches between two different complex geometries and stoichiometries upon irradiation with two different wavelengths of visible light.^[14c]

Recently, diazocines (bridged azobenzenes) were developed as a new type of photoswitch with promising properties for applications, ranging from photopharmacology^[18] to switchable surfaces^[19] and smart materials.^[20] The good separation of n-π* and π-π* bands, efficient photoswitching with visible light and the thermodynamic stability of the *Z* configuration (as opposed to the *E* configuration for azobenzenes) make diazocines appealing for the design of photoswitchable cages. However, the development of diazocine-based, photoswitchable cages is in its infancy. Clever et al. recently reported on a photoresponsive, diazocine-based Pd₂L₄ cage.^[17] Upon irradiation with two different wavelengths, the complex reversibly changes its cage volume and binds or releases a guest.

We report that violet and green light direct the outcome of self-assembly in a competition experiment with Co^{II} ions and a mixture of the two photoswitchable regioisomeric diazocine ligands, **1** and **2** (Figure 1). In their thermodynamically stable *Z* form, Co₂(**1-Z**)₃ is self-assembled since **2-Z** does not form discrete self-assemblies with Co^{II} ions. Upon irradiation with violet light (385 nm) ligands **1** and **2** simultaneously switch to their metastable *E* form and metastable Co₂(**2-E**)₃ is self-assembled since ligand **1-E** forms ill-defined complexes with Co^{II}. Irradiation with green light (520 nm) switches both ligands simultaneously back to their original *Z* configuration, restoring the initial Co₂(**1-Z**)₃. Thus, we report the reversible photoswitching between Co₂(**1-Z**)₃ and Co₂(**2-E**)₃ without fatigue over a number of

[*] D. Hugenbusch, M. Lehr, J.-S. von Glasenapp, Prof. Dr. A. J. McConnell, Prof. Dr. R. Herges
 Otto-Diels-Institute of Organic Chemistry,
 Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
 Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel (Germany)
 E-mail: amcconnell@oc.uni-kiel.de
 rherges@oc.uni-kiel.de

© 2022 The Authors. Angewandte Chemie International Edition published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

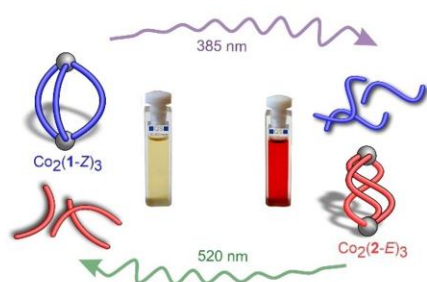


Figure 1. Reversible light-controlled assembly and disassembly of $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$ and $\text{Co}_2(2\text{-E})_3$. Self-assembly is directed with violet and green light. Ligands **1** and **2** are represented as blue and red “sausages”. Co^{2+} ions are grey spheres. Z isomers (*cis* azo group) have a C shape and E isomers (*trans* azo group) have an S shape. For an assignment to the corresponding chemical structures and DFT optimized geometries, see Figure 2. For the 2D chemical structures of **1** and **2** see Figure 3.

cycles. To the best of our knowledge, it is the first example of a reversible light-controlled transformation between two distinct metallosupramolecular structures including different ligands via dis/assembly.

Ligands **1** and **2** each consist of a diazocine-backbone and two 2-pyridyl-triazole units attached to both benzene rings (Figure 2). They differ in the point of attachment of the two pyridyl-triazole groups (*para* with respect to the azo group in **1** and *meta* in **2**), which gives rise to different

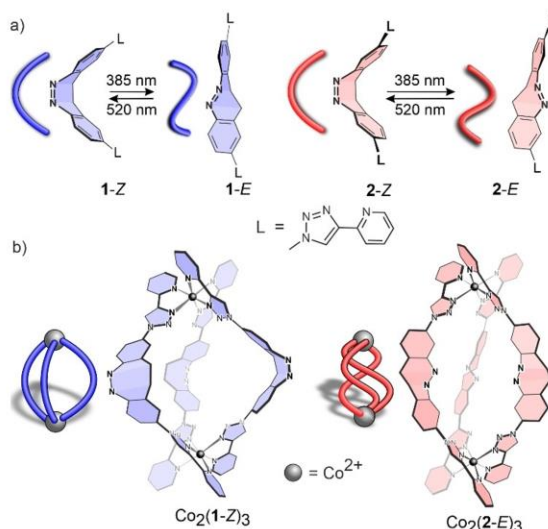


Figure 2. a) Photoswitchable diazocine-based, regioisomeric ligands **1** and **2** in their Z and E configurations. b) $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$ and $\text{Co}_2(2\text{-E})_3$ are the only defined self-assemblies formed from the four possible ligands (1-Z, 1-E, 2-Z, 2-E) and Co^{II} ions. Ligands 1-E and 2-Z formed ill-defined complexes with Co^{II} ions. Note in (b) double bonds are omitted for clarity and the ligand “sausage” representations highlight the ligand configuration rather than the stereochemistry of the metal complex.

coordination vectors (bite angles ≈ 61 and 63°). An even stronger change in their bite angles is achieved upon light-induced Z \rightarrow E isomerization (≈ 137 and 110°).

First, we investigated the photophysical properties of the diazocine ligands and their coordination behaviour independently (Figure 2). Since the formation of multiple species could be expected in the case of incomplete photoswitching,^[14b] Co^{II} was chosen as the metal ion to reduce signal overlap by exploiting the large paramagnetic shifts in the ^1H NMR spectra.^[21] The two ligands were prepared by analogous synthetic strategies (Scheme S1) from either literature-known *p*-diiododiazocine^[22] in two steps (ligand **1**) or 2-nitro-4-iodotoluene in 5 steps (ligand **2**).

The photoswitching properties of ligands **1** and **2** were investigated by NMR (Figures S41, S42, S45, and S46) and UV/Vis spectroscopy (Figures S43, S44, S47 and S48). The ligands were converted from their thermodynamically stable Z configuration into the corresponding E form by irradiation with light of 385 nm. The photostationary state (PSS) was determined to be 76 % (E isomer) for ligand **1** and 72 % for ligand **2** (Figures S42, S44, S47 and S48). The thermal half-life ($t_{1/2}$) is 2.0 h for ligand **1** and 5.5 h for ligand **2** at 25°C (Figures S44, S48).

The self-assembly of the ligands (1-Z, 1-E, 2-Z, 2-E) with $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (2:3 metal/ligand ratio) was carried out at room temperature, in particular to prevent relaxation of any metastable self-assemblies composed of 1-E and 2-E (Supporting Information Section 3). Complex formation occurs within minutes at room temperature and upon heating the solutions including ligands in their thermodynamically stable Z configurations (1-Z and 2-Z) to 50°C , no change of the NMR spectra was observed (Figures S30, S40). Discrete self-assemblies were isolated by precipitation with diethyl ether.

The self-assembly of ligand 1-Z with $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ exhibits 10 NMR signals within a chemical shift range of approximately 85 ppm (Figure 3a). All signals could be assigned using a combination of paramagnetic NMR methods (Figure 3a).^[21] The fact that the complex exhibits the same number of signals as the free ligand hints at the formation of a highly symmetrical species. The ion peaks and isotope pattern in the ESI mass spectrum (Figure S29) are consistent with the 2:3 Co^{II} /ligand complex $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$. According to NMR experiments, the complex is stable upon dilution to the concentrations required for ESI and UV/Vis measurements (Figure S51).

Photoswitching of $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$ was investigated by irradiation with 385 nm (Figure S52). During irradiation, the ^1H NMR signals assigned to $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$ decrease in intensity and new broad signals are observed (Figure 3a). Only very small signals of the original $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$ remain in the photostationary equilibrium (PSS), which we attribute to the incomplete photoswitching of ligand 1-Z to 1-E. The broad signals hint at a mixture of ill-defined species, suggesting the formation of polymers and oligomers. After standing of this solution at room temperature for several hours, the intensities of the ^1H NMR signals for $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$ increase again because 1-E thermally relaxes back to 1-Z (Fig-

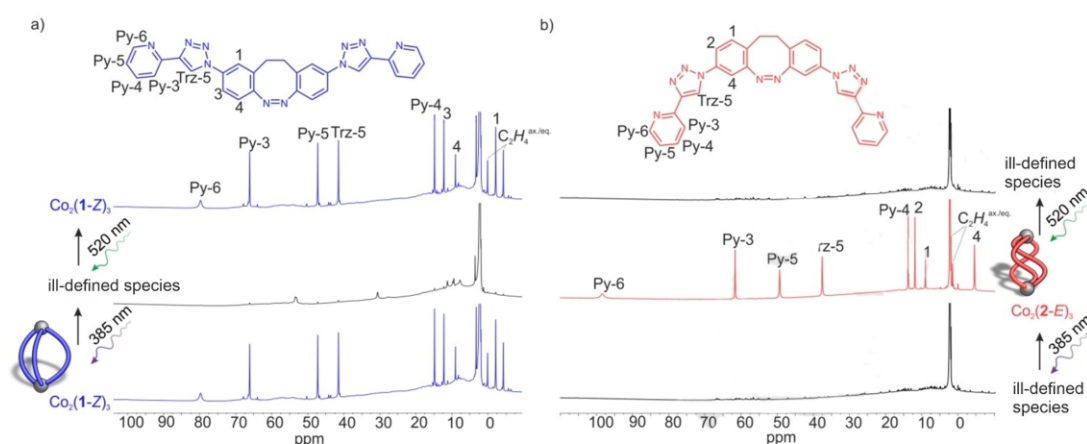


Figure 3. ^1H NMR spectra (CD_3CN , 298 K) of the reversible transformation between: a) $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ (bottom and top) and the ill-defined species (oligomers) formed with Co^{II} and **1-E** (middle) following irradiation with light at 385 nm and 520 nm, respectively; b) the ill-defined mixture formed with Co^{II} and **2-Z** (top and bottom) and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ (middle) following irradiation with light at 385 nm and 520 nm, respectively. Paramagnetic shifts and line broadening are due to the paramagnetic Co^{II} ions.

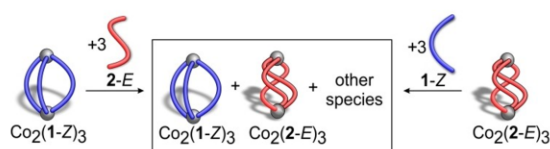


Figure 4. Competition experiments investigating the relative stabilities of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ upon addition of the regioisomeric ligand with the opposite configuration.

ure S50). The thermal half-life ($t_{1/2}$) of ligand **1-E** in the presence of Co^{II} ions was measured to be 1.6 h (Figures S52, S53). This half-life is 24 % shorter compared to the free ligand (2.0 h, Figures S43, S44), suggesting the thermal relaxation process is influenced by the metal ions.

Transformation of the ill-defined mixture including ligand **1-E** to the discrete helicate $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ was also achieved by irradiation with green light (520 nm). The conversion is complete within the detection limits of NMR spectroscopy. Photoswitching between the ill-defined mixture and $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ with 385 and 520 nm is reversible without significant fatigue for 20 cycles by UV/Vis (Figure S54) and ^1H NMR (Figure S49) spectroscopy.

Ligand **2** behaves exactly the opposite of ligand **1** in the presence of Co^{II} ions. While ligand **1-Z** formed the helicate $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$, **2-Z** yields an ill-defined mixture (oligomers) (Figure 2b); in contrast to oligomer formation with **1-E**, the regioisomer **2-E** forms the helicate $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ (Figure 3 and Figure S38). $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ is stable to isolation by precipitation (Supporting Information Section 3.2) and dilution (Figure S57). $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ is metastable in solution. The ill-defined mixture is restored due to thermal relaxation of the ligand **2-E** back to **2-Z** (Figure S56). The half-life was determined to be 9.2 h (Figures S58, S59). This is 67 % longer than the

half-life for the free ligand (5.5 h, Figures S47, S48). The formation of ill-defined species shortens the half-life of **1-E** and the formation of a defined triple helicate increases the half-life of ligand **2-E**.

As in case of the ligand **1/Co**^{II} system, photoswitching between an ill-defined mixture and a discrete helicate was observed, however, in the reverse direction. Irradiation of ligand **2** in the presence of Co^{II} ions (3:2 ratio) with 385 nm yields the discrete helicate $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ and with 520 nm light an ill-defined mixture is formed (Figure 3b). No fatigue was observed over 20 cycles by UV/Vis (Figure S60) and ^1H NMR (Figure S55) spectroscopies.

Hence, ligands **1-Z** and **2-E** form Co_2L_3 self-assemblies, while ligands **1-E** and **2-Z** form ill-defined mixtures. Despite numerous attempts, single crystals of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ or $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ could not be obtained. To gain more insight into the influence of the structures of the regioisomers and their configurations on the outcome of the self-assembly, theoretical calculations were performed. In principle, complexes $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ can exist as helicates or meso-helicates (mesocates). The energies of the three conceivable structures were calculated at the $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ level of theory using ORCA 5.0.1 (Supporting Information Section 7).^[23] In both cases, the helicate was lower in energy (1.2 and 1.8 kcal mol⁻¹) than the mesocate, and thus, we conclude that $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ are helicates (Table S4). Helicate structures were also calculated for ligands **1-E** and **2-Z** and the ligand strain energies in all four helicates were compared (Table S6). Of the ligands in the Z configuration (**1-Z** and **2-Z**), $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ has a lower ligand strain energy than $\text{Co}_2(\text{2-Z})_3$, and with the ligands in the E configuration, the ligand strain energy for $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ is lower than $\text{Co}_2(\text{1-E})_3$. Ligand **1** is more susceptible to form a helicate in its Z configuration and ligand **2** prefers to form the helicate in its E configuration. This is in agreement with

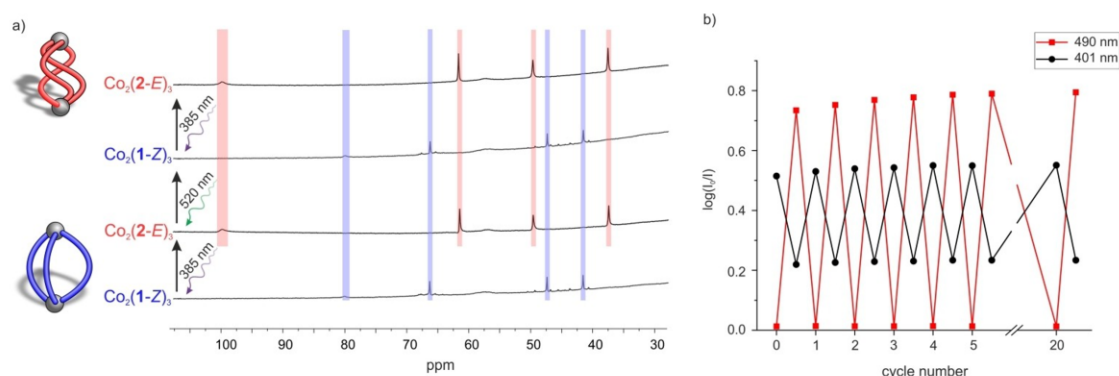


Figure 5. Reversible light-controlled assembly and disassembly of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$. A solution of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ (a: 6 mM, b: 0.33 mM) was mixed with 3 equivalents of **2-Z** and the solution was irradiated with light at 385 and 520 nm in an alternating sequence. a) Bottom spectrum: mainly signals of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ are observed (blue shaded). Second spectrum from the bottom: upon irradiation at 385 nm, the signals of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ disappear and the signals of $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ appear (red shaded). Third spectrum from the bottom: irradiation at 520 nm restores the signals of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ (blue shaded). Note: chemical shift regions below 30 ppm are omitted for clarity. Figure S65 shows the full spectra. Line broadening and the paramagnetic shifts of the ^1H NMR signals are due to ligand coordination to paramagnetic Co^{II} ions. b) Switching stability experiment. The absorption at 401 nm (black) and 490 nm (red) is plotted after alternating irradiation at 385 and 520 nm. Switching is reversible without significant fatigue over 20 cycles.

the experimental findings because $\text{Co}_2(\text{2-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{1-E})_3$ were experimentally not observed (Figure 4).

Our calculations also predict that the two experimentally observed helicates $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ are close in energy. This was corroborated by two complementary experiments by adding: i) ligand **2-E** to $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ (Figures S61, S62); ii) ligand **1-Z** to $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ (Figure S63, S64). In both experiments, ligand addition resulted in the formation of a mixture of both $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ (Figure 4).

Having demonstrated that discrete self-assemblies are obtained with regioisomeric ligands of the opposite configuration, we envisaged a system where light could be exploited to switch between $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$, i.e. between helicates of different compositions (Figure 1). In the initial mixture with **1-Z** and **2-Z**, $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ forms as the major self-assembled species, as observed by ^1H NMR spectroscopy (Figures 5a and S65). Upon irradiation with 385 nm the signals of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ disappear and the signals of $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ grow in. Irradiation with 520 nm induces disassembly of $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ and restores the assembly of $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ (Figures 5a and S65). Alternating irradiation with 385 nm and 520 nm demonstrated that the transformation between the two helicates is reversible over at least 20 cycles without significant fatigue (Figure 5b).

In conclusion, we report on a self-assembly system including two photoswitchable, diazocine-based ligands (**1** and **2**) and Co^{II} ions. Both ligands switch to the *E* configuration upon irradiation with violet light (385 nm) and back to the *Z* isomer with green light (520 nm). Among the four possible species **1-Z**, **1-E**, **2-Z** and **2-E**, only **1-Z** and **2-E** form discrete cage-type complexes (helicates) with Co^{II} ions: $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$. Upon irradiation with 385 nm, $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ disintegrates and $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ assembles. Irradiation with 520 nm disassembles $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$ and $\text{Co}_2(\text{1-Z})_3$ is simultaneously rebuilt. Switching between the two

helicates of different composition exhibits no fatigue or side-products over at least 20 switching cycles (Figure 1 and Figure 5b). Reorganization of multicomponent protein complexes triggered by external stimuli is an ubiquitous phenomenon in signal transduction pathways in nature. Our system might serve as a simple non-biological example and pave the way to the development of more sophisticated systems for artificial signal transduction cascades.

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, project number 413396832) for financial support. We thank Friedrich Jurk for synthetic support and NMR data collection for ligand precursors and Dr. Daniel Langbehn for preliminary work. We also thank the spectroscopy department for NMR and mass spectral data collection as well as Dr. Claus Bier and Johanna Baum for performing high-resolution ESI mass spectrometric measurements. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the Supporting Information of this article.

Keywords: Diazocine • Isomerization • Photochemistry • Self-Assembly • Supramolecular Chemistry

- [1] B. Jastrzebska, P. Ringler, K. Palczewski, A. Engel, *J. Struct. Biol.* **2013**, *182*, 164–172.
- [2] S. J. Wezenberg, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 609–615.
- [3] a) R. Klajn, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 10305–10309; b) D. Manna, T. Udayabhaskararao, H. Zhao, R. Klajn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12394–12397; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12571–12574.
- [4] a) F. Xu, L. Pfeifer, S. Crespi, F. K.-C. Leung, M. C. A. Stuart, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5990–5997; b) M. Chen, M. Zhong, J. A. Johnson, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10167–10211; c) F. D. Jochum, P. Theato, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7468–7483.
- [5] F. A. Larik, L. L. Fillbrook, S. S. Nurttila, A. D. Martin, R. P. Kuchel, K. Al Taie, M. Bhadbhade, J. E. Beves, P. Thordarson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6764–6770; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 6838–6844.
- [6] a) A. Ryabchun, Q. Li, F. Lancia, I. Aprahamian, N. Katsonis, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1196–1200; b) T. Fukushima, K. Tamaki, A. Isobe, T. Hirose, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, S.-i. Adachi, M. J. Hollamby, S. Yagai, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5845–5854; c) A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer, *Nature* **2005**, *434*, 879–882.
- [7] a) P. Štacko, J. C. M. Kistemaker, T. van Leeuwen, M.-C. Chang, E. Otten, B. L. Feringa, *Science* **2017**, *356*, 964–968; b) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [8] D. A. Leigh, V. Marcos, T. Nalbantoglu, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. T. Yasar, X. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7104–7109.
- [9] a) A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729–7793; b) E. Benchimol, B.-N. T. Nguyen, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 5101–5135; c) M. J. Burke, G. S. Nichol, P. J. Lusby, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9308–9315; d) T. Y. Kim, R. A. S. Vasdev, D. Preston, J. D. Crowley, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14878–14890.
- [10] a) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9973–9975; b) L. Pesce, C. Perego, A. B. Grommet, R. Klajn, G. M. Pavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9792–9802; c) H. Sunohara, K. Koyamada, H. Takezawa, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 9300–9302.
- [11] N. Kishi, M. Akita, M. Kamiya, S. Hayashi, H.-F. Hsu, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12976–12979.
- [12] A. J. McConnell, C. J. E. Haynes, A. B. Grommet, C. M. Aitchison, J. Guilleme, S. Mikutis, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16952–16956.
- [13] S. M. Jansze, G. Cecot, K. Severin, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4253–4257.
- [14] a) E. Britton, R. J. Ansell, M. J. Howard, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12912–12923; b) A. D. W. Kennedy, R. G. DiNardi, L. L. Fillbrook, W. A. Donald, J. E. Beves, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104461; c) R. DiNardi, A. O. Douglas, R. Tian, J. Price, M. Tajik, W. A. Donald, J. Beves, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205701; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202205701.
- [15] a) M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1319–1323; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1358–1362; b) M. Han, Y. Luo, B. Damaschke, L. Gómez, X. Ribas, A. Jose, P. Peretzki, M. Seibt, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 445–449; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 456–460; c) R.-J. Li, J. J. Holstein, W. G. Hiller, J. Andréasson, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2097–2103.
- [16] C. Stuckhardt, D. Roke, W. Danowski, E. Otten, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2767–2773.
- [17] H. Lee, J. Tessarolo, D. Langbehn, A. Baksi, R. Herges, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3099–3105.
- [18] a) J. B. Trads, K. Hüll, B. S. Matsuura, L. Laprell, T. Fehrentz, N. Gördlt, K. A. Kozek, C. D. Weaver, N. Klöcker, D. M. Barber, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15421–15428; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 15567–15574; b) M. Schehr, C. Ianes, J. Weisner, L. Heintze, M. P. Müller, C. Pichlo, J. Charl, E. Brunstein, J. Ewert, M. Lehr, U. Baumann, D. Rauh, U. Knippschild, C. Peifer, R. Herges, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 1398–1407.
- [19] T. Tellkamp, J. Shen, Y. Okamoto, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5456–5461.
- [20] M. H. Burk, D. Langbehn, G. Hernández Rodríguez, W. Reichstein, J. Drewes, S. Schröder, S. Rehders, T. Strunskus, R. Herges, F. Faupel, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 1445–1456.
- [21] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trumpf, A.-M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19344–19351; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 19508–19516.
- [22] M. S. Maier, K. Hüll, M. Reyniers, B. S. Matsuura, P. Leippe, T. Ko, L. Schäffer, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17295–17304.
- [23] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065; c) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109; d) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; e) Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao, J.-D. Chai, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 263–272; f) M. Miklitz, K. E. Jelfs, *J. Chem. Inf. Model.* **2018**, *58*, 2387–2391; g) C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671; h) F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108; i) C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1493.

Manuscript received: August 26, 2022

Accepted manuscript online: October 10, 2022

Version of record online: November 29, 2022

4.3 Fazit zur lichtgesteuerten Umwandlung zweier selbstassemblierten Diazocinhelicate

In diesem Projekt wurde das Potential des Diazocins als Photoschalter, um komplexe Systeme gezielt zu beeinflussen und zu steuern, unter Beweis gestellt. Darüber hinaus wurden erste Erkenntnisse bezüglich der Diazocinfunktionalisierung über eine Triazoleinheit erreicht. Zunächst lässt sich feststellen, dass die Syntheserouten zu den beiden Aziddiazocinen **2** und **23** als Zwischenstufen einfach reproduzierbar und mit guten Ausbeuten durchführbar sind. Die sich anschließenden CuAAC-Reaktionen wurden bisher nur mit einer geringen Anzahl an Substraten durchgeführt, das Diazocin **2** wird allerdings in einem späteren Projekt (vgl. **Abschnitt 5**) nochmals erfolgreich funktionalisiert. Basierend auf der Literatur mit CuAAC-Reaktionen spricht nichts dagegen, dass die Diazocine **2** und **23** auch mit einer Vielzahl weiterer Alkine umgesetzt werden können.^[79c, 96]

Bezüglich der angestrebten Vergrößerung der Kraftübertragung können aus den erhaltenen, experimentellen Daten zu diesem Zeitpunkt keine Rückschlüsse gezogen werden. Aus den im Rahmen dieser Veröffentlichung durch VON GLASENAPP vorgenommenen quantenmechanischen Berechnungen (für Details zu den Berechnungen, s. **Abschnitt 12.2.1**) der Ligandenstrukturen lassen sich jedoch theoretische Werte der während des Schaltprozesses erzielten Längenänderungen ableiten.^[82] Sinnvoller Weise vergleichen lässt sich dieser Wert für den N1-Triazolstickstoff (was einem über herkömmliche Methoden direkt funktionalisiertem Diazocin entspricht), sowie dem C2-Kohlenstoff der Pyridineinheit. Somit ergibt sich eine theoretische Vergrößerung der Schaltamplitude durch Einführen der Triazoleinheit um 63 % (*meta*-Substitution) und 53 % (*para*-Substitution) (s. **Abb. 4.2**).

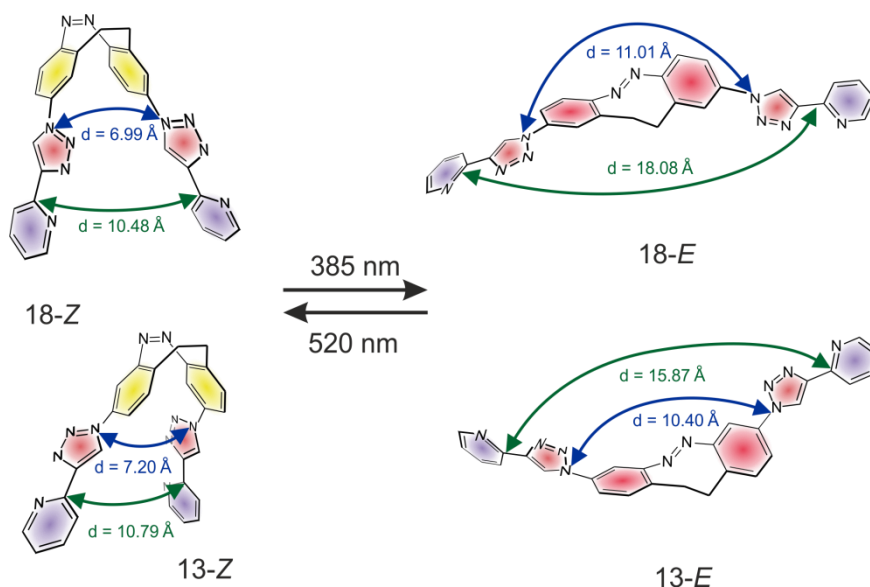


Abb. 4.2: Vergleich ausgewählter Atomabstände bei der Schaltbewegung, jeweils für *para*- (oben) und *meta*-Substitution (unten).

Darüber hinaus konnten erste, wichtige Erkenntnisse über die photochemischen Eigenschaften triazolfunktionalisierter Diazocine gewonnen werden. Ziel der Triazoleinheit war die Verringerung der elektronischen Kopplung zwischen Photochrom und dem Substituenten, in diesem Fall Pyridin. Elektronische Kopplung von Substituenten mit dem Diazocin hat mehrere negative Einflüsse auf die Schalteigenschaften. Beispielsweise wird im UV/vis-Spektrum vieler direkt substituierter Diazocine ein bathochromer Shift der, im

Diazocinstammsystem unterhalb von etwa 350 nm befindlichen π - π^* -Bande, bis in den Bereich über 400 nm beobachtet.^[56b] In der Folge sinken die erzielbaren PSS-Werte für das metastabile *E*-Isomer auf teilweise deutlich unter 30 %, was solche Photoschalter für viele Anwendungen wenig effektiv macht.^[111]

Das *meta*-pyridyltriazol-substituierte Diazocin **13** kann mit dem von LANGBEHN hergestellten, *meta*-substituierten Ethinylpyridindiazocin, bei dem eine starke elektronische Kopplung zwischen Diazocin und Substituent vorliegt, verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass der Austausch der Ethineinheit durch den Triazolspacer das erzielbare PSS bei 385 nm in Acetonitril von 60 % auf 72 % signifikant erhöht.^[64] Die UV/vis-Spektren des triazolsubstituierten Diazocins **13** zeigen eine verhältnismäßig gute Bandenseparation (s. **Abb. 4.3**). Die Überlappung der π - π^* -Bande mit der n - π^* -Bande ist nur schwach ausgeprägt. Eine vollständige elektronische Entkopplung ist andererseits ebenfalls nicht erstrebenswert, da in der Folge eine ungehinderte Rotation um die Einfachbindungen zwischen Photochrom und Substituenten möglich wäre. Dies würde zu einer verminderten Kraftübertragung und Erhöhung der Freiheitsgrade im Molekül führen.

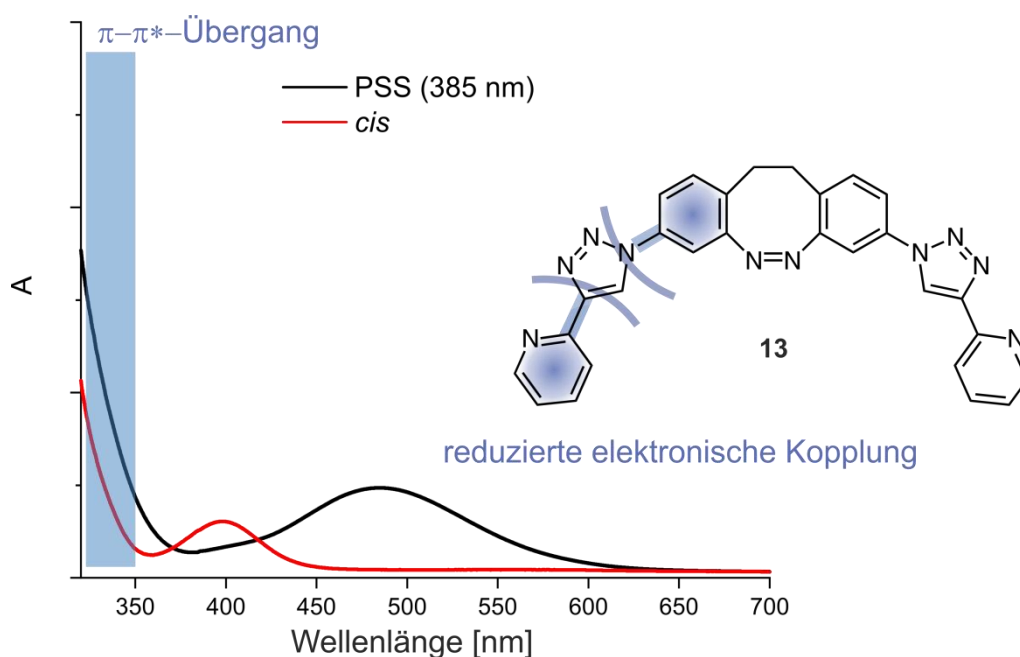


Abb. 4.3: Gezeigt sind die UV/vis Spektren des Diazocins **13** (MeCN, 25 °C, 0.25 mM) jeweils in der *E*- (schwarz) bzw. *Z*-Form (rot).

Die drei primären Ziele bei der Entwicklung der Diazocinfunktionalisierung über eine Triazoleinheit (synthetisch einfache Funktionalisierung, Vergrößerung der Bewegungsamplitude des Schaltprozesses und nicht sehr stark ausgeprägte elektronische Kopplung des Photoschalters mit den Substituenten) konnten demnach erreicht werden.

5. Entwicklung und Synthese photoschaltbarer Liganden für die Oxoanionenkondensation

5.1 Theoretischer Hintergrund

Die technische Umwandlung und Speicherung von Energie sind seit jeher wichtige Vorgänge, die auch heute noch weiterer Optimierung bedürfen.^[112] In der Natur ist das Nukleotid Adenosintriphosphat (ATP) ein universelles Energiespeichermittel, welches die aus Atmung und Photosynthese gewonnene Energie für den Organismus nutzbar macht.^[113] Bei energieverbrauchenden Prozessen wird das ATP zu Adenosindiphosphat (ADP) und Monophosphat (P_i) gespalten, wobei eine Energie ΔG^0 von etwa $32\text{--}38\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ freigesetzt wird.^[114] Diese Spaltungsprodukte werden „recycelt“, indem sie von dem Enzymkomplex ATP-Synthase in einer endergonen Kondensationsreaktion zum ATP umgesetzt werden. Als Energiequelle dient dabei ein Protonengradient. Dabei werden Energieäquivalente von etwa $35\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verbraucht (s. **Abb. 5.1**).^[115]

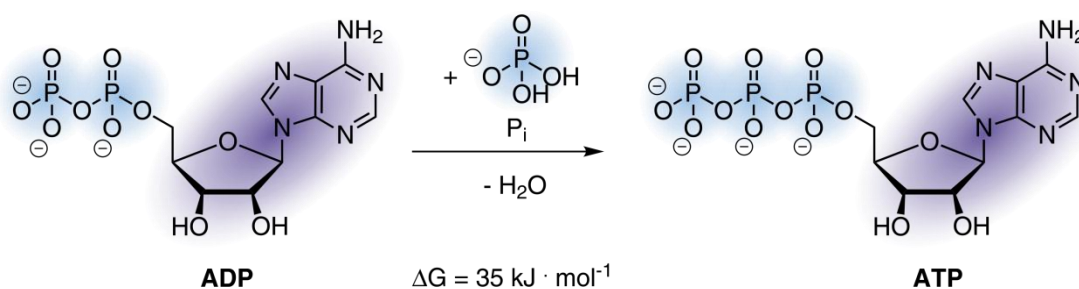


Abb. 5.1: Die Kondensation von Adenosindiphosphat (ADP) mit Monophosphat (P_i) verläuft endergon und katalysiert durch das Enzym ATP-Synthase. Dabei werden etwa $35\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verbraucht.^[115]

5.1.1 Die ATP-Synthase

Das Transmembranprotein ATP-Synthase findet sich in sämtlichen pflanzlichen und tierischen Zellen in der Mitochondrienmembran und darüber hinaus in der Thylakoidmembran von Chloroplasten und Plasmamembranen von Bakterien.^[116] Der zwischen unterschiedlichen Lebewesen nur leicht variierende strukturelle Aufbau und die Funktionsweise dieses Enzyms sind weitgehend aufgeklärt, vor allem durch die 1997 mit dem Nobelpreis honorierten Arbeiten von BOYER, WALKER und SKOU.^[117] Beispielsweise im Falle des Bakteriums *Escherichia coli* (*E. coli*) besteht die ATP-Synthase aus der in der Zellmembran befindlichen F_o -Einheit, sowie der in das Zellinnere gerichteten F_1 -Einheit (s. **Abb. 5.2**).^[118] Ein zuvor, beispielsweise im Prozess der Photosynthese, generierter Protonengradient zwischen dem Inneren und dem Äußeren der Zelle versetzt die F_o -Einheit in Rotation. Diese Drehbewegung wird über die Enzymeinheiten ϵ und γ auf die F_1 -Einheit übertragen, der gesamte Prozess wird als Bindungswechselmechanismus bezeichnet.^[119] Die katalytisch aktiven Zentren der drei β -Untereinheiten werden durch die Rotation in ihrer Konformation verändert.^[117f, 118b] In der sogenannten *open*-Konformation wird ADP und P_i im aktiven Zentrum aufgenommen und anschließend in der *loose*-Konformation stabilisiert. Dabei spielen Mg^{2+} -Ionen und positiv geladene Aminosäurereste eine wichtige Rolle beim Ladungsausgleich der negativ geladenen Substrate.^[117f, 120] Die *loose*-Konformation des aktiven Zentrums wird durch weitere Rotation in die *tight*-Form überführt, wobei es zur

ATP-Kondensation kommt. Diese Reaktion läuft spontan ab. Die anschließende Umwandlung des Enzyms zurück in die *open*-Form und die dadurch mögliche Produktfreisetzung ist der endergone Schritt der ATP-Kondensation.^[121]

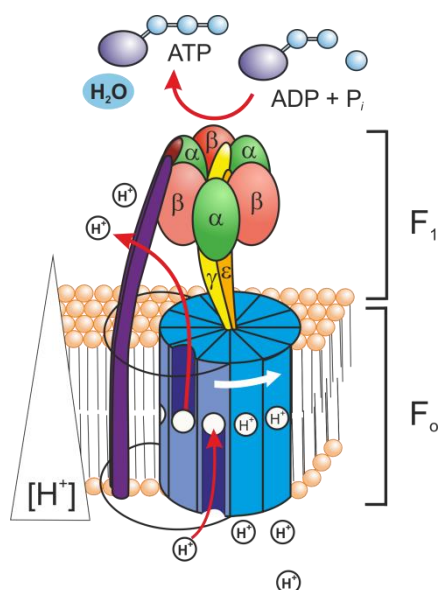


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der ATP-Synthase mit der in die Membran eingebetteten F_0 -Einheit und der F_1 -Einheit, wo sich das katalytisch aktive Zentrum des Enzymkomplexes befindet. Die nötige Energiezufuhr für die ATP-Kondensation erfolgt in Form eines Protonengradienten. Die Abbildung wurde in veränderter Form übernommen von STEINBORN.^[69]

5.2 Entwicklung artifizierter, lichtgetriebener Systeme zur ATP-Kondensation

Das Forschungsinteresse an künstlichen, molekularen Maschinen ist bereits seit Jahrzehnten vorhanden und wurde von DREXLER und SMALLEY kontrovers diskutiert.^[122] Erste Schritte auf diesem Weg konnten beispielsweise HOSSEINI und LEHN verzeichnen, die durch einen Polyamin-Makrozyklus die katalysierte Kondensation von ADP und Acetylphosphat zu ATP nachweisen konnten.^[123] Allerdings verläuft diese Reaktion auch ohne den Makrozyklus exergon. Bedeutend sind ebenfalls die Arbeiten von KASSEM *et al.*, denen es gelang, eine Art künstliche Synthesemaschine basierend auf einem photoschaltbaren Rezeptor zu entwickeln, welcher eine diastereoselektive Produktbildung erlaubt.^[124] In der Arbeitsgruppe HERGES wurde bereits an künstlichen Synthesemaschinen geforscht, die sich grundlegend am Prinzip der Photosynthese orientieren. Dabei wurde Lichtenergie von einem geeigneten System mittels eines Photoschalters aufgenommen und in Form einer Kondensationsreaktion in chemische Energie umgewandelt (s. **Abb. 5.3**).^[67c, 69, 125]

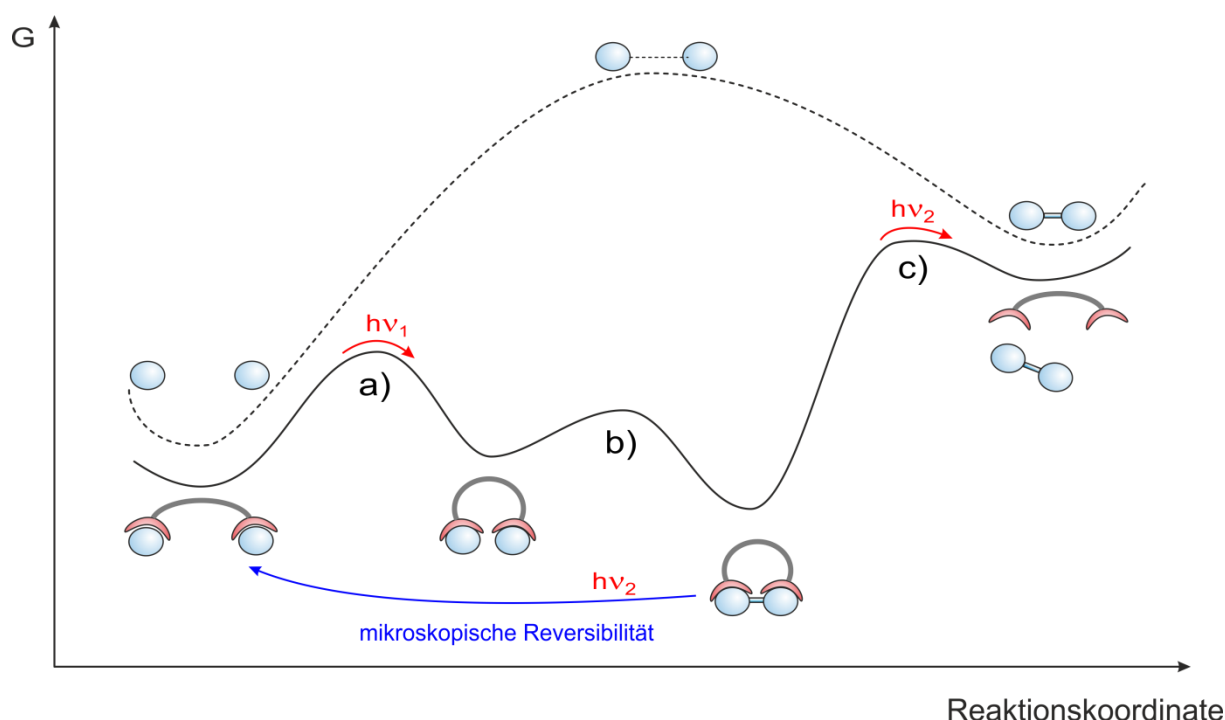


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des Energieverlaufdiagramms einer Kondensationsreaktion von zwei Monomeren zum Dimer. Der Reaktionsverlauf ohne anwesendem Liganden ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Ein geeigneter, ditoper Rezeptor (z. B. Ligand **24**) kann die endergone Kondensation mit Licht als Energiequelle treiben. Die Abbildung wurde in veränderter Form übernommen von HERGES.^[126]

Im Sinne einer Vereinfachung war das Ziel, lediglich Monomere durch einen geeigneten Rezeptor zu kondensieren. Dieser Rezeptor muss dafür mehrere Bedingungen erfüllen: Zunächst ist es notwendig, dass die Substrate, in diesem Fall zwei Monophosphate, gebunden werden. Anschließend wird eine Geometrieänderung der Bindeeinheit induziert (s. **Abb. 5.3a**), wodurch eine spontane Kondensationsreaktion abläuft (s. **Abb. 5.3b**). Voraussetzung dafür ist einerseits, dass die Affinität des Produktes zum Rezeptor mit dieser Konfiguration stärker ist als die der Monomere. Andererseits muss die freie Bindungsenthalpie des Produktes im Komplex größer sein als die freie Reaktionsenthalpie der Bildung des Produktes.^[125e] Eine erneute Konfigurationsänderung zurück in den Ausgangszustand soll anschließend das Kondensationsprodukt freisetzen (s. **Abb. 5.3c**), sodass der Rezeptor für einen erneuten katalytischen Durchlauf zur Verfügung steht. Problematisch in diesem Schritt ist die, für die Kondensation nötige, hohe Affinität zwischen Produkt und Rezeptor. Falls die zugeführte Energie nicht ausreichend groß ist, kann es zur Produktinhibition kommen. Darüber hinaus erfolgt eine erneute Spaltung des Produktes zu den Monomeren, sofern der Prozess der Produktfreisetzung reziprok zur Kondensationsreaktion ist. Diese mikroskopische Reversibilität wurde bereits durch SMALLEY als „sticky fingers“-Problem postuliert.^[122b]

Der Rezeptor **24** konnte basierend auf zwei Zink-Cyclen-Einheiten als Koordinationsstellen und Azobenzol als Photochrom synthetisiert und auf seine Eignung zur Kondensation von Oxoanionen hin untersucht werden (s. **Abb. 5.4**).^[67b, 125a] Die Zink-Cyclene dienen dabei nicht nur als Koordinationsstellen, sondern verringern darüber hinaus die negative Ladung der Oxoanionen, sodass die Coulomb-Abstoßung für die Kondensation herabgesetzt wird.^[67b, 127]

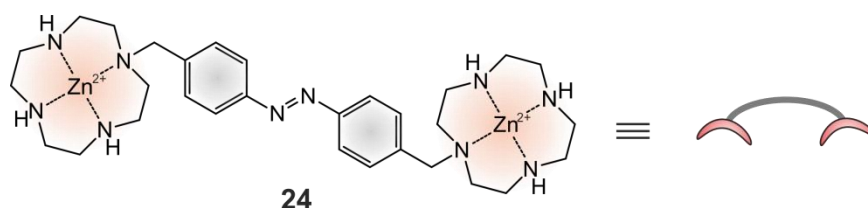


Abb. 5.4: Der Rezeptor **24** basiert auf einem Azobenzol als photoschaltbare Einheit und jeweils in den *para*-Positionen methylenverknüpfte Zink-Cyclene als Koordinationsstellen für die Oxoanionen. Rechts dargestellt ist die schematische Vereinfachung des Rezeptors.

Der Rezeptor **24** wurde zunächst jedoch nicht für die Kondensation von Phosphaten sondern Vanadaten genutzt.^[125a] Für solche Anwendungen bieten Vanadate eine ganze Reihe von Vorteilen gegenüber Phosphaten. Beide Oxoanionen sind isoelektronisch, ähneln sich strukturell stark und werden in physiologischen Systemen häufig gleichsam gebunden.^[117f, 128] Verglichen mit Phosphat- ist die NMR-spektroskopische Messung von Vanadat-Systemen deutlich vereinfacht, da Vanadat eine höhere relative NMR-Empfindlichkeit aufweist.^[129] Aufgrund sehr kurzer Relaxationszeiten geht der Gewinn kurzer Messzeiten allerdings mit dem einer nachteiligen Linienverbreiterung einher.^[129a, 130] Darüber hinaus befinden sich die Mono- und Divanadate bei Raumtemperatur bereits im Gleichgewicht miteinander und in Abhängigkeit der Konzentration, der Ionenstärke und des pH-Wertes mit weiteren, oligomeren Spezies.^[131] Die Kondensationsreaktion zum Divanadat verläuft somit je nach Bedingungen nur mit einer geringen Aktivierungsbarriere.^[132]

In Untersuchungen mit dem Rezeptor **24** konnte die lichtgetriebene Kondensation von Vanadationen nachgewiesen werden, allerdings wurde ein nicht-triviales Koordinationsverhalten beobachtet.^[67b, 125a, 125b] Es zeigte sich, dass nicht wie erwartet im *E*-Rezeptor zwei Monovanadate und in dessen *Z*-Form Divanadat koordiniert wurde.^[67b, 67c, 125a] Bei einem pH-Wert von 9,5 konnte bei Zugabe des *E*-Rezeptors **24** eine Abnahme des zunächst dominanten Signales für Monovanadat und die Bildung eines neuen, breiten Signals im Bereich der chemischen Verschiebung von zyklischem Tetravanadat, festgestellt werden. Wird die Grenze von etwa einem Äquiv. Ligand, bezogen auf die Vandatkonzentration, überschritten, verschiebt sich das Gleichgewicht zu einem Divanadat-Komplex.^[67b, 67c, 125a] Gleichgewichtsanalysen anhand der ^{51}V -NMR-spektroskopischen Daten, sowie DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G**) führten zu der Annahme, dass sich zunächst ein ballartiger Komplex aus Tetravanadat und zwei *E*-Rezeptoren **24** bildet (s. **Abb. 5.5**). Dieser wird ab einem Überschuss an Ligand aufgebrochen und es bildet sich bevorzugt ein linearer Komplex aus einem Divanadatmolekül und zwei *E*-Rezeptoren **24**.^[67b]

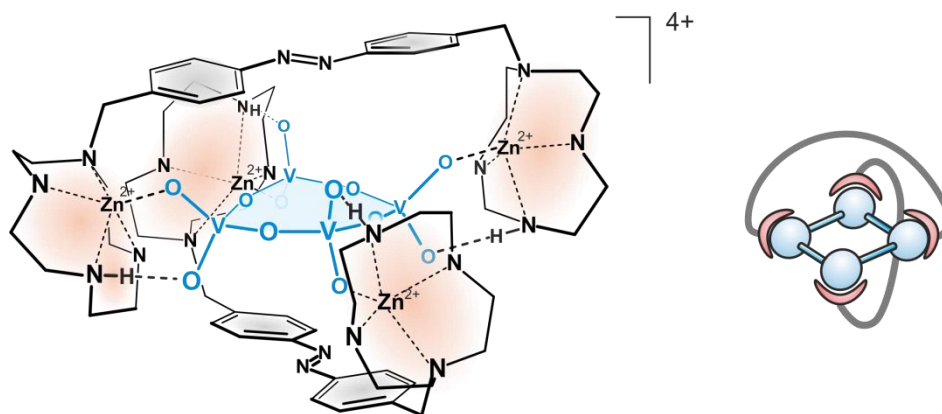


Abb. 5.5: Zwei Liganden **24** stabilisieren in der *E*-Konfiguration ein zyklisches Tetravanadat. In der Struktur sind alle nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Protonen weggelassen. Rechts ist die schematische Struktur des Komplexes dargestellt. Die Abbildung wurde mit Änderungen übernommen von HERGES.^[126]

Belichtung mit 365 nm induziert die Isomerisierung des Liganden **24** in die *Z*-Form mit konzentrierter Freisetzung des gebildeten Tetravanadats. Dieses ist unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil und hydrolysiert instantan zurück zu Monovanadat, was sich anhand der Signale im ^{51}V -NMR nachweisen lässt.^[67b] Mit Hilfe des Liganden **24** konnte somit das Prinzip der lichtgetriebenen Kondensation von Vanadaten und die damit einhergehende Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie demonstriert werden.^[67b]

5.3 Konzeption und vorhergehende Arbeiten

Das unerwartete Koordinationsverhalten des Rezeptors **24** ist unter anderem auf die große Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden zurückzuführen (s. **Abb. 5.6**). In der *E*-Form koordiniert Verbindung **24** Vandat und Phosphat in unterschiedlichen Stöchiometrien und Strukturen, in der *Z*-Form hingegen überwiegt die Bildung eines μ -Hydroxokomplexes, sodass keinerlei Oxoanionen gebunden werden können.^[67c]

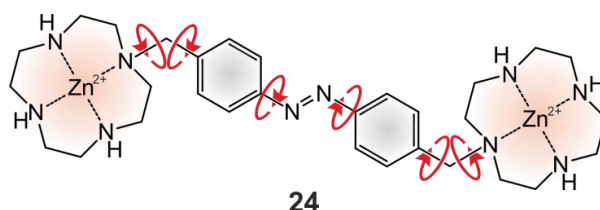


Abb. 5.6: Der Rezeptor **24** weist strukturbedingt eine große Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden auf (rote Pfeile). So sind Rotationen nicht nur um die Methylenverknüpfungseinheit zwischen dem Azobenzol und den Zink-Cyclenen möglich, sondern ebenfalls zwischen der Azogruppe und den Phenylringen. Daraus resultiert eine große molekulare Flexibilität, die das beobachtete, komplexe Koordinationsverhalten in Bezug auf Oxoanionen hervorruft.

Ein erfolgsversprechender Ansatz um Flexibilität zwischen Photoschalter und Koordinationseinheit zu unterbinden, ist die direkte Verknüpfung der beiden Einheiten über eine Anellierung, also eine Bindung über zwei gemeinsame Kohlenstoffatome. Überträgt man diesen Ansatz auf den Rezeptor **24**, so ergibt sich der azobenzol-basierte Benzocyclen-Rezeptor **25** (s. **Abb. 5.7**). In diesem Molekül ist allerdings noch die Rotation zwischen der Azogruppe und den Phenylringen möglich. Um die Flexibilität also noch weiter zu reduzieren, kann anstatt des Azobenzols das Diazocin als Photochrom verwendet werden, sodass sich das Rezeptordesign **26** ergibt (s. **Abb. 5.7**). STEINBORN hat bereits umfangreiche Syntheseansätze getestet, wobei sich gezeigt hat, dass vor allem die Verknüpfung zwischen Photoschalter und Koordinationseinheit problematisch war.^[69] Ungewollte Spaltungen und Ringöffnungen der Cyclen-Einheiten konnten auch durch komplexe Schutzgruppenstrategien nicht abschließend verhindert werden. Ein weiterer Ansatz nutzt Benzo-Triazacyclononan-Einheiten (Benzo-TACN) als Koordinationsstellen, die entsprechenden Liganden konnten bisher allerdings noch nicht realisiert werden.^[69]

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollten weitere Syntheserouten für die TACN-basierten Rezeptoren **27** und **28** getestet werden (s. **Abb. 5.7**). Außerdem sollten grundlegend neue Ligandendesigns entwickelt und synthetisiert werden.

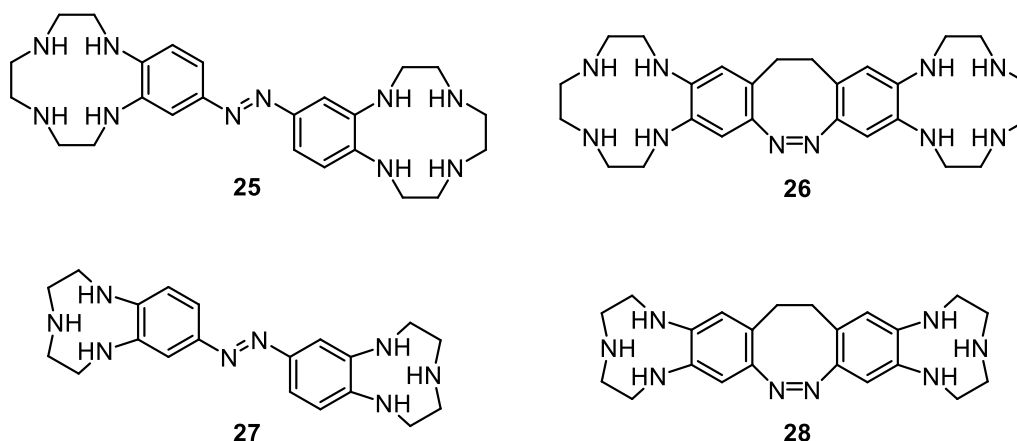


Abb. 5.7: Verbesserte Ligandendesigns basierend auf Benzocyclen-Einheiten mit Azobenzol **25** und Diazocin **26** als Photoschalter. Die TACN-basierten Liganden **27** und **28** sollen eine bessere synthetische Zugänglichkeit bieten.

5.4 Syntheseplanung

Die Zielmoleküle **27** und **28** lassen sich grundsätzlich nach ähnlichen Synthesestrategien aufbauen, sodass die Erkenntnisse teilweise übertragbar sein sollten. In beiden Fällen besteht entweder die Möglichkeit, zunächst die Benzo-TACN-Einheit aufzubauen und erst im Anschluss die Synthese der photoschaltbaren Einheit vorzunehmen, oder aber eine umgekehrte Strategie zu verfolgen (s. **Abb. 5.8**).

Das Benzo-TACN-funktionalisierte Azobenzol **27** lässt sich folglich auf die Vorstufen des Tetraamin-funktionalisierten Azobenzols **29** oder aber des Nitro-funktionalisierten Benzo-TACN **30** zurückführen. In den Arbeiten von STEINBORN hatte sich ergeben, dass die Synthese des aminsubstituierten Azobenzols **29** stark problembehaftet und bisher trotz großer synthetischer Anstrengungen nicht erfolgreich war.^[69] Dieser Syntheseansatz wurde daher zunächst nicht verfolgt, sondern der Fokus auf die Synthese des Nitrobenzotriazacyclononans **30** als wichtige Vorstufe gelegt. Die synthetischen Erkenntnisse aus dem Aufbau der Zwischenstufe **30** sollten anschließend hilfreich sein für die Darstellung des entsprechenden, diazocinbasierten Rezeptors **28** welcher sich retrosynthetisch analog in die Vorstufen des tetraaminsubstituierten Diazocins **31** oder aber das Methyl-nitrobenzotriazacyclononan **32** zerlegen lässt. Der Syntheseansatz über Verbindung **32** wurde zunächst verworfen, da es nach den Erkenntnissen aus eigenen Syntheseversuchen mehr als fraglich war, ob diese Verbindung in der nötigen Dimerisierungsreaktion zur Diazocinvorstufe stabil ist. Daher wurde der Fokus zunächst auf die Syntheseroute mit dem vierfach aminsubstituierten Diazocin **31** als Zwischenstufe gelegt.

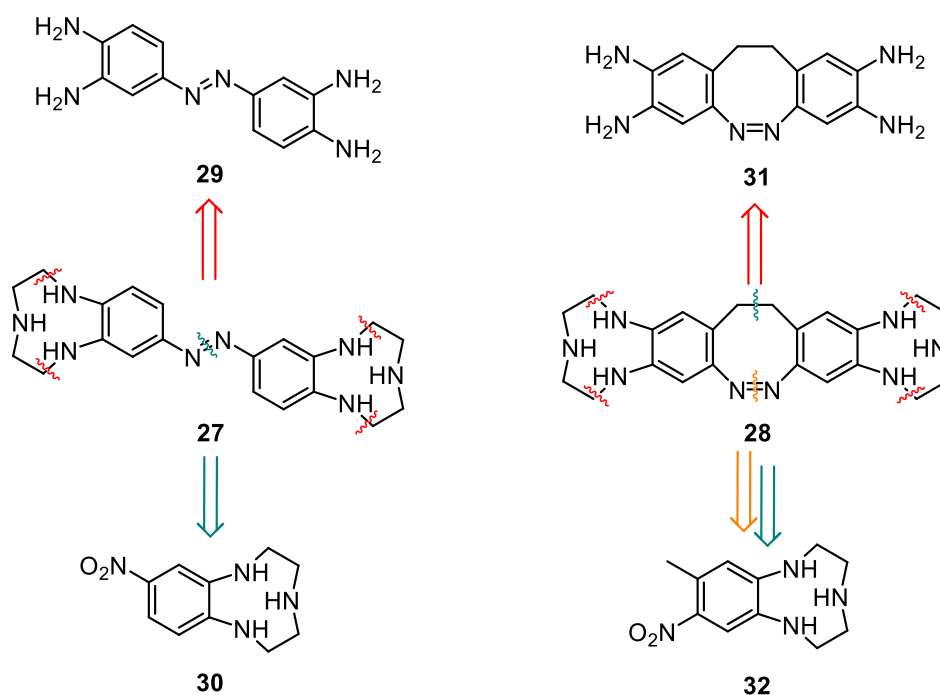


Abb. 5.8: Retrosynthesestrategien für die Zerlegung der Zielmoleküle 27 und 28.

5.5 Synthetischer Aufbau der Benzo-TACN-Einheit

Für die beiden Zielmoleküle 27 und 28 ist folglich der Aufbau der Benzotriazacyclononaneinheit der entscheidende synthetische Schritt. In den Arbeiten von STEINBORN zeigte sich, dass ein direkter Aufbau des neungliedrigen Ringes ausgehend vom entsprechenden Bis-Chlorethylamin mit beispielsweise Tosylamid nicht möglich war. Stattdessen wurde die Cyclisierung zum sechsgliedrigen Ring und somit die Bildung eines Benzopiperazinderivates beobachtet.^[69] Auch die Synthese der TACN-Einheit über die entsprechenden Amide und damit einhergehende Verringerung der Flexibilität der Seitenketten, führte nicht zum gewünschten Produkt.^[133] Da jedoch zumindest die Bildung der Piperazinverbindung somit unterdrückt werden konnte, erscheint dieser Ansatz vielversprechend.

Für den Aufbau des Benzo-TACN sollte also zunächst das entsprechende Diamid 33 oder 34 synthetisiert werden (s. Abb. 5.9). Als grundsätzliche Testreaktion bot sich zunächst der unsubstituierte Aromat 33 als Zwischenprodukt an. Die Erkenntnisse könnten dann auf das *para*-nitrosubstituierte Derivat 34, welches ein Zwischenprodukt auf dem Weg zum Azobenzol-Rezeptor 27 ist, übertragen werden. Für die Darstellung der Zwischenprodukte 33 und 34, die anschließend zu dem Nitro-Benzo-TACN 30 beziehungsweise dem unsubstituierten Derivat 35 umgesetzt werden können, wurden grundsätzlich zwei unterschiedliche Synthesansätze verfolgt. Basierend auf den Erkenntnissen von STEINBORN sollte zunächst ein unsymmetrischer Aufbau der TACN-Einheit über das gemischte Diamid 36 erfolgen. Die ersten Reaktionsschritte wurden für diese Syntheseroute bereits erfolgreich erprobt.^[69] Der zweite Synthesansatz basiert auf einer zweifachen Carbonsäure-Amin-Amidierungsreaktion mittels Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) ausgehend von *ortho*-Phenylendiamin 37, beziehungsweise dem *para*-Nitro-Analogon 38. Als Dicarbonsäurekomponente wurde entsprechend Iminodiessigsäure genutzt, wobei zur Vermeidung von Nebenreaktionen das Amin in geschützter Form eingesetzt wurde. Hierzu

bot sich entweder die benzylgeschützte (Benzyl) Dicarbonsäure **39**, oder das durch Fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc) geschützte Derivat **40** an.

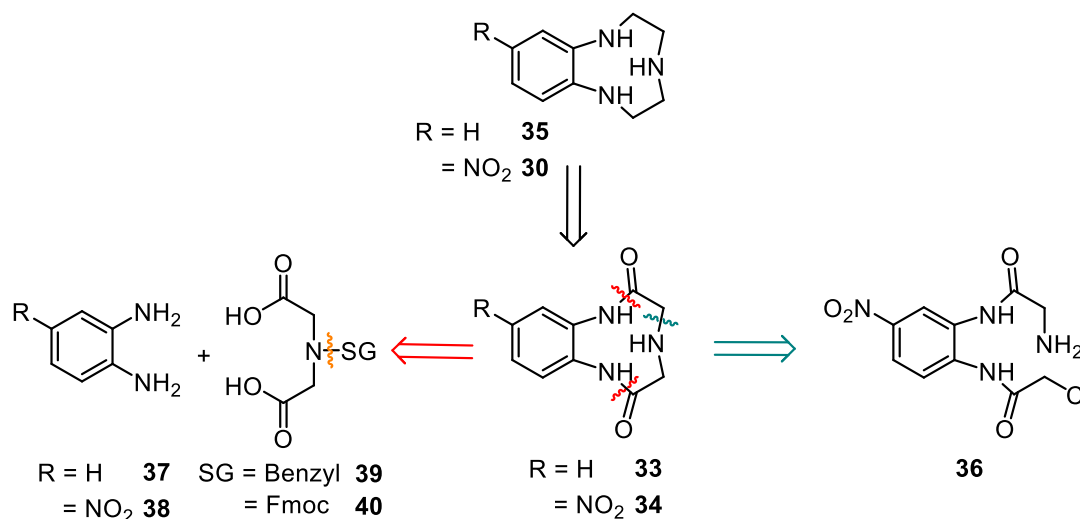


Abb. 5.9: Die retrosynthetische Zerlegung des Benzo-TACN **35** beziehungsweise des Nitro-Benzo-TACN **30** führt stets über das entsprechende Diamid **33** oder **34**. Diese Zwischenstufen lassen sich entweder über eine unsymmetrische Ringschlussreaktion ausgehend vom gemischten Diamid **36** oder aber über doppelte, DCC-vermittelte Amin-Carbonsäure Kondensation ausgehend von den Diaminen **37** und **38**, sowie den Carbonsäuren **39** und **40** darstellen.

5.5.1 Versuche der Synthese von 9-Nitrobenzotriazacyclononan (**30**) über den unsymmetrischen Ansatz

Aufbauend auf den Arbeiten von STEINBORN sollte das 9-gliedrige Ringsystem des 9-Nitrobenzotriazacyclononan (**30**) über einen unsymmetrischen Synthesansatz aufgebaut werden. Diese Strategie macht sich die unterschiedliche Reaktivität der Aminogruppen des 4-Nitro-1,2-phenyldiamins (**38**) zunutze und reduziert die Nebenproduktbildung in Form von Piperazinderivaten, die durch intramolekulare, nukleophile Substitution gebildet werden.^[69] Aufgrund mesomerer Effekte ist die Aminogruppe in *para*-Position zur Nitrogruppe wenig nukleophil, wodurch eine Erstsabstitution bevorzugt mit der *meta*-ständigen Aminogruppe erfolgt. Die Umsetzung des Dianilins **38** mit Boc-geschütztem Glycin in Form des N-Hydroxysuccinimid (NHS)-Aktivesters **41** konnte nach STEINBORN erfolgreich mit einer Ausbeute von 68 % durchgeführt werden (s. **Abb. 5.10**).^[69, 134]

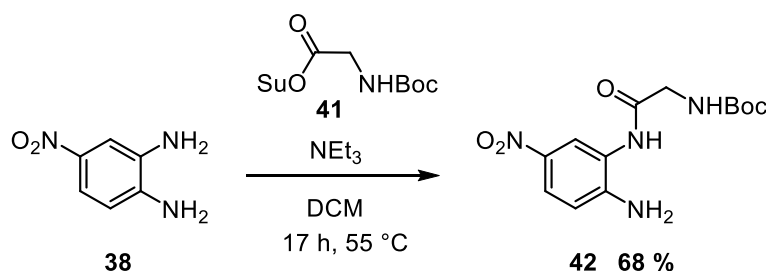


Abb. 5.10: Die Umsetzung des Dianilins **38** mit dem Aktivester **41** zum substituierten Diamin **42** wurde unter Rückfluss in Dichlormethan (DCM) mit Triethylamin durchgeführt.

Das Boc-geschützte Amid **42** sollte an der nun noch freien Aminogruppe ebenfalls substituiert werden. Aufgrund der geringen Reaktivität dieser funktionellen Gruppe, wurde

Chloressigsäurechlorid **43** als elektrophile Komponente eingesetzt. Da bei dieser Substitutionsreaktion Chlorwasserstoff gebildet wird, wurde Triethylamin als Base zugegeben, um ungewolltes Abspalten der Boc-Schutzgruppe zu verhindern.^[69] Das Diamid **44** konnte nach schwieriger Aufreinigung aufgrund der Vielzahl gebildeter Nebenprodukte mit einer Ausbeute von lediglich 11 % isoliert werden (s. **Abb. 5.11**).

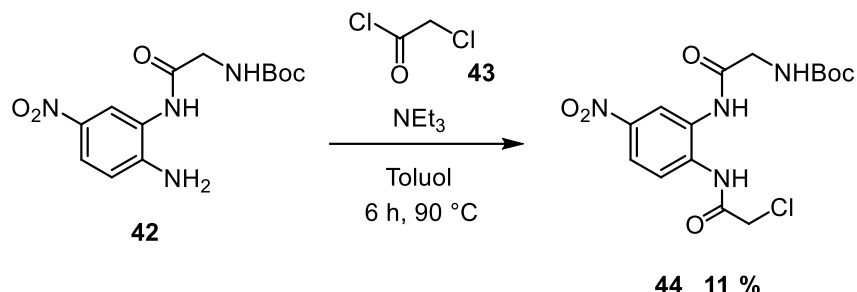


Abb. 5.11: Das Boc-geschützte Diamid **44** konnte über nukleophile Substitution des Anilins **42** mit Chloracetylchlorid **43** in Toluol unter Rückfluss dargestellt werden.

Die anschließend nötige Abspaltung der Boc-Schutzgruppe wurde in Dichlormethan unter Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) durchgeführt (s. **Abb. 5.12**). Nach einfacher Aufarbeitung konnte das unsymmetrische Diamid **36** in recht guter Ausbeute allerdings noch mit leichten Verunreinigungen erhalten werden.

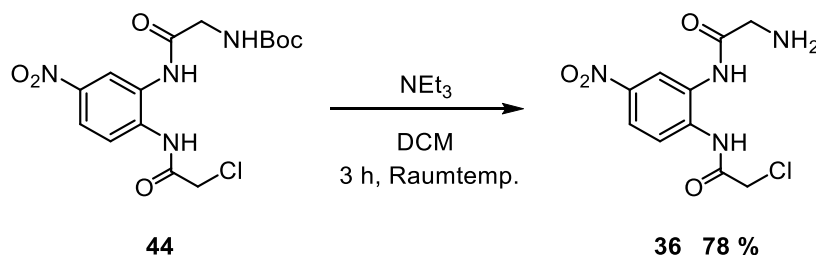


Abb. 5.12: Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe der Benzo-TACN-Vorstufe **44** erfolgte in Dichlormethan (DCM) unter Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA).

Da die TACN-Vorstufe **36** augenscheinlich keine hohe Stabilität aufwies, wurde zunächst auf eine umfassende Analytik verzichtet und umgehend mit Versuchen zur Ringschlussreaktion zum Diamid-TACN **34** begonnen. Dazu wurde die Zyklisierungsvorstufe **36** in Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Um die bei der intramolekularen nukleophilen Substitution zum neungliedrigen Ring entstehende Salzsäure zu neutralisieren, wurde Natriumcarbonat zugesetzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung der erhaltenen Fraktionen konnte weder massenspektrometrisch, noch NMR spektroskopisch die Bildung der Benzo-TACN Struktur nachgewiesen werden. Syntheseansätze, bei denen Lithiumbromid als Templat, welches häufig für die Synthese von TACN-Derivaten genutzt wird, verwendet wurde, führten ebenfalls nicht zur Bildung des Benzo-TACN **34** (s. **Abb. 5.13**).^[135] Da die Synthese der Vorstufen vergleichsweise zeitaufwendig und nur in kleinen Ansätzen durchführbar ist und keinerlei Hinweise auf die Bildung der gewünschten TACN-Struktur gefunden wurde, wurde dieser Syntheseansatz nicht weiterverfolgt.

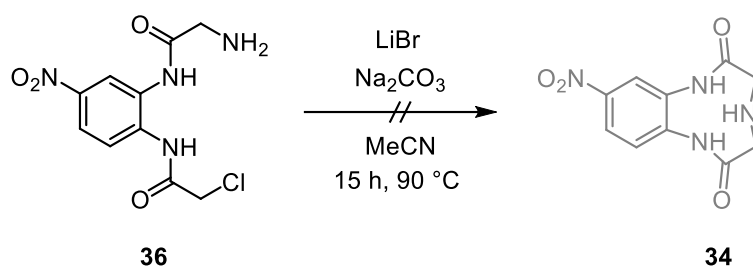


Abb. 5.13: Bei der Zyklisierungsreaktion der Benzo-TACN Vorstufe **36** zum Diamid **34** in Acetonitril (MeCN) mit Lithiumbromid (LiBr) als Templat und Natriumcarbonat (Na_2CO_3) als Base, konnte kein intramolekularer Ringschluss zum gewünschten Produkt festgestellt werden.

5.5.2 Versuche der Synthese von Benzotriazacyclononan (**35**) und 9-Nitrobenzotriazacyclononan (**30**) über den symmetrischen Ansatz

Neben dem nicht erfolgreichen, unsymmetrischen Syntheseansatz zur Darstellung der Benzo-TACN Derivate **30** und **35** bietet sich, wie in **Abschnitt 5.5** dargelegt, auch eine Symmetrische Vorgehensweise an. Diese doppelte Amidsynthese aus dem entsprechenden Phenylendiamin **37** sollte angelehnt an eine Literaturvorschrift mit DCC in Pyridin durchgeführt werden.^[136] Um zunächst die Literaturergebnisse zu reproduzieren, wurde analog die benzylgeschützte Iminodiessigsäure **39** verwendet (s. **Abb. 5.14**).

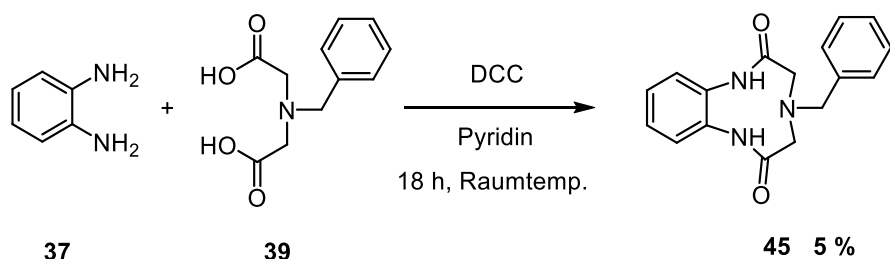


Abb. 5.14: Die doppelte, Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)-vermittelte Amidsynthese aus dem Diamin **37** und der Dicarbonsäure **39** zur Benzo-TACN-Vorstufe **45** konnte mit einer Ausbeute von 5 % erfolgreich durchgeführt werden.

Das bei der Amidsynthese entstehende Nebenprodukt Dicyclohexylurea gestaltete die Aufarbeitung der Synthese schwierig. Da das Ureaderivat in den gängigen organischen Lösungsmitteln zumindest teilweise löslich ist, musste dieses über mehrere Schritte gefällt und abfiltriert werden. Das Produkt **45** konnte schließlich in einer Ausbeute von 5 % ebenfalls durch Fällung erhalten werden.

Nach erfolgreicher Bildung des Benzo-TACN-Grundgerüsts, folgt in jedem Fall eine Reduktion der Amide zu den entsprechenden sekundären Aminen, sowie eine Abspaltung der Benzylschutzgruppe. Daher sollte zunächst an dem Modellsystem **45** die Amidreduktion getestet werden. Als gängiges Reduktionsmittel für solche Anwendungen bietet sich beispielsweise Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) an. Da jedoch eine universelle Methode auch für die Azo- beziehungsweise Diazocinsysteme **27** und **28** entwickelt werden sollte, ist ein milderes Reduktionsmittel, welches funktionelle Gruppen, vor allem Nitrogruppen und Azofunktionen toleriert, nötig. Dazu bieten sich Borankomplexe mit Dimethylsulfid an, die die genannten Anforderungen der Erfahrung nach erfüllen sollten (s. **Abb. 5.15**).^[137] Das Reduktionsmittel wurde tropfenweise über etwa 20 Minuten, sowie unter Kühlung zugegeben. In der Arbeit von STEINBORN hatte sich gezeigt, dass alleiniges Rühren bei

Raumtemperatur meist zu keiner zufriedenstellenden Umsetzung führte.^[69] Folglich wurde die Reaktionstemperatur in verschiedenen Ansätzen sukzessive bis zum Rückfluss erhöht.

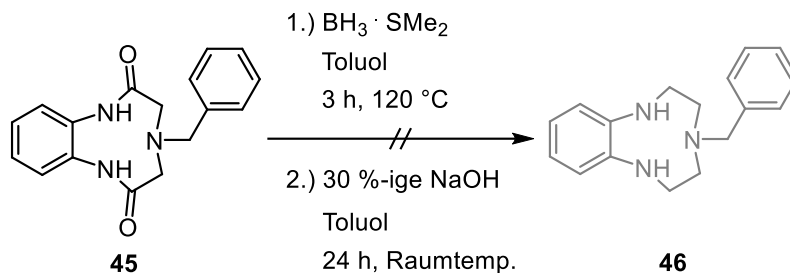


Abb. 5.15: Die versuchte Reduktion des Diamids **45** zum einfachgeschützten Benzo-TACN **46** wurde mit Boran-Dimethylsulfidkomplex in Toluol durchgeführt. Zum Entfernen der dabei gebildeten Boran-Amin-Komplexe wurde das Rohprodukt anschließend mit Natriumhydroxid (NaOH)-Lösung versetzt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes ließen nach erfolgter Reduktion darauf schließen, dass die Amide zumindest teilweise reduziert wurden, die entstehenden Amine allerdings möglicherweise Boran-Amin-Komplexe gebildet haben.^[69, 138] Insgesamt lässt sich die Bildung einer großen Anzahl verschiedener Neben- beziehungsweise Zersetzungsprodukte feststellen, da es im Zuge der versuchten Reduktion offensichtlich auch zur Spaltung des TACN-Ringes gekommen ist. Um die weitere Trennung der Produkte zu vereinfachen, wurde anschließend versucht, die Boran-Amin-Komplexe zu spalten, was sowohl unter sauren, als auch basischen Bedingungen möglich ist.^[69, 139] ¹H-NMR-spektroskopisch konnte anschließend in der Tat eine Verminderung der breiten Signale bei einer chemischen Verschiebung von etwa 1 ppm festgestellt werden. Diese Signale lassen sich vermutlich auf die Protonen der koordinierten Boranspezies zurückführen.^[69]

Die Isolierung einzelner Produktfraktionen gestaltete sich dennoch schwierig, es konnte jedoch das gewünschte Produkt **46** zumindest ESI-massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Von weiteren Reduktionsversuchen wurde zunächst abgesehen, um zu versuchen die beschriebene Vorgehensweise zum Aufbau der Benzo-TACN-Einheit auf das nitrierte Derivat **30** zu übertragen.

In der DCC-vermittelten Diamidsynthese wurde folglich im nächsten Schritt anstatt des Dianilins **37** das entsprechende Nitroderivat **38** eingesetzt (s. **Abb. 5.16**).

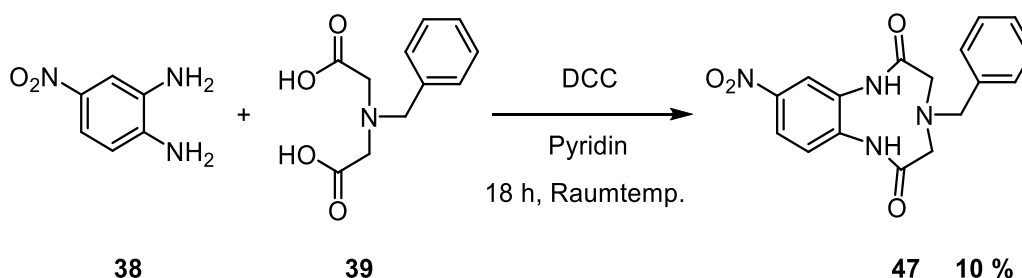


Abb. 5.16: Die nitrierte Benzo-TACN-Vorstufe **47** wurde analog zum nicht-nitrierten Derivat **45** aus dem Dianilin **38** und der Dicarbonsäure **39** durch Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) dargestellt.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der beiden Aminogruppen ist die Anzahl möglicher Produkte, die im Zuge dieser Synthese gebildet werden können (offenkettige Oligomere und höhergliedrige Ringsysteme) groß. Daher gestaltete sich die Abtrennung der Nebenprodukte sowie des gebildeten Ureaderivats schwierig. Nach mehrfacher säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Produkt **47** schließlich in einer Ausbeute von 10 % erhalten werden. Die anschließende Reduktion der Amide wurde

zunächst ebenfalls versuchsweise mit dem Boran-Dimethylsulfid-Komplex durchgeführt. Ähnlich wie im Falle des Derivates **45** konnten nach Aufarbeitung massenspektrometrisch Hinweise auf die erfolgreiche Reduktion der Amide gefunden werden, es war jedoch nicht möglich das Produkt sauber zu isolieren und abschließend zu charakterisieren (s. **Abb. 5.17**). Aufgrund der schlechten Ergebnisse bei der Amidreduktion mittels Borankomplex, wurde anschließend Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) als häufig gebräuchliches Mittel genutzt.^[140] Dabei ist zu beachten, dass LiAlH_4 sowohl Nitro- als auch Azogruppen reduziert, bzw. spaltet.^[141] Diese Vorgehensweise bietet sich also nur an, wenn die Reduktion im Syntheseverlauf vor der Bildung der Azogruppen zu den Produkten **27** und **28** erfolgen soll. Sowohl die Azogruppe, als auch die Diazocinfunktion lassen sich nicht nur ausgehend von Nitrogruppen, sondern auch von Aminen aufbauen. Somit wäre eine Umwandlung der Nitro- in Aminogruppen im Zuge der Amidreduktion prinzipiell unproblematisch.

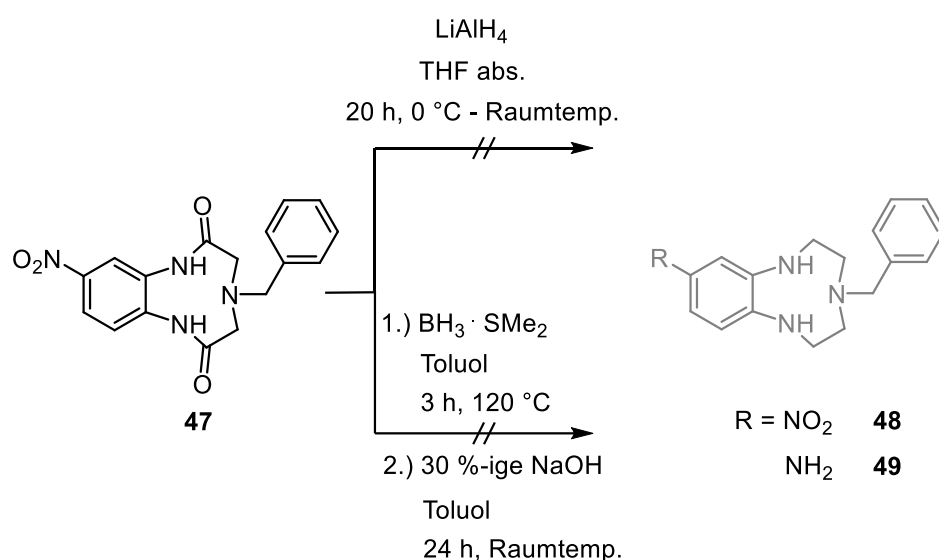


Abb. 5.17: Die Reduktionsversuche des Diamids **47** lieferten sowohl mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$), als auch Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) als Reduktionsmittel keine eindeutigen Ergebnisse. Weder das nitrierte Benzo-TACN **48**, noch das theoretisch ebenfalls entstehende aminsubstituierte Derivat **49** konnten nachgewiesen werden.

In den Ansätzen für beide Reduktionsmittel wurden jeweils komplexe Produktgemische erhalten. Die Isolierung einzelner Produkte über säulenchromatographische Trennung gestaltete sich schwierig und es konnten weder massenspektrometrisch, noch NMR-spektroskopisch Hinweise auf die Bildung der Produkte **48** oder **49** gefunden werden. Vor allem die Ergebnisse aus den Ansätzen mit LiAlH_4 als Reduktionsmittel deuteten auf umfassende Spaltung des TACN-Rings hin. Aufgrund der wenig vielversprechenden Ergebnisse aus den Versuchen zur Amidreduktion wurde dieser Syntheseansatz nicht weiterverfolgt.

Synthesversuche, die Benzo-TACN Grundstruktur mit der Fmoc-geschützten Diessigsäure **40** anstatt dem benzylgeschützten Analogon **39** aufzubauen, wodurch sich eine bessere säulenchromatographische Trennung der Produktgemische und eine einfachere, spätere Abspaltung der Schutzgruppe erhofft wurde, schlugen ebenfalls fehl.

5.6 Syntheseveruche zur Darstellung des Tetraamindiazocins **31** als Precursor für das Benzo-TACN-Diazocin **28**

Parallel zu den Syntheseversuchen zum Aufbau der Benzo-TACN-Einheit (vgl. **Abschnitt 5.5**), wurde versucht, das Tetraamindiazocin **31**, welches ein wichtiger Precursor für den Aufbau des Benzo-TACN-Diazocins **28** ist, darzustellen (vgl. **Abschnitt 5.4**). Syntheseveruche zum Tetraamindiazocin **31** wurden bereits von SELL und darauf aufbauend von STEINBORN durchgeführt.^[67c, 69] Grundprinzip der synthetischen Ansätze war eine sukzessive Abfolge aus Schützungen, Nitrierung, Reduktion und abermaliger Schützungen, ausgehend vom Dianilin **50** um die nötigen Aminofunktionen, beziehungsweise Nitrogruppen für die finale reduktive Azokondensation einzuführen (s. **Abb. 5.18**). Nach Schützungen des Diamins **50** sollte Verbindung **51** selektiv nitriert werden, was sich bereits aufgrund geringer Selektivität als schwierig herausstellte. Die so erhaltene Dinitroverbindung **52** sollte zum Diamin **53** reduziert und anschließend zum geschützten Tetraamin **54** umgesetzt werden. Durch geschickte Wahl der Schutzgruppen und gegebenenfalls orthogonale Entschützungen vor der Nitrierung zu Verbindung **55** sollte hierbei die Regioselektivität verbessert werden. Abschließend sollte eine reduktive Azokondensation gefolgt von Entschützungen der Aminofunktionen zum Diazocin **31** erfolgen.^[67c, 69]

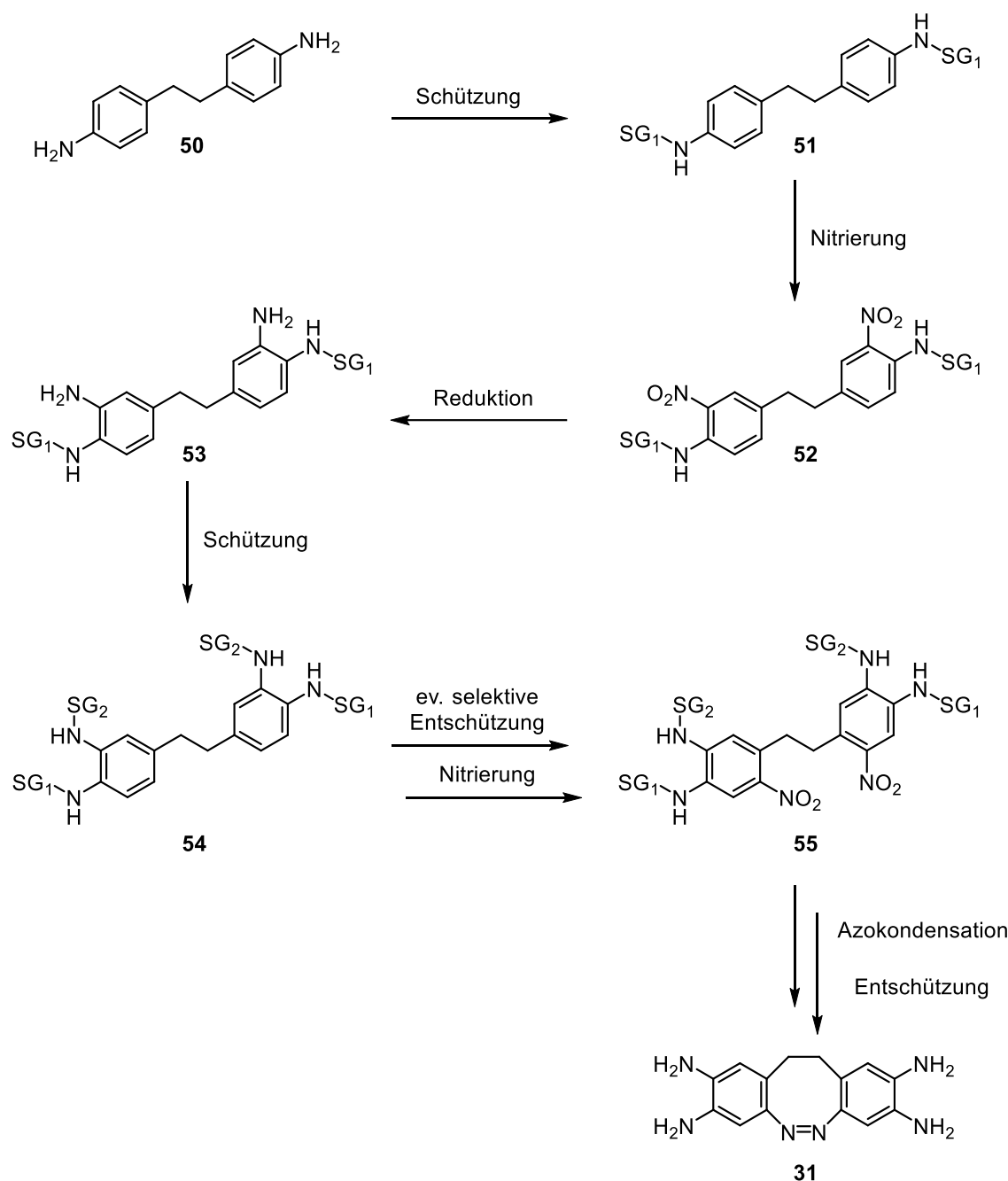


Abb. 5.18: Grundsätzlicher, synthetischer Ansatz von SELL und STEINBORN zur Darstellung des Tetraaminodiazocins **31**. Durch die Schutzgruppenwahl sollte die Selektivität der Nitrierungen erhöht werden, da sich diese in vorhergehenden Arbeiten als problematisch herausgestellt hatte.^[69] Das Diazocin **31** konnte auf diesem Wege jedoch nicht dargestellt werden.

Als Schutzgruppen für die Aminofunktionen wurden dabei Acetamid, Pivalamid, Ethylhexanoylamid sowie Fluorenylmethoxycarbonyl (Fmoc) genutzt. Sämtliche Syntheserversuche zum Diazocin **31** schlugen jedoch fehl, vor allem aufgrund geringer Selektivität der Nitrierungen, sodass untrennbare Regioisomereengemische erhalten wurden.^[69]

Aufgrund dieser Tatsache und der nötigen, komplexen Nutzung von Schutzgruppen, wurde der Synthesansatz von SELL und STEINBORN für die Darstellung des Diazocins **31** nicht weiterverfolgt. Im Rahmen der Synthese der Aziddiazocine **2** und **23** (vgl. **Abschnitt 3**) bei der Umsetzung von halogenierten Diazocinen in einer ULLMANN-Reaktion wurde teilweise die Bildung des entsprechenden Aminfunktionalisierten Diazocins festgestellt. Darüber hinaus

lässt sich ein Azidsubstituent per Staudinger-Reaktion leicht in ein Amin überführen.^[142] Daher sollte die Darstellung des Tetraaminodiazocins **31** aus den entsprechenden halogenierten Diazocinen erprobt werden.

5.6.1 Synthese Tetrahalogenierter Diazocine

Tetrahalogenierte Diazocine sollten sich über das etablierte und im Rahmen dieser Arbeit häufig genutzte Syntheschema (vgl. **Abschnitt 3**) bestehend aus oxidativer Dimerisierung des entsprechenden dihalogenierten Nitrotoluols gefolgt von Reduktion zum Diamid mit anschließender oxidativer, intramolekularer Azokondensation zum jeweiligen Diazocin herstellen lassen. Für die ULLMANN-artige Umwandlung eines halogenierten Diazocins ins jeweilige Azid oder Amin sollte, wie auch durch eigene Ergebnisse bestätigt (vgl. **Abschnitt 3**), Iod als Substituent geeigneter sein als Brom. Da sich im Verlauf dieses Projektes jedoch herausstellte, dass sich das Tetraioddiazocin **56** nur schlecht in großen Mengen darstellen lässt und es darüber hinaus nur bedingt stabil ist, sollte zusätzlich auch das bromsubstituierte Analogon **57** synthetisiert werden. Aus Arbeiten von BELETSKAYA *et al.* ist bekannt, dass *ortho*-dihalogenierte Aromaten in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung unter anderem auch zu kondensierten Benzo-Makrocyclen umgesetzt werden können.^[143] Als geeignet haben sich dabei vor allem *ortho*-dichlorierte Aromaten herausgestellt, sodass das Tetrachlordiazocin **58** ebenfalls ein erstrebenswertes Zwischenprodukt auf dem Weg zum finalen Rezeptor **28** ist. Interessant an dieser Syntheseroute wäre vor allem die Tatsache, dass sich das Benzo-TACN-Diazocin **28** in nur einem Schritt aus dem Diazocin **58** darstellen ließe, eine geeignete Optimierung der Kreuzkupplungsbedingungen vorausgesetzt.

Während das Monomer 1,2-Dichlor-4-methyl-5-nitrobenzol **59** kommerziell erhältlich ist, mussten die brom- beziehungsweise iods substituierten Derivate **60** und **61** zunächst durch Nitrierung von Dibromtoluol **62** beziehungsweise Diiodtoluol **63** dargestellt werden (s. **Abb. 5.19**). Die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure verlief dabei in beiden Fällen nicht selektiv. Das jeweils in 3-Position nitrierte Isomer musste vom gewünschten, in 5-Position nitrierten Produkt säulenchromatographisch abgetrennt werden. Die anschließende, oxidative Dimerisierungsreaktion (vgl. **Abschnitt 1.4** und **Abschnitt 3**) verlief mit zufriedenstellenden Ausbeuten, wobei eine durchgehende Kühlung auf -15 °C wichtig war, um die Stilbenbildung aufgrund der elektronenarmen Aromaten zu unterdrücken. Die bereits in anderen Projekten (vgl. **Abschnitt 3**) optimierte Reduktion von Dinitroverbindungen zu den entsprechenden Diaminen konnte auf die vierfachhalogenierten Systeme **64**, **65** und **66** erfolgreich übertragen werden. Die entsprechenden Diamine **67**, **68** und **69** wurden anschließend in einer intramolekularer Azokondensation mit *m*CPBA in Eisessig zu den Diazocinen **56**, **57** und **58** umgesetzt. Abgesehen vom Diazocin **56** waren auch in diesem Syntheseschritt zufriedenstellenden Ausbeuten erzielbar. Die geringe Ausbeute im Falle des Tetraioddiazocins **56** ist auf die geringe Stabilität des Produktes zurückzuführen. Bereits nach wenigen Tagen war NMR-spektroskopisch eine Zersetzung erkennbar, da vermutlich aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Iodatome die Anwesenheit schwacher Reduktionsmittel ausreicht um Iodid abzuspalten. In sämtlichen Reaktionsschritten für die Darstellung des Diazocins **56** war die Entstehung von Iodid beziehungsweise elementarem Iod anhand einer Violettfärbung erkennbar. Die Verbindungen **66**, **69** und **56** wurden in einer betreuten Arbeit von JURK synthetisiert.^[144] Aufgrund der Probleme bei der Synthese des vierfach iodierten Diazocins **56** wurde für die

weiteren Syntheserversuche zunächst auf das bromierte Diazocin **57** sowie das chlorierte Derivat **58** zurückgegriffen.

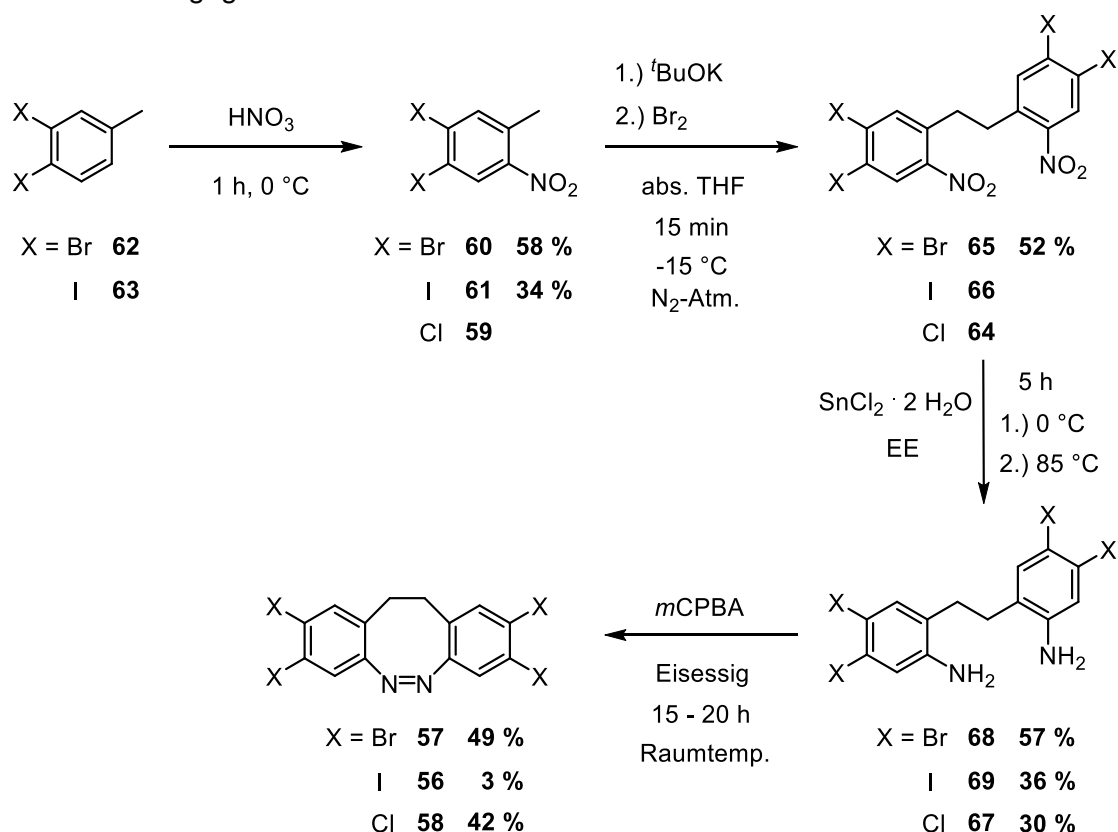


Abb. 5.19: Die Tetrahalogenierten Diazocine **56**, **57** und **58** konnten über die für Diazocine im Rahmen dieser Arbeit üblichen Syntheseabfolge aus oxidativer Dimerisierung, Reduktion der Dinitroverbindungen zu den Diaminen und anschließender oxidativer Azokondensation, dargestellt werden.

5.6.2 Versuche der Synthese des Tetraamindiazocins **31** ausgehend von dem Tetrabromdiazocin **57**

Da das Tetraioddiazocin **56** nur in geringen Mengen darstellbar war, wurde auf Umsetzungsversuche zum Tetraamindiazocin **31** verzichtet und die erhaltenen Mengen an Diazocin **56** stattdessen in einem späteren Projekt (vgl. **Abschnitt 6**) verwendet. Da für das chloresubstituierte Diazocin **58** eine zu geringe Reaktivität in Hinblick auf die ULLMANN-Reaktion zum Diazocin **31** zu erwarten ist, wurde dieses für die direkten Syntheserversuche zum Benzo-TACN-Diazocin **28** (vgl. **Abschnitt 5.6.3**) genutzt.

Bei der Umwandlung der zweifach-halogenierten Diazocine in der ULLMANN-artigen Reaktion (vgl. **Abschnitt 3**), wurde beobachtet, dass diese im Falle von Bromsubstituenten teilweise direkt bis zum Amin verläuft, teilweise aber auch auf der Stufe eines Azidsubstituenten stoppt. Zunächst wurden analoge Reaktionsbedingungen genutzt und die Reaktionszeit ebenfalls sukzessive auf vier Tage erhöht (s. **Abb. 5.20**). Dennoch konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden, was sich vermutlich auf die schlechte Löslichkeit des Eduktes zurückführen lässt, was für mehrfach halogenierte Aryle bekannt ist.^[145] Zu diesem Zeitpunkt konnte kein gängiges Lösungsmittel für Edukt **57** gefunden werden und darüber hinaus ist der Ablauf von ULLMANN-Reaktionen aufgrund der Lösungsmittelabhängigen Oxidationsstufen des Kupfers, sowie der nötigen Solvatisierung der anwesenden Ionen stark vom verwendeten Lösungsmittel-(gemisch) abhängig.^[146] Da auch ein Erhitzen zum

Rückfluss für mehrere Stunden in Dimethylformamid keine Lösung des Eduktes **57** geschweige denn eine Umsetzung mit sich brachte, wurden statt der genutzten Lösungsmittel die Reaktionsbedingungen variiert. Heterogene Reaktionen lassen sich beispielsweise durch die Verwendung von Ultraschall, oder auch Mikrowellenstrahlung beschleunigen.^[147] Sowohl bei der Durchführung der Synthese mit Energieeintrag durch einen Ultraschallfinger (1000 W, 1 h, 0 °C), als auch durch Mikrowellenstrahlung (150 W, 10 bar, 15 min, 150 °C), konnte das Edukt augenscheinlich nicht in Lösung gebracht, beziehungsweise eine heterogene Reaktion initiiert werden. Nach Aufarbeitung wurde lediglich Edukt **57** isoliert (s. **Abb. 5.20**), es konnten weder NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch Anzeichen für eine Umsetzung gefunden werden.

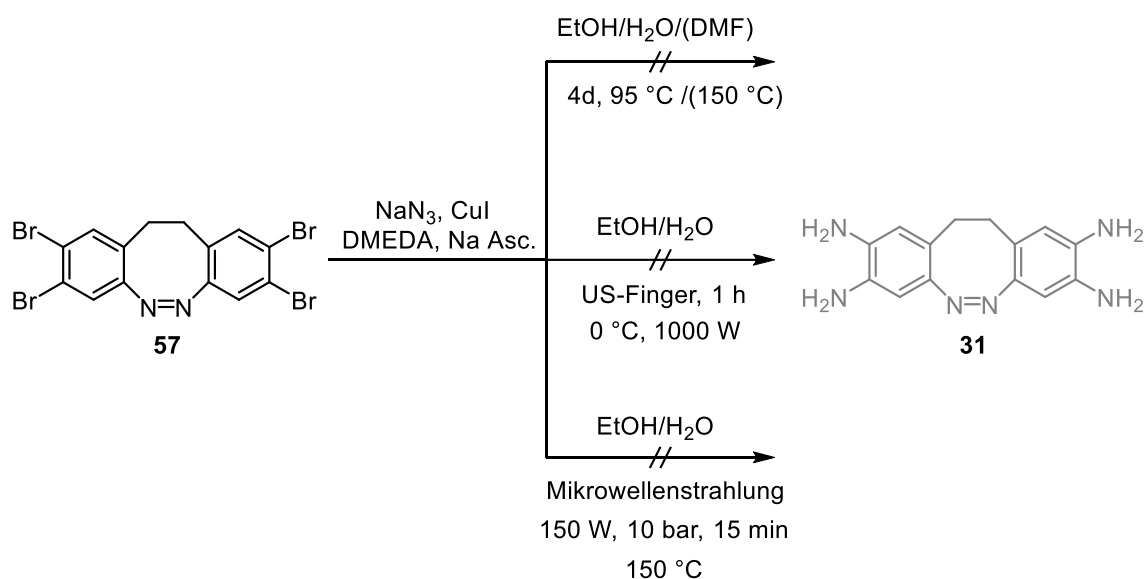


Abb. 5.20: Gezeigt sind die Versuche der Umsetzung des bromsubstituierten Diazocins **57** durch vierfache ULLMANN-Reaktion zum Diazocin **31**. Hinweise für eine Umsetzung konnten weder unter klassischen Rückfluss-Reaktionsbedingungen, unter Energieeinwirkung in Form von Hochenergieultraschall (US-Finger), noch unter Einstrahlung von Mikrowellen im Druckgefäß nachgewiesen werden.

Da das Problem der schlechten Löslichkeit des Tetrabromdiazocins zu diesem Zeitpunkt nicht umgangen werden konnte, wurden keine weiteren Versuche der Aminierung zu Diazocin **31** unternommen.

5.6.3 Versuche der Synthese des Benzo-TACN-Diazocins **28** über eine Kreuzkupplungsreaktion

BELETSKAYA *et al.* berichten von der palladiumkatalysierten Synthese verschiedener Polyazamakrocyclen, darunter auch direkt mit einem aromatischen System verknüpfter Benzo-Derivate.^[143] Aufgrund der bereits beschriebenen Probleme bei der weiteren Umsetzung der halogenierten Diazocine **56** und **57** wurde versucht das vierfach chlorierte Diazocin **58** beziehungsweise die entsprechende Dinitro-Vorstufe **64** in einer Kreuzkupplungsreaktion in Anlehnung an die Literatur umzusetzen (s. **Abb 5.21**). Als Aminkomponente wurde das Ethylentriamin **70** eingesetzt. Es konnte allerdings keine Umsetzung zu dem Diazocin **28** und auch nicht zu der Diazocinvorstufe **71** festgestellt werden. Allerdings wurden massenspektrometrisch Hinweise auf die Bildung der jeweils einseitig, oder aber an jedem aromatischen System einfachsubstituierten Derivate gefunden. Diese könnten sich möglicherweise weiter zu den gewünschten Produkten umsetzen lassen,

allerdings waren säulenchromatographische Auftrennungen aufgrund der großen Anzahl an gebildeten Produkten nicht erfolgreich. Die Beobachtung, dass die Erstsitution erfolgt, eine zweite Reaktion allerdings gehemmt ist, lässt sich auf die veränderte Elektronik und Ladungsverteilung zurückführen und wurde ebenfalls von BELETSKAYA *et al.* beschrieben.^[143a, 143b] Nach erfolgter Erstsitution übt der Amins substituent einen starken mesomeren Effekt auf das aromatische System aus, wodurch das noch chloresubstituierte Kohlenstoffatom in *ortho*-Position desaktiviert wird.^[143b] Außerdem konnten keine Hinweise auf mögliche Oligomerisierungen gefunden werden. Dies kann durch die veränderten elektronischen Eigenschaften des noch freien primärenamins nach erfolgter Erstsitution begründet werden. Aufgrund intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem bereits reagierten und dem terminalen Amin, ist dieses stärker positiv polarisiert und somit weniger reaktiv.^[143a] Zur Unterdrückung der Oligomerenbildung wurde in der Reaktion außerdem *t*BuOK als Base zugesetzt.^[143b]

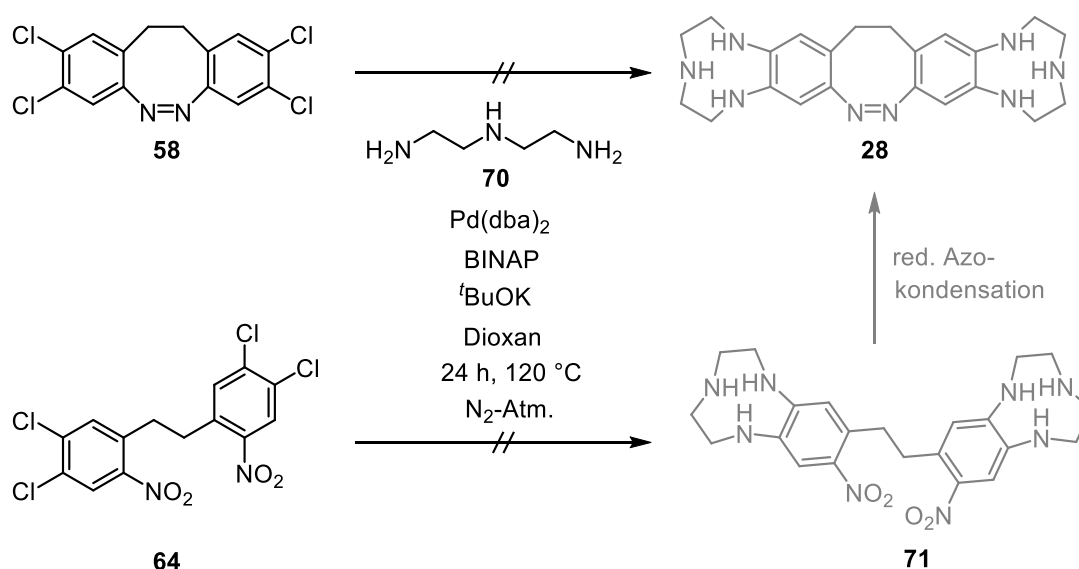


Abb. 5.21: Syntheseveruche zur Darstellung des Benzo-TACN-Diazocins **28** über mehrfache palladiumkatalysierte Arylierung des Polyamins **70**, ausgehend entweder von dem chlorierten Diazocin **58** oder der entsprechenden Vorstufe **64**. Als Katalysator wurde Bis-(dibenzylidenacetone)-palladium(0) eingesetzt, sowie [2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl] (BINAP) als Ligand. Kalium-*tert*-butanolat (*t*BuOK) dient als Base zur Unterdrückung der Oligomerisierung.

Der Effekt der Desaktivierung des aromatischen Systems durch die Erstsitution sollte in der Diazocinvorstufe **64** durch die Nitrogruppen zu einem gewissen Grad kompensiert sein, allerdings wurde auch für diesen Synthesansatz kein Hinweis auf erfolgte Makrocyclisierung gefunden. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeiten sowie Erhöhung der Äquiv. an verwendetem Katalysator führte in keinem Fall zu erfolgsversprechenden Ergebnissen. Folglich wurden die Versuche, das Diazocin **28** über eine doppelte Kreuzkupplungsreaktion darzustellen nicht weiter verfolgt.

5.7 Dipicolylamin-basierte Rezeptoren

Neben den Zink-Azakronen Cyclen und TACN sind Zink-Dipicolylamin-Einheiten (Zn-dpa) ein häufig gebräuchliches Strukturmotiv für die selektive Bindung von Oxoanionen, zumeist Phosphaten.^[148] Vor allem in Hinblick auf molekulare Sensoren, die selektiv spezifische Phosphate aus einem Gemisch koordinieren, wurde eine Vielzahl an Systemen basierend auf diesem Strukturmotiv entwickelt.^[149] Interessant ist dabei vor allem das System von

HONG *et al.*, bei dem eine Phenoxoeinheit die zwei Zink-Dipicolylamin-Einheiten verbrückt und zu einer Vororientierung führt, sodass eine Pyrophosphat-Assoziationskonstante von $5.39 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ in Wasser erreicht werden konnte.^[150] Dieses System basiert allerdings nicht nur auf der Metall-Phosphat-Koordination. Die hohe Affinität in Bezug auf Diphosphat lässt sich zum Teil auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Substrat und in 2-Position zu den Pyridinstickstoffen befindlichen Acetamidgruppen zurückführen. Synthetisch einfacher zugänglich ist die Grundstruktur **72** ohne Acetamidgruppen, welche ebenfalls eine hohe Affinität gegenüber Pyrophosphat in Wasser von $2.9 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweist (s. **Abb. 5.22**).^[151]

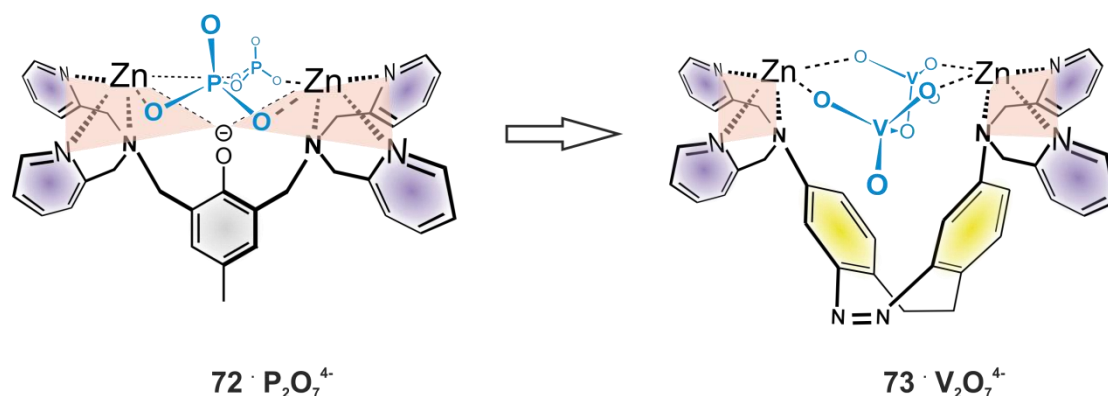


Abb. 5.22: Der Phenoxo-verbrückte Rezeptor **72** mit Zn-dpa-Koordinationseinheiten dient als strukturelles Vorbild für den diazocinbasierten Rezeptor **73**. Es handelt sich lediglich um schematische Darstellungen.

In Hinblick auf das Ziel, die Oxoanionenkondensation lichtgetrieben durchführen zu können, wurde bereits von SELL der diazocinbasierte Zn-dpa-Rezeptor **73** entwickelt, der das Koordinationsmotiv des Liganden **72** von HONG *et al.* aufgreift und um eine photoschaltbare Einheit ergänzt.^[67c, 151] Der diazocinbasierte Rezeptor **73** konnte jedoch bisher synthetisch nicht realisiert werden, weshalb sowohl dieses Molekül, als auch das generelle Koordinationsmuster der Zn-dpa-Liganden im Rahmen dieser Arbeit abermals aufgegriffen werden sollten. Für den Rezeptor **73** ist aufgrund der fehlenden Phenoxoeinheit generell eine geringere Affinität gegenüber Oxoanionen anzunehmen, da dieser Substituent für eine günstige Vororientierung der Bindestellen sorgt.^[151]

Berechnungen (PBE(D3)/def2SVP) von RÖHRICHT zufolge ist im Z-Liganden **73** eine *side-on* Koordination des Divanadats, bei der beide Vanadat-Zentren von beiden Zinkatomen koordiniert werden, energetisch günstiger als eine *end-on* Verbrückung, bei der jedes Vanadat von lediglich einem Zn-Zentrum koordiniert wird.^[152] Daraus ergibt sich ein dritter Zustand des Ligand-Substrat-Komplexes während des Kondensationsprozesses (s. **Abb. 5.23**). In der Ausgangssituation (s. **Abb. 5.23a**) liegt der Ligand in der *E*-Konfiguration vor und je Koordinationsstelle ist ein Monovanadat gebunden. Durch Bestrahlung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge wird der Ligand in die *Z*-Form überführt und die Monomere räumlich in Nähe gebracht, sodass die Kondensation induziert wird (s. **Abb. 5.23b**). Eine Rotation des Substrates um 90° führt zu einer energetisch günstigeren *side-on* Koordination im Rezeptor **73**. Durch die beschriebene Geometrieänderung kann die Symmetrie der Produktbildung und -spaltung aufgehoben werden, die ansonsten gemäß des „Sticky-Fingers“-Problems auftritt.^[125e] Anschließend kann das intakte Kondensationsprodukt freigesetzt werden.

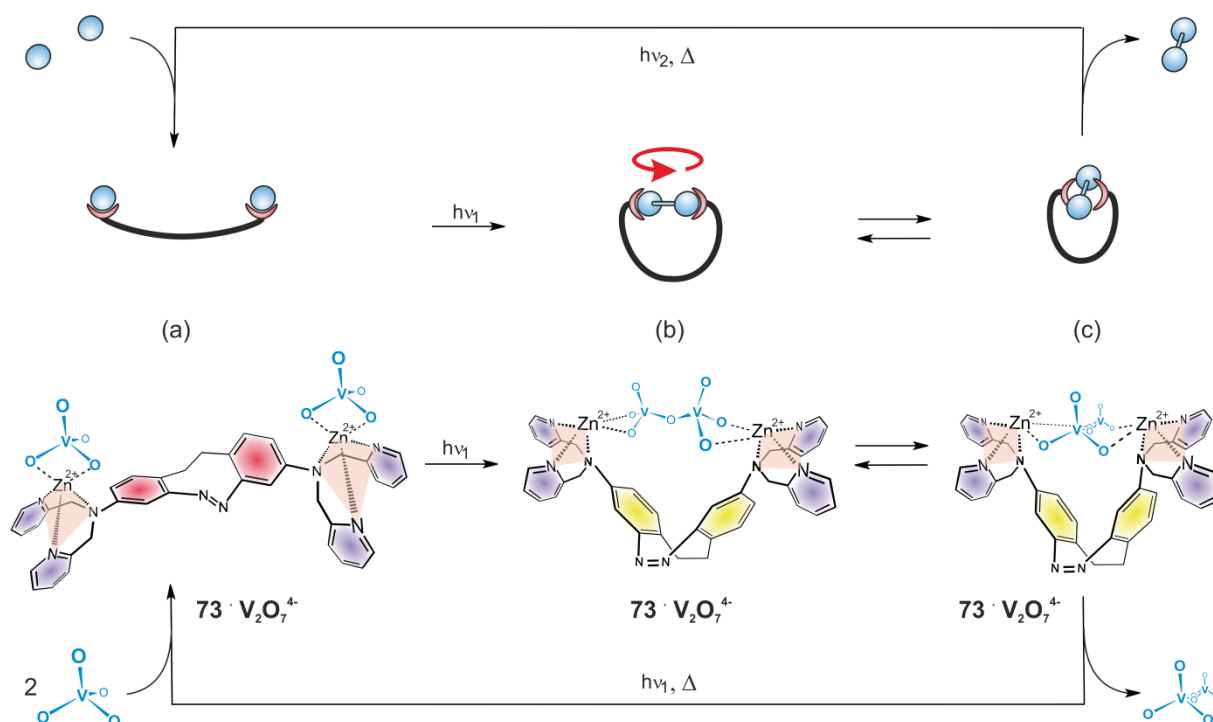


Abb. 5.23: Schematische Darstellung der lichtgetriebenen Kondensation von zwei Monovanadaten mittels des Rezeptors **73**.

Wie bereits diskutiert (vgl. **Abschnitt 5.2**), sollten für die lichtgetriebene Oxoanionenkondensation zunächst Monovanadate zu Divanadaten kondensiert werden. Da bisher auf praktisch keine Erfahrungen in Bezug auf Vanadatkoordination durch Zn-dpa-Liganden zurückgegriffen werden konnte, sollte zunächst der Ligand **72** in dieser Hinsicht untersucht werden. SELL konnte bereits Hinweise darauf finden, dass der Ligand **72** nicht nur Diphosphat, sondern auch Divanadat selektiv koordiniert.^[67c]

5.7.1 Synthese des Liganden **72** von HONG *et al.*

Die Synthese des Zn-dpa-basierten Rezeptors **72** wurde analog zu der Vorgehensweise von SELL durchgeführt, welche auf der Synthese von TORELLI *et al.* basierte.^[67c, 153] Dazu wird 2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol (**74**) nukleophil von dem zuvor durch Triethylamin deprotonierten Dipicolylamin (dpa, **75**) angegriffen. Der Zinkfreie Rezeptor **76** konnte somit in einer Ausbeute von 79 % erhalten werden. Die Komplexierung von Zink zum finalen Liganden **72** erfolgte quantitativ (s. **Abb. 5.24**).

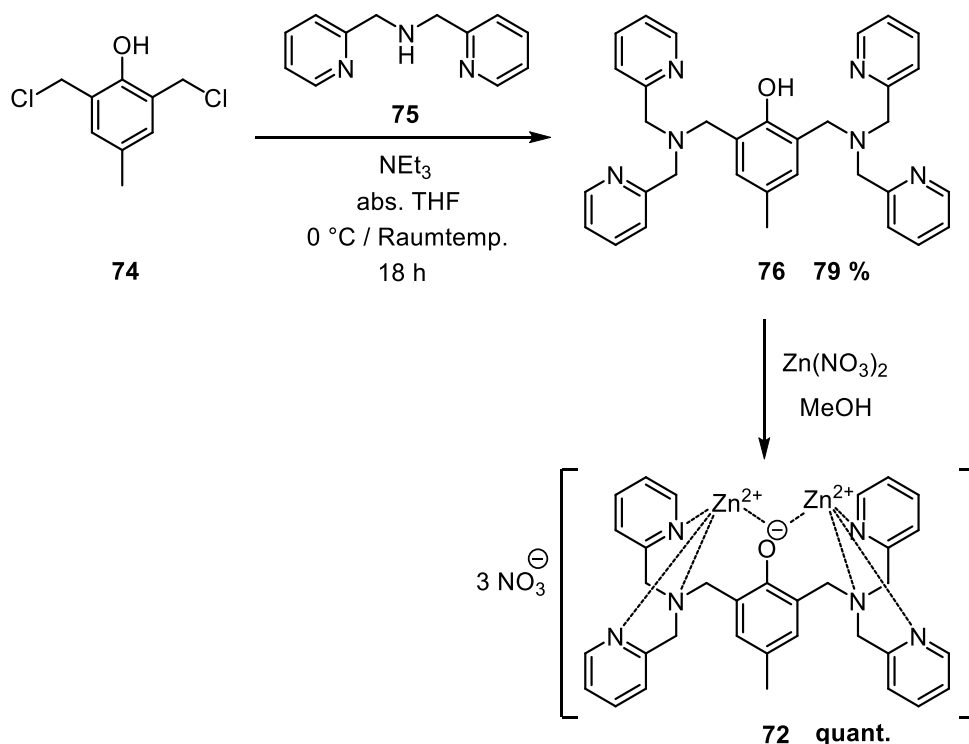


Abb. 5.24: Der Rezeptor **72** konnte analog zu der Vorschrift von SELL durch nukleophile Substitution und anschließende Einlagerung von Zink dargestellt werden.^[67c]

5.7.2 Untersuchung der Koordinierung von Vanadaten durch den Rezeptor **72**

Die Verschiebung des Vanadatgleichgewichts in Wasser durch den Rezeptor **72** sollte anhand von ^{51}V -NMR-Titrationsexperimenten untersucht werden. Basierend auf Erkenntnissen von SELL, sowie ferner auf den Arbeiten von WOGGON *et al.*, wurde zur Verbesserung der Löslichkeit der Komponenten ein Lösungsmittelgemisch aus drei Teilen DMSO-d_6 und einem Teil D_2O gewählt.^[67c, 154] Darüber hinaus konnte SELL Hinweise darauf finden, dass im basischen Milieu ein Austausch der Zinkatome in Form von Zinkatanionen ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) auftritt. Im sauren Milieu findet hingegen eine Protonierung der Zinkzentren statt, sodass in beiden Fällen die Koordination von Vanadaten gehemmt ist.^[67c] Da es sich hierbei um ein Multikomponentensystem handelt und die Verteilung der Vanadatspezies stark vom pH-Wert abhängig ist (vgl. **Abschnitt 5.2**), ist es zwingend erforderlich die Gesamtkonzentration an Protonen im System konstant zu halten. Aus den genannten Gründen wurde den Titrationsproben eine Pufferlösung bestehend aus einer Aminosulfonsäure und Natriumhydroxid zugesetzt. Je nach verwendeter Säure lassen sich die pH-Werte 6.2 (HES-Puffer), 7.4 (HEPES-Puffer) oder 10.5 (CAPS-Puffer) und somit auch die Verteilung der Vanadatspezies am Startpunkt beeinflussen. Es ist allerdings wichtig zu beachten, dass die pH-Werte nur für rein wässrige Lösungen definiert sind und eine Übertragung auf die verwendeten DMSO /Wasser-Gemische nur bedingt möglich ist. In sämtlichen Titrationsproben wurde die Orthovanadatkonzentration (Na_3VO_4) von 3 mM konstant gehalten und schrittweise der Rezeptoranteil erhöht. Die ^1H - und ^{51}V -NMR-Spektren wurden unmittelbar nach Ligandzugabe gemessen, wobei Natrium-trimethylsilylpropansulfonat (DSS) als Standard für das ^1H -NMR-Spektrum verwendet wurde. Im Falle der ^{51}V -NMR-Spektren wurde eine indirekte Referenzierung auf das ^1H -NMR-Spektrum vorgenommen.

Bei Verwendung des HES- sowie des CAPS-Puffers konnte ^{51}V -NMR-spektroskopisch die Bildung einer großen Anzahl verschiedener Vandatspezies beobachtet werden. Eine starke Linienverbreiterung der Signale deutete ferner auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Spezies hin. Eine weitergehende Auswertung dieser Spektren war daher nicht möglich. Vermeintlich einfacher interpretierbar sind die erhaltenen Spektren bei Verwendung des HEPES-Puffers (s. **Abb. 5.25**). Vor der Zugabe des Rezeptors lassen sich drei definierte Signale im ^{51}V -NMR-Spektrum erkennen, die anhand der Literatur Vanadatspezies zugeordnet werden können.^[67c, 154-155] Bei etwa -557 ppm findet sich ein intensives Signal des Monovanadates, während das schwache Signal bei -575 ppm dem Divanadat und das breite Signal bei etwa -585 ppm Tetravanadat zugeordnet wurde. Bereits bei Zugabe von 0.1 Äquiv. des Rezeptors bezogen auf die Vanadatkonzentration ist zunächst eine starke Verbreiterung der Signale des Di- und Tetravanadates und bis etwa 0.4 Äquiv. eine vollständige Abnahme, beziehungsweise extreme Verbreiterung dieser Signale feststellbar. Ab einer zugegebenen Menge von 0.3 Äquiv. an Rezeptor **72** ist zusätzlich eine Abnahme des Monovanadatsignals feststellbar, bis dieses nach der Zugabe von insgesamt 1.0 Äquiv. Rezeptor vollständig verschwunden ist. Erkennbar ist die Bildung zweier neuer Signale, einem scharfen bei etwa -570 ppm und einem sehr breiten im Bereich von -585 bis -615 ppm.

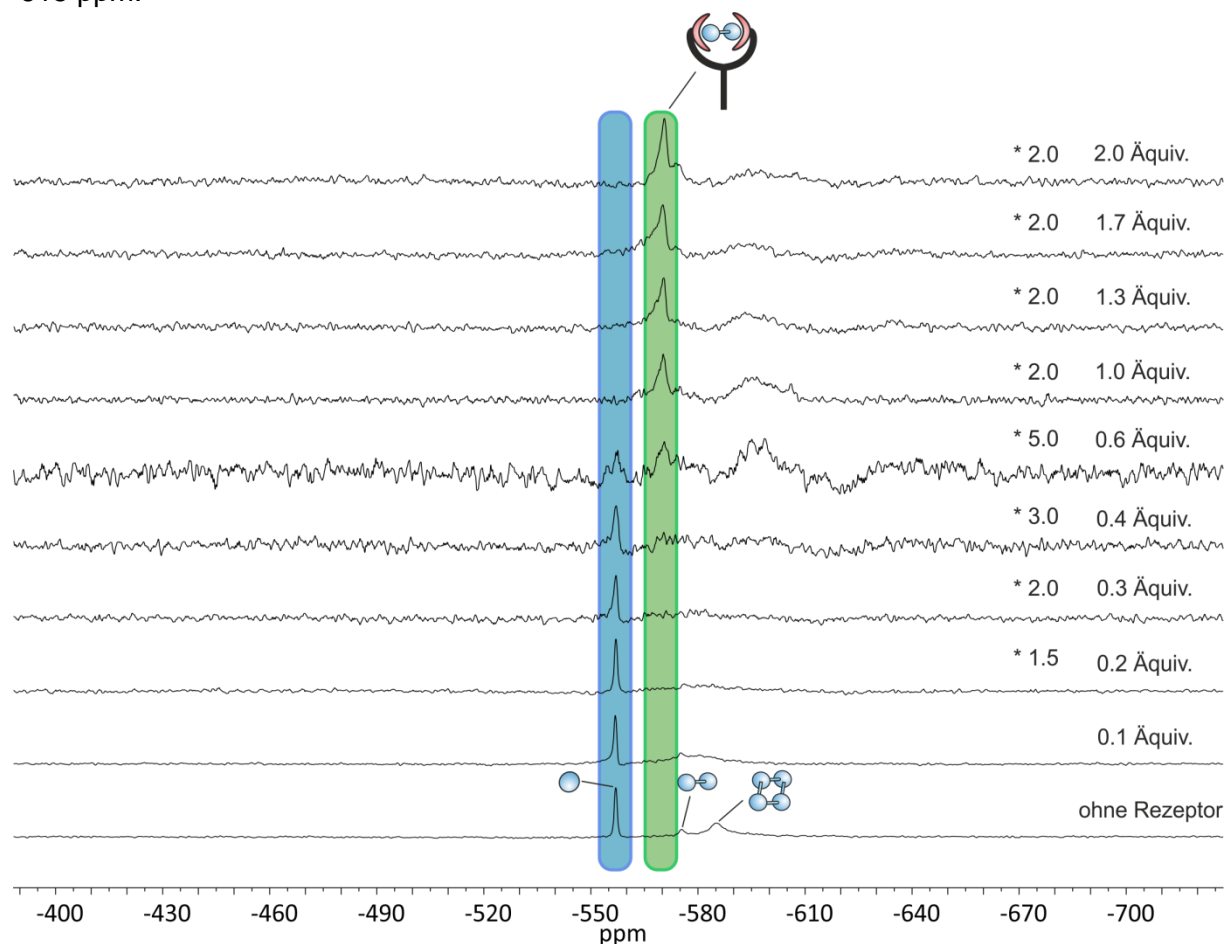


Abb. 5.25: ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des Rezeptors **72** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat und HEPES-Puffersystem (131 MHz, $\text{DMSO-d}_6/\text{D}_2\text{O} = 3:1$, $\text{pH} = 7.5$, 298 K). $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.25 \text{ mM}$, $[\text{HEPES}] = 68 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}] = 36 \text{ mM}$, Rezeptor **72** = 0.0 – 2.5 mM). Die Signallage des Monovanadats ist blau und die des neu entstehenden Signals ist grün hinterlegt. Die Spektren ab 0.2 Äquiv. wurden entsprechend der Angabe skaliert.

Bei dem breiten Signal könnte es sich um mehrere, einander überlappende Signale thermodynamisch wenig stabiler Spezies oder aber höherer Rezeptor-Vanadat-

Koordinationen handeln, da deren Auftreten erst bei höheren Rezeptorkonzentrationen beobachtet werden kann.^[67c]

Fraglich war allerdings, ob das scharfe Signale bei etwa -570 ppm auf die Koordinierung zweier Monovanadate oder eines Divanadats im Rezeptor zurückzuführen ist. Generell sollte eine Koordinierung an ein Metallzentrum zu einem Tieffeldshift führen, während Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Vanadat einen Hochfeldshift auslösen, wie es auch bei der Protonierung von Vanadaten beobachtet wird.^[156] Bei dem Rezeptor **72** stehen keine geeigneten Protonen für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung und außerdem konnten in einer Kristallstruktur von SELL keine Hinweise auf Wasserstoffbrücken zum Vanadat gefunden werden.^[67c] Demzufolge dürfte in diesem Fall eine reine Vanadat-Zink-Koordination für die Verschiebung im ^{51}V -NMR Spektrum verantwortlich sein. Da in diesem Fall, wie erwähnt, eine Verschiebung in Richtung Tieffeld erwartbar ist, wurde vermutet, dass es sich bei diesem Signal um koordiniertes Divanadat handelte.

5.7.3 Synthese des diazocinbasierten dpa-Rezeptors **73**

Die ^{51}V -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des literaturbekannten dpa-Rezeptors **72** lieferten vielversprechende Ergebnisse in Hinblick auf die selektive Koordination von Divanadat (vgl. **Abschnitt 5.7.2**). Basierend auf der dpa-Grundstruktur entwickelte SELL das Design des Rezeptors **73**, der das Koordinationsmotiv aufgreift und um das Diazocin als photoschaltbare Einheit ergänzt, um eine lichtgetriebene Vanadatkondensation zu ermöglichen.^[67c]

Eine retrosynthetische Zerlegung des zinkfreien dpa-Rezeptors **77** führt, unter der Voraussetzung, dass zunächst das Diazocingrundgerüst und erst im Anschluss die dpa-Koordinationsseinheiten aufgebaut werden, zu drei unterschiedlichen Synthesestrategien (s. **Abb. 5.26**).

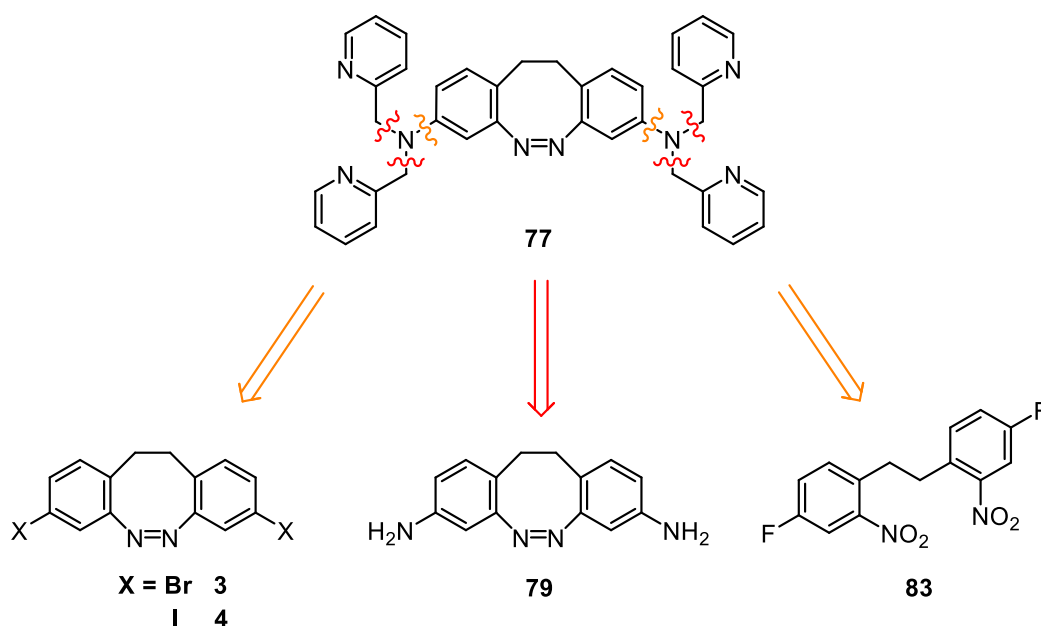


Abb. 5.26: Eine retrosynthetische Zerlegung des Diazocinrezeptors **77** führt zu Vorstufen, die entweder in einer nukleophilen Substitution, nukleophiler Aromatensubstitution oder aber einer BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung umgesetzt werden können.

Grundsätzlich lässt sich die dpa-Einheit über zweifache nukleophile Substitution mit der aromatischen Aminfunktion an Picolylchlorid **78**, BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung mit

dem sekundären Dipicolylamin **75** und dem entsprechenden Arylbromid oder -iodid darstellen. Darüber hinaus bietet sich eine nucleophile aromatische Substitution durch das Dipicolylamin **75** an einem entsprechenden, aktivierten aromatischen System an.^[157]

5.7.3.1 Syntheseveruche des dpa-Rezeptors **77** über eine nucleophile Substitution

Neben wenig erfolgreichen Syntheseansätzen, zuerst die dpa-Koordinationseinheiten zu synthetisieren und erst im Anschluss das Diazocingrundgerüst aufzubauen, führte SELL bereits etliche Versuche zur nucleophilen Substitution mit dem Diaminodiazocin **79** an Picolylchlorid zum jeweiligen tertiären Amin durch. Im Rahmen dieser Arbeit sollte abermals versucht werden, auch über diesen Weg den diazocinbasierten Rezeptor **77** darzustellen, da das Diaminodiazocin **79** mittlerweile in verlässlicheren Ausbeuten synthetisiert werden konnte. Die Syntheseroute wurde ausgehend von dem unsymmetrisch substituierten Diazocin **14**, welches auf dem Weg zum Aziddiazocin **2** (vgl. **Abschnitt 3**) als Nebenprodukt erhalten wurde, geplant (s. **Abb. 5.27**). Durch Umsetzung der Azidgruppe in einer Staudinger-Reaktion mit Triphenylphosphin in Anwesenheit von Wasser, konnte in einer betreuten Arbeit von PIPER das gewünschte Diazocin **79**, in einer Ausbeute von 40 % erhalten werden.^[93, 158] Unreagiertes Edukt **14** konnte jedoch zurückgewonnen werden, weshalb leicht die nötigen Mengen an Diazocin **79** dargestellt werden konnten. Ferner ist die genannte Ausbeute ähnlich gut, wie die höchsten bekannten Ausbeuten für die reduktive Azokondensation mittels Glucose, ausgehend von der entsprechenden Dinitrovorstufe. Allerdings konnte in eigenen Syntheseversuchen eine verbesserte Reproduzierbarkeit festgestellt werden. Die im Folgenden beschriebenen Syntheseveruche zur Verbindung **77** wurden in einer betreuten Arbeit von PIPER durchgeführt.^[93] Die Umsetzung zum Diazocinrezeptor **77** wurde in Anlehnung an die Literatur in wässriger NaOH-Lösung durchgeführt, um die Nukleophilie desamins zu erhöhen.^[159] Eine Umsetzung wurde jedoch erst nach Erhöhung der Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 70 °C festgestellt, wobei lediglich das insgesamt einfachsubstituierte Produkt gebildet wurde. Eine vorgeschaltete Finkelstein-Reaktion zum Halogenaustausch am Picolylchlorid mit Kaliumiodid und anschließende Umsetzung in einem 20-fachen Überschuss führte schließlich dazu, dass das insgesamt zweifachsubstituierte Diazocin **80** in einer Ausbeute von 40 % erhalten werden konnte. Massenspektrometrisch konnten außerdem Hinweise auf die Bildung des dreifachsubstituierten Diazocins **81** gefunden werden. Verbindung **81** konnte allerdings nicht isoliert werden, da vermutlich nur geringe Mengen gebildet wurden und sich die säulenchromatographische Aufreinigung aufgrund der noch enthaltenen und im großen Überschuss eingesetzten Verbindung **78**, beziehungsweise dem Iodderivat, sehr schwierig gestaltete.

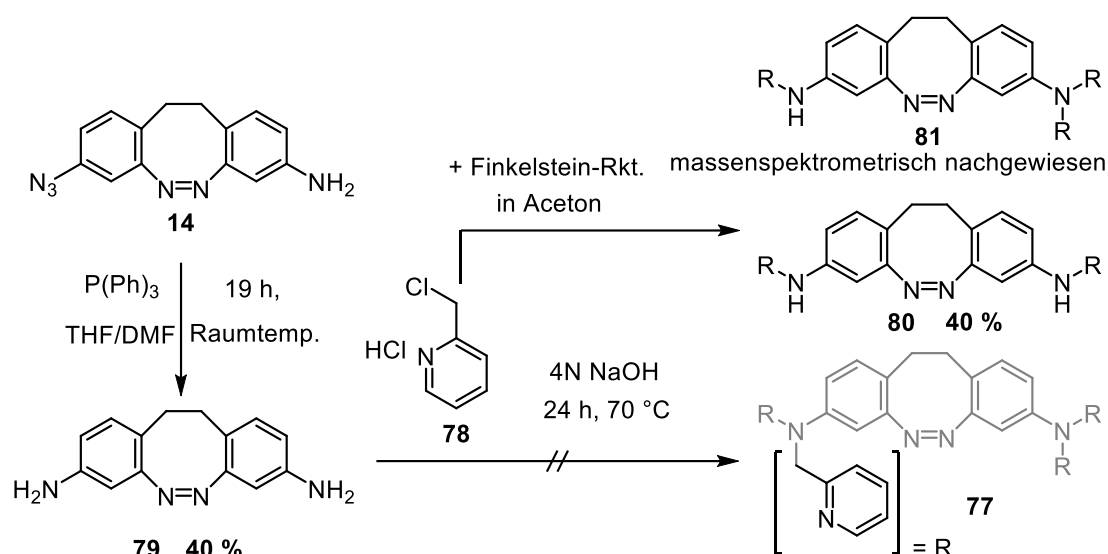


Abb. 5.27: Das Diaminodiazocin **79** konnte in einer Staudinger-Reaktion mit Triphenylphosphin (P(Ph)_3) in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran (THF) und Dimethylformamid (DMF) aus dem azidfunktionalisierten Diazocin **14** mit 40%iger Ausbeute dargestellt werden. Die anschließende vierfache Substitution an Picolylchlorid **78** zum Rezeptor **77** war nicht erfolgreich. Nach vorgeschalteter Finkelstein-Reaktion mit Kaliumiodid konnte lediglich das zweifachsubstituierte Diazocin **80** isoliert werden. Darüber hinaus wurden massenspektrometrisch Hinweise auf die Bildung des dreifachsubstituierten Derivates **81** gefunden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Arylamine des Diazocins **79** durch den mesomeren Effekt nur eine schwache Nukleophilie aufweisen. Durch eine Erstsabstitution am Picolylchlorid wird diese noch weiter herabgesetzt, sodass eine weitere Substitution unterdrückt wird.^[160] Dieser Synthesansatz zur Darstellung des dpa-Rezeptors **77** wurde daher nicht weiterverfolgt, sondern der Fokus auf die übrigen synthetischen Ansätze gelegt.

5.7.3.2 Syntheseveruche des dpa-Rezeptors **77** über eine BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung

Die Darstellung des Rezeptors **77** über eine Kreuzkupplungsreaktion bot sich ebenfalls an, da die Aminkomponente **75** kommerziell erhältlich ist und die Syntheserouten der nötigen halogenierten Diazocine **3** und **4** bereits in vorhergehenden Projekten optimiert wurden (vgl. **Abschnitt 3**). Aufgrund der großen Variationsmöglichkeiten beim Katalysator/Ligand-System, verwendeter Base und Lösungsmittel wurden Reagenzien und Bedingungen gewählt, die in der Literatur für verwandte Systeme bereits erfolgreich eingesetzt wurden (s. **Abb. 5.28**).^[157c, 157d, 161]

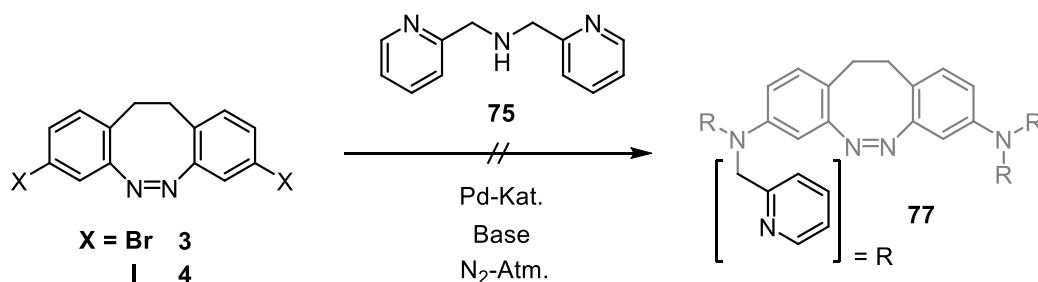


Abb. 5.28: Die Versuche der BUCHWALD-HARTWIG Kreuzkupplung zwischen der Diazocinkomponente **3** oder **4** und dem sekundären Amin **75** zum dpa-Rezeptor **77** wurden mit unterschiedlichen Kombinationen aus Katalysator, Base und Lösungsmittel durchgeführt. Die Bedingungen sind in Tab. **5.1** angegeben.

Für die, im Rahmen einer betreuten Arbeit von PIPER, durchgeführten Synthesversuche der BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung zum Produkt **77** wurden verschiedene Kombinationen aus Katalysator, Base und Lösungsmittel mit dem Edukt **3** getestet (s. **Tab. 5.1**).^[93] Genutzt wurden zum Einen aus der Literatur bekannte Katalysatoren, mit denen erfolgreich sekundäre Amine und Arylbromide gekuppelt wurden (s. **Tab. 5.1**, Einträge 2, 5 und 6).^[161] Da mit diesen Systemen keine Hinweise auf eine Umsetzung gefunden werden konnten, wurden zum Anderen weitere, vorhandene Katalysatoren getestet, wobei ebenfalls die verwendete Base, sowie das Lösungsmittel teilweise variiert wurden (s. **Tab. 5.1**, Einträge 1, 3, 4, 7 und 8).

Tab. 5.1: Bedingungen der Synthesversuche zwischen den Diazocinen **3** oder **4** und dem Amin **75** in einer BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung

Nr.	Edukt	Katalysator	Base	Bedingungen
1	3	[PdCl ₂ (MeCN) ₂]	NaO ^t Bu	Toluol, 111 °C
2	3	[Pd(dba) ₂]	NaO ^t Bu	Dioxan, 101 °C
3	3	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	NaO ^t Bu	Dioxan, 101 °C
4	3	[Pd(PPh ₃) ₄]	NaO ^t Bu	Toluol, 111 °C
5	3	[PdCl ₂ (P(<i>o</i> -Tol) ₃) ₂]	NaO ^t Bu	Toluol, 111 °C
6	3	[Pd(dba) ₂]	^t BuOK	Dioxan, 101 °C
7	3	[PdCl ₂ (MeCN) ₂]	^t BuOK	Toluol, 111 °C
8	3	[PdCl ₂ (dppf)]	NaO ^t Bu	Toluol, 111 °C
9	4	XantPhos Pd G3 ^a	NaO ^t Bu	Dioxan, 101 °C

^a XantPhos Pd G3 = [(4,5-Bis(diphenylphosphin)-9,9-dimethylxanthen)-2-(2'-amin-1,1'-biphenyl)] palladium(II) methansulfonat

In allen Fällen konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch keine Umsetzung beobachtet werden, die Edukte **3** und **75** wurden nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung zurückgewonnen. Der Synthesversuch mit dem XantPhos Pd G3 Katalysator (s. **Tab. 5.1**, Eintrag 9) wurde basierend auf Literaturergebnissen durchgeführt, bei dem das Amin **75** mit Iodbenzol erfolgreich gekuppelt wurde.^[157c] Doch auch mit dem iodsubstituierten Diazocin **4**, sowie ähnlichen Reaktionsbedingungen konnte keine Umsetzung festgestellt werden. Da in diesem Fall dieselbe Aminkomponente wie in der Literatur und sehr ähnliche Reagenzien und Bedingungen gewählt wurden, liegt die Vermutung nahe, dass die elektronische Situation der Diazocinkomponente ursächlich für das Scheitern der Reaktion ist. Es wurde vermutet, dass sterische Probleme im Verlauf der Kreuzkupplung auszuschließen waren, da beispielsweise mit den Katalysatoren [Pd(PPh₃)₄] und XantPhos Pd G3 sowohl in der Literatur, als auch in eigenen Synthesversuchen erfolgreich Kreuzkupplungen durchgeführt wurden.^[63b, 64] In Hinblick auf die Darstellung des Rezeptors **77** über eine BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung war somit nur noch wenig systematisches Optimierungspotential vorhanden, woraufhin diese Synthesversuche eingestellt wurden.

5.7.3.3 Syntheseveruche des dpa-Rezeptors **77** über eine nukleophile Aromatensubstitution

Für eine erfolgreiche nukleophile Aromatensubstitution zur Darstellung des dpa-Rezeptors **77** müssen grundsätzlich zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Zunächst muss das Amin **75** in deprotonierter Form eine ausreichende Nukleophilie für einen Angriff am aromatischen System aufweisen. Da generell für sekundäre Amine von einer eher geringen Nukleophilie ausgegangen werden kann, muss der Aromat, beziehungsweise das Kohlenstoffatom an der zu substituierenden Position, ausreichend elektrophil sein.^[160] Um dies zu erreichen, kann im Synthesedesign entweder an diesem Kohlenstoffatom ein geeigneter Nucleofug oder in *ortho*- beziehungsweise *para*-Position dazu eine elektronenziehende Gruppe stehen. Der aktivierende Effekt kann außerdem durch Kombination beider Strategien verstärkt werden.^[162] Als geeigneter Nucleofug-Substituent bietet sich vor allem Fluor an, da nicht nur ein hoher aktivierender Effekt erwartbar ist, sondern dieser Substituent kompatibel mit den für den Aufbau des Diazocins, beziehungsweise seinen Vorstufen nötigen Reaktionsbedingungen ist. Für die Synthese des Rezeptors **77** über eine nukleophile aromatische Substitution würde sich also das in *meta*-Position fluorsubstituierte Diazocin anbieten. Da der elektronenziehende Effekt in *meta*-Position generell bereits gering ist und bei einer Azogruppe deutlich schwächer ausgeprägt ist als bei einer Nitrogruppe, sollte versucht werden die Substitution an der fluorsubstituierten Diazocinvorstufe **82** durchzuführen.^[162] Für die in *meta*-Position befindlichen Nitro-Substituenten ist allerdings eine deutlich geringere Aktivierung zu erwarten, als es bei *ortho*- oder *para*-Substitution der Fall wäre. Unter den Standardbedingungen der oxidativen Dimerisierungsreaktion konnte das entsprechende fluorsubstituierte Monomer **83** erfolgreich zu Verbindung **82** dimerisiert werden. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung für den anschließenden Versuch der nukleophilen Aromatensubstitution eingesetzt (s. **Abb. 5.29**). In der Literatur sind einige Beispiele bekannt, in denen eine nukleophile Aromatensubstitution mit dem Amin **75** oder ähnlichen Aminen an einem fluorsubstituierten Aromaten durchgeführt wurden.^[163] Dabei wurden zumeist die Edukte in einem geeigneten Lösungsmittel, wobei vor allem mit DMF und DMSO gute Ergebnisse erzielt wurden, gelöst und nach Zugabe einer Base für mehrere Stunden erhitzt. Für die Deprotonierung des Amins **75** fanden dabei sowohl anorganische, als auch organische Basen Verwendung.

Sowohl bei der Reaktion der Diazocinvorstufe **82** mit dem Dipicolylamin **75** unter Anwesenheit von Kaliumcarbonat (K_2CO_3) in DMF, als auch bei der Verwendung von Kaliumhexamethyldisilazan (KHMDs) in THF, konnte keinerlei Umsetzung festgestellt werden (s. **Tab. 5.2**, Einträge 1 und 2). Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung konnten lediglich die Edukte annähernd in den eingesetzten Mengen zurückgewonnen werden. Es lag daher die Vermutung nahe, dass das aromatische System in Verbindung **82** für eine nukleophile Substitution nicht ausreichend aktiviert ist, da in diesem Fall die elektronenziehende Nitrogruppe in *meta*-Position zum Fluoratom positioniert ist.

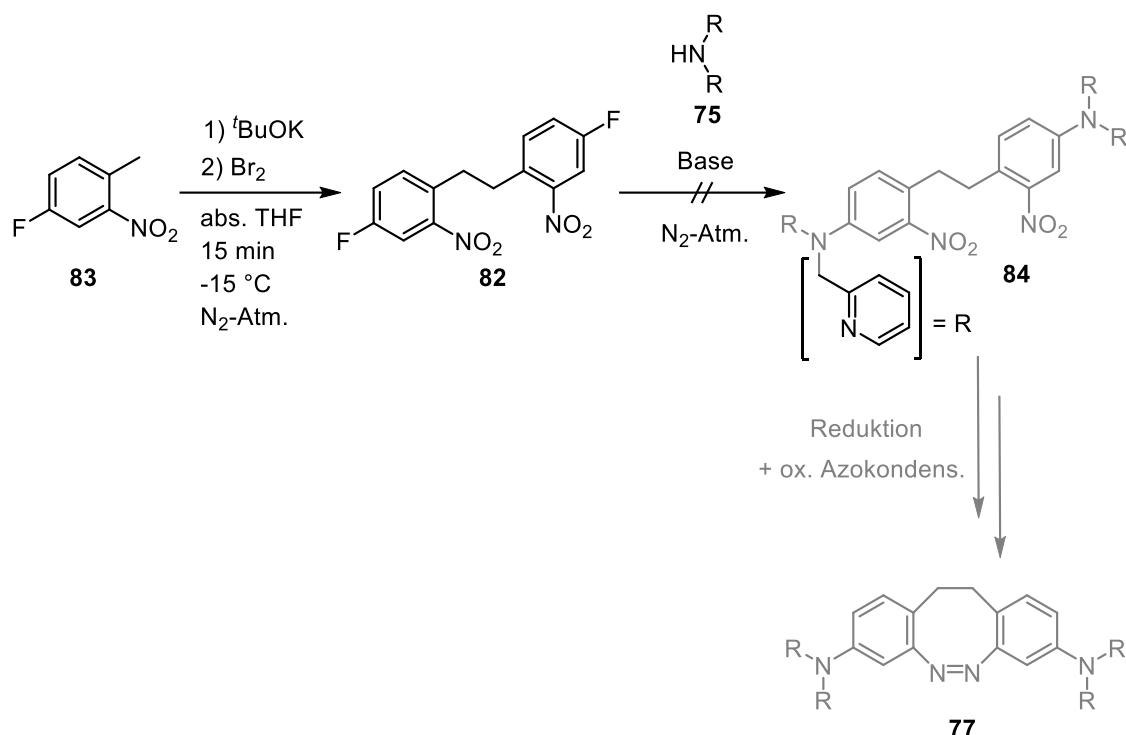


Abb. 5.29: Die versuchte Synthese des dpa-Rezeptors **77** wurde mit der nukleophilen aromatischen Substitution zwischen der Diazocinvorstufe **82** und dem sekundären Amin **75** als Schlüsselschritt durchgeführt. Die dabei genutzten Reaktionsbedingungen sind in Tab. 5.2 (Einträge 1 und 2) aufgeführt. Die somit erhaltene Dinitroverbindung **84** hätte anschließend reduziert und in einer oxidativen Azokondensation zum fertigen Rezeptor **77** umgesetzt werden sollen.

Die stärkste Aktivierung in Hinblick auf eine nukleophile Aromatensubstitution wäre für eine elektronenziehende Gruppe in *para*-Position zum Nucleofug zu erwarten. Daher wurde die Dinitroverbindung **82** nicht weiter zum Diazocin umgesetzt, da für dieses eine noch schwächere Aktivierung für eine Substitution angenommen werden kann.

Die Frage, in welcher Position die dpa-Einheiten im finalen Rezeptor an das Diazocin angeknüpft sind, sollte für die Funktionsweise zunächst zweitrangig sein. Daher wurde anschließend versucht, die nukleophile Aromatensubstitution zum Rezeptor **85** durchzuführen, bei dem die Koordinationseinheiten in *para*-Position zur Azogruppe am Diazocin angeknüpft sind (s. **Abb. 5.30**).

Zunächst wurde das *para*-fluorierte Diazocin **86** über die für Diazocine gewöhnlich genutzte Synthesesequenz dargestellt. Dazu wurde das entsprechende Monomer **87** oxidativ zur Nitroverbindung **88** dimerisiert, anschließend mit Zinnchlorid zum Diamin **89** reduziert und mittels *m*CPBA oxidativ zum Diazocin **86** cyclisiert. Anschließend wurde versucht, die nukleophile Aromatensubstitution am Diazocin **86** durch Zugabe des Amins **75** in unterschiedlichen Lösungsmitteln und unter Anwesenheit verschiedener Basen zu induzieren (s. **Tab. 5.2**, Einträge 3, 4 und 5).

Da das Erhitzen der Edukte in DMF unter Anwesenheit von K_2CO_3 über mehrere Stunden basierend auf Reaktionskontrolle per dünnschichtchromatographischer Analyse zu keiner Umsetzung führte (s. **Tab. 5.2**, Eintrag 3), wurden anschließend stärkere Basen für die Deprotonierung des Amins **75** genutzt. Obwohl für die Umsetzung des Dipicolylamins **75** mit *n*-Butyllithium (BuLi) aufgrund der enthaltenen Pyridinsysteme das Auftreten von Nebenreaktion erwartbar ist, wurde dies versuchsweise bei -70 °C durchgeführt.^[164] Unter der Annahme, dass die Deprotonierung des Amins schneller abläuft als die Nebenreaktion des BuLi am Pyridinring, wurde 1 Minute nach Basenzugabe das Diazocin **86** tropfenweise zugegeben (s. **Tab. 5.2**, Eintrag 4). Die zuvor violett gefärbte Lösung, was möglicherweise

ein Hinweis auf eine erfolgreiche Deprotonierung des Amins ist, zeigte anschließend einen Farbumschlag nach gelb. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte annähernd die eingesetzte Menge des Diazocins **86** zurückgewonnen werden. Es konnten keinerlei Hinweise auf eine erfolgte Umsetzung gefunden werden.

Tab. 5.2: Übersicht der verwendeten Reagenzien und Reaktionsbedingungen für die Synthesversuche verschiedener Diazocine und Diazocinvorstufen zur Umsetzung in einer nukleophilen Aromatensubstitution mit Dipicolylamin **75** (s. **Abb. 5.** und **Abb. 5.**). Es konnte in keinem Fall eine Umsetzung festgestellt werden.

Nr.	Edukt	Base	Bedingungen ^a	Durchführung
1	82	K ₂ CO ₃	DMF, 110 °C, 24 h	Edukte zusammen erhitzt
2	82	KHMDS	THF, 70 °C, 2 h	Edukte zusammen erhitzt
3	86	K ₂ CO ₃	DMF, 110 °C, 24 h	Edukte zusammen erhitzt
4	86	n-BuLi	THF, -70 °C, 3 h	Amin 75 zunächst mit Base umgesetzt, anschließend Zugabe von 86
5	86	NaH	THF, Raumtemp., 24 h	Amin 75 zunächst mit Base umgesetzt, anschließend Zugabe von 86
6	88	K ₂ CO ₃	DMF, 110 °C, 24 h	Edukte zusammen erhitzt
7	88	NaH	THF, Raumtemp., 24 h	Amin 75 zunächst mit Base umgesetzt, anschließend Zugabe von 86

^a es wurden absolute Lösungsmittel verwendet

Um etwaige Nebenreaktionen, die auf die Nutzung von BuLi als Base zurückzuführen sind, zu umgehen, wurde anschließend Natriumhydrid (NaH) für die Deprotonierung des Amins **75** genutzt (s. **Tab. 5.2**, Eintrag 5). Auch in diesem Fall konnte nach Zugabe der Base eine intensive Verfärbung beobachtet werden, was auf eine Deprotonierung des Eduktes **75** hindeuten könnte. Nach Zugabe des Diazocins wurde ebenfalls ein Farbumschlag zu gelb beobachtet und das Reaktionsgemisch für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Allerdings wurde auch in diesem Fall nach Aufarbeitung lediglich Edukt zurückerhalten und es konnten keinerlei Anzeichen einer Umsetzung gefunden werden. Da zu diesem Zeitpunkt die Vermutung bestand, dass zumindest die Deprotonierung des Amins **75** erfolgte, die anschließende nukleophile Aromatensubstitution aber problembehaftet war, wurde versucht die Diazocinvorstufe **88** umzusetzen.

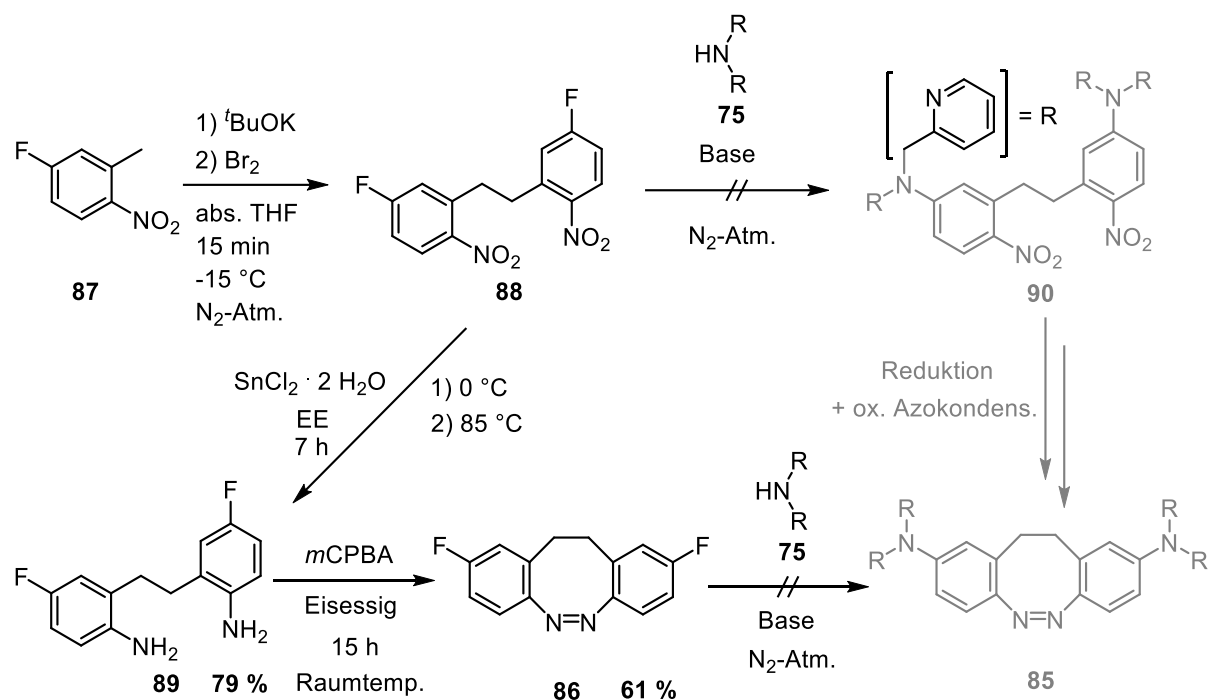


Abb. 5.30: Die versuchte Synthese des *para*-substituierten dpa-Rezeptors **85** wurde über nukleophile Aromatensubstitution entweder ausgehend von dem *para*-fluorsubstituierten Diazocin **86** oder dessen Nitrovorstufe **88** jeweils mit dem sekundären Amin **75** durchgeführt. Die jeweils genutzten Reaktionsbedingungen sind in **Tab. 5.2** (Einträge 3-7) aufgeführt. Die aus der Diazocinvorstufe **88** somit gebildete Verbindung **90** könnte anschließend zum entsprechenden Diamin umgesetzt und oxidativ zum Rezeptor **85** cyclisiert werden.

Für die Diazocinvorstufe **88** ist eine große Aktivierung in Hinblick auf eine nukleophile Aromatensubstitution zu erwarten, da sich die elektronenziehenden Nitrogruppen in *para*-Position zu den fluorierten Kohlenstoffatomen befinden. Die Reaktion wurde sowohl mit K_2CO_3 bei 110°C , als auch mit NaH bei Raumtemperatur durchgeführt, in beiden Fällen konnten nach Aufarbeitung allerdings nur die Edukte zurückgewonnen werden. Da in der Literatur ähnliche Systeme unter analogen Bedingungen erfolgreich in einer nukleophilen Aromatensubstitution umgesetzt wurden, scheint die Kombination aus Amin **75** mit den genutzten Diazocinvorstufen **82**, **88** und dem Diazocin **86** problembehaftet zu sein.

Die elektronischen Voraussetzungen für eine nukleophile Aromatensubstitution mit dem Amin **75** and der Diazocinvorstufe **88** sollten zumindest theoretisch passend sein. Eine noch stärkere Aktivierung wäre möglicherweise für in *para*-Position befindliche Cyanid-Substituenten, sowie weitere elektronenziehende Substituenten in *ortho*-Position zu dem Fluorsubstituenten erwartbar. Allerdings ist sowohl die Darstellung einer solchen hypothetischen Vorstufe, als auch die weitere Umsetzung zum finalen Rezeptor **85** oder einer ähnlichen Struktur synthetisch aufwendig. Folglich wurden die Synthesversuche zu den Rezeptoren **77** und **85** nicht weitergeführt, sondern ein grundlegend neuer synthetischer Ansatz mit einem modifizierten Rezeptordesign, welches das dpa-Koordinationsmotiv aufgreift, entwickelt (s. nachfolgenden **Abschnitt**).

5.7.4 Realisierung eines diazocinbasierten dpa-Rezeptors über CuAAC-Reaktion für die artifizielle Oxoanionenkondensation

Basierend auf der Grundstruktur der Rezeptoren **77** und **85**, die neben dem Diazocin als photoschaltbare Einheit jeweils zwei dpa-Gruppen für die zinkvermittelte Koordinierung von Oxoanionen aufweisen, sollte ein neues, synthetisch besser zugängliches Ligandendesign

entwickelt und getestet werden. Zu diesem Zweck wurde das Konzept funktionelle Gruppen per CuAAC-Reaktion am Diazocin einzuführen, wie es bereits erfolgreich im Rahmen vorheriger Projekte (vgl. **Abschnitt 3** und **Abschnitt 4**) durchgeführt wurde, erneut aufgegriffen. Der zinkhaltige Ligand **91** stellt die einfachste Kombination eines Diazocins mit dpa-Koordinationseinheiten verknüpft per CuAAC-Reaktion über Triazole dar (s. **Abb. 5.31**). Berechnungen (PBE(D3)/def2SVP) von RÖHRICHT zufolge kann für den zinkbasierten dpa-Triazol-Liganden **91** ein ähnliches Koordinationsverhalten wie für den reinen dpa-Diazocin-Liganden **73** erwartet werden.^[152] So ist für die lichtgetriebenen Kondensation von zwei Monovanadaten zum Divanadat durch den Liganden **91** (s. **Abb. 5.31**) ein analoger, dreistufiger Mechanismus anzunehmen. Die finale *side-on* Koordination im *cis*-Rezeptor wäre ebenfalls vorteilhaft um das Problem der mikroskopischen Reversibilität zu vermindern. In der Literatur wurde gezeigt, dass 1,4-verknüpfte Triazol-dpa-Einheiten eine hohe Affinität gegenüber Zn^{2+} -Ionen aufweisen.^[165] Da eine zusätzliche Koordination vom Triazol-Stickstoff in 3-Position zum Metallzentrum ausgebildet wird, ist die Zink-Koordination stärker als für den reinen dpa-Liganden.^[165] Für die anschließende Koordination von Oxoanionen wiederum ist eine geringere Affinität verglichen mit einem reinen Zn-dpa-Liganden erwartbar, da pro Zinkzentrum lediglich eine freie Koordinationsstelle vorhanden ist. Ein weiterer Vorteil des Triazol-dpa-Designs ist die sterische Abschirmung zu einer Seite des Zinkatoms.

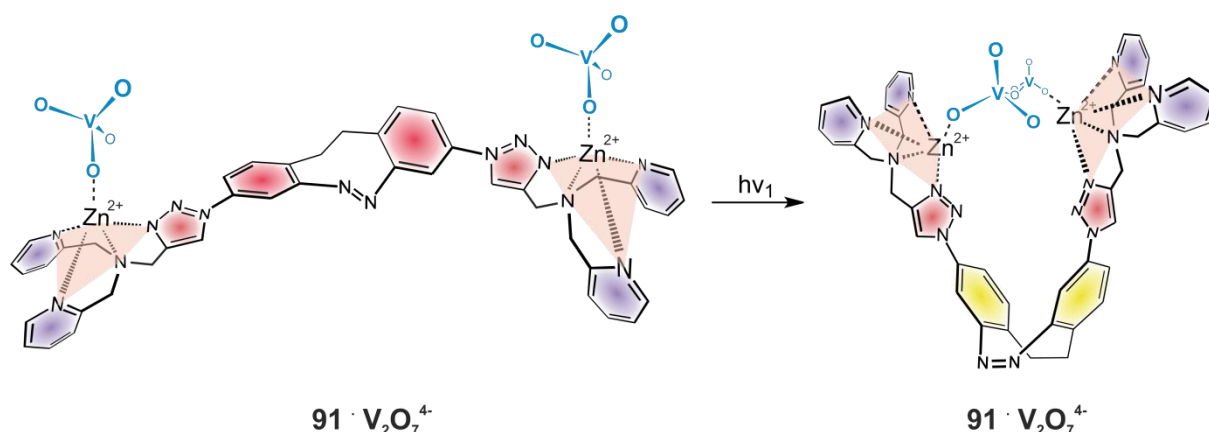


Abb. 5.31: Schematische Darstellung des postulierten Koordinationsverhaltens des Rezeptors **91** in Bezug auf Vanadate. Nach der Koordination jeweils eines Monovanadates pro Zinkzentrum, soll durch Photoschaltung des Diazocins in die *cis*-Form die Kondensationsreaktion zum Divanadat induziert werden.

5.7.4.1 Synthese der Triazol-dpa-Koordinationseinheit

Da es bisher keinerlei Erfahrungen bezüglich des Koordinationsverhaltens von Oxoanionen an Zn-Triazol-dpa-Einheiten gibt, sollten hierzu zunächst einige Untersuchungen vorgenommen werden. Als Modellsystem sollte die reine Koordinationseinheit mit einem Phenylring in 1-Position der Triazoleinheit dienen. Dieser monotope Ligand **92** wurde über eine konvergente Syntheseroute (s. **Abb. 5.32**) mittels CuAAC-Reaktion dargestellt.

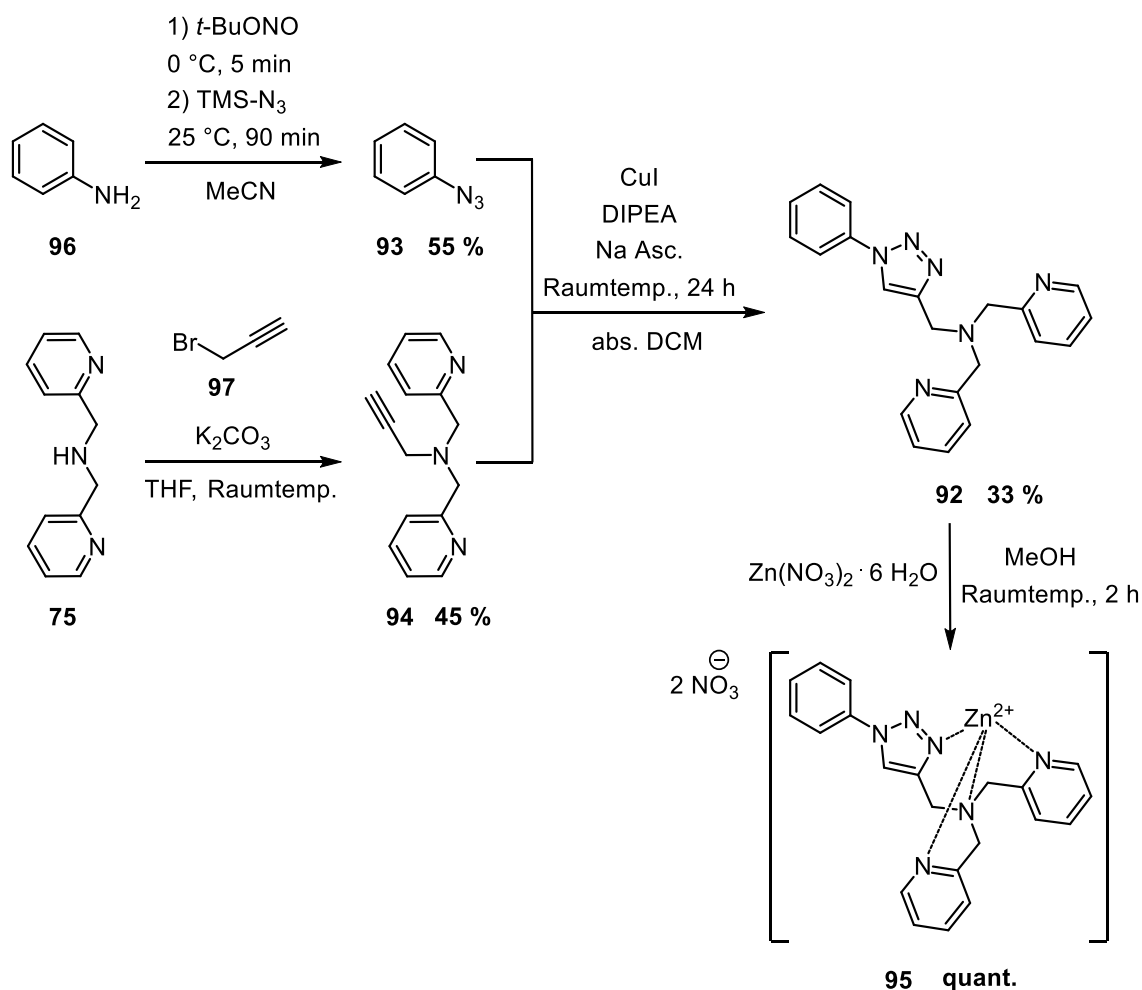


Abb. 5.32: Der zinkfreie, monotope Ligand **92** konnte über eine CuAAC „Click“-Reaktion ausgehend von Azid **93** und Alkin **94** dargestellt werden. Anschließend erfolgte die Einlagerung von Zink zum Rezeptor **95**, der als Modellsystem für Koordinierungsversuche von Vanadaten dienen sollte.

Die für die CuAAC-Reaktion zum Liganden **92** nötige Azidkomponente **93** wurde ausgehend von Anilin (**96**) durch Umsetzung mit *tert*-Butylnitrit und anschließender Substitution des *in situ* generierten Diazociniumsalzes mit Trimethylsilylazid in 55%iger Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhalten. Die Alkinkomponente **94** konnte über eine nukleophile Substitution des sekundären Amins **75** an Propargylbromid (**97**) mit einer Ausbeute von 45 % erhalten werden. Die anschließende „Click“-Reaktion wurde unter analogen Bedingungen wie bereits für andere Systeme beschrieben (vgl. **Abschnitt 3.7**) erfolgreich durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der zinkfreie Ligand **92** mit einer Ausbeute von 33 % dargestellt werden. Die anschließende Einlagerung von Zink wurde adaptiert nach dem Vorgehen von SELL durch Zugabe von Zinknitrat-Hexahydrat in Methanol bei Raumtemperatur erreicht.^[67c] Nach Lyophilisierung aus Wasser konnte der Ligand **95** in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

5.7.4.2 Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der Triazol-dpa-Koordinations-einheit **95**

Um das Koordinationsverhalten des Testsystems **95** in Bezug auf Vanadate zu beurteilen, wurden Messreihen durchgeführt, bei denen jeweils die Oxoanionenkonzentration konstant

gehalten wurde und die Äquiv. an Ligand **95** sukzessive erhöht wurden. Die Verwendung eines HEPES/NaOH-Puffersystems garantiert dabei nicht nur einen konstanten pH-Wert, sondern bietet die Möglichkeit, die Verteilung der Vanadatspezies am Startpunkt in einem gewissen Rahmen einzustellen. Die experimentelle Durchführung erfolgte analog zu dem unter **Abschnitt 5.7.2** beschriebenen Vorgehen.

Vor der Rezeptorzugabe liegt unter diesen Bedingungen eine Verteilung zwischen Monovanadat ($\delta = -558$ ppm), Divanadat ($\delta = -571$ ppm) und zyklischem Tetravanadat ($\delta = -576$ ppm) vor. Die ^{51}V -NMR-spektroskopische Untersuchung des zinkhaltigen, nicht-schaltbaren Liganden **95** erfolgte anschließend durch Zugabe der Rezeptorlösung zu einer wässrigen Lösung bestehend aus Natriumorthovanadat (1.25 mM) und HEPES/NaOH-Puffer (pH = 7.5) (s. **Abbildung 5.33**).

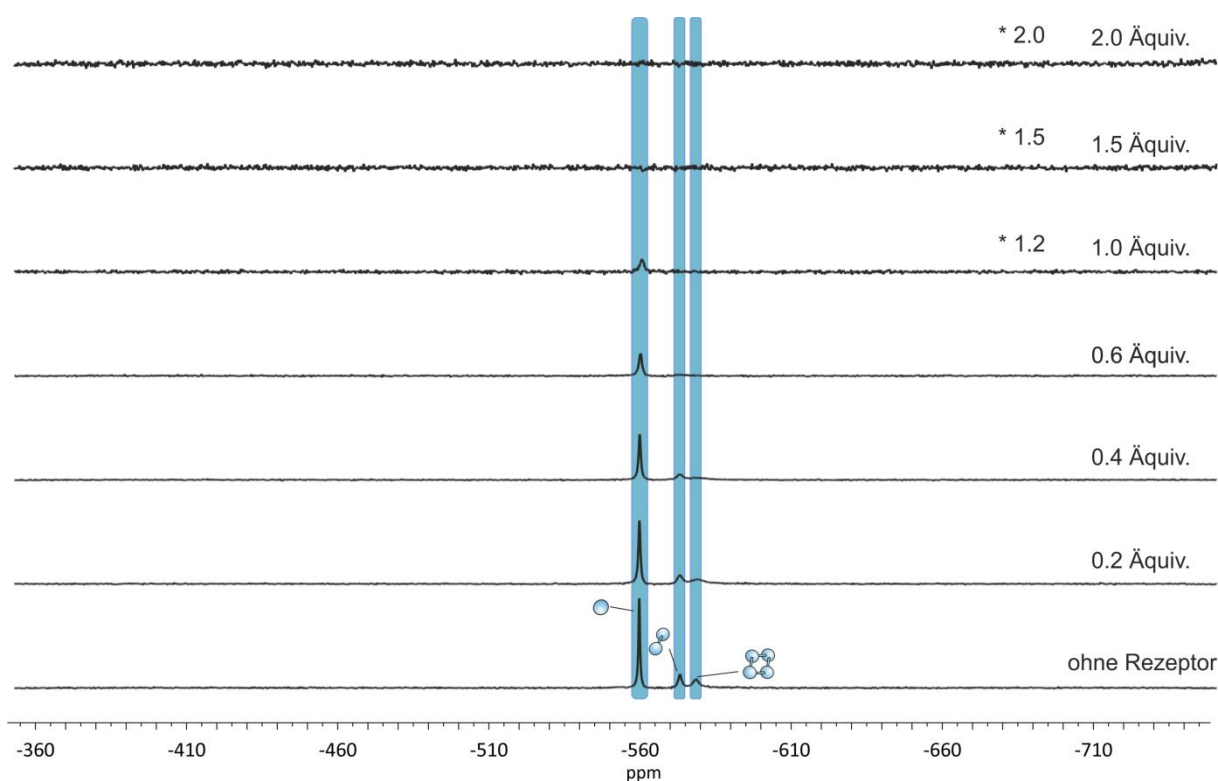


Abb. 5.33: ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des monotypen Rezeptors **95** zu einer wässrigen Lösung bestehend aus Natriumorthovanadat und HEPES-Puffersystem (131 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 1:9$, pH = 7.5, 298 K). $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 3.00$ mM, $[\mathbf{95}] = 0.00$ bis 6.00 mM (0.00 bis 2 Äquiv.), $[\text{HEPES}] = 83.0$ mM. Die Signallagen der drei vorherrschenden Vanadatspezies Mono-, Di- und Tetravanadat sind blau hinterlegt. Die oberen drei Spektren (1.0, 1.5 und 2.0 Äquiv.) wurden entsprechend der Angabe skaliert.

Durch Zugabe des Rezeptors **95** werden signifikante Änderungen im ^{51}V -NMR-Spektrum induziert. Bereits nach der Zugabe von 0.2 Äquiv. Rezeptor bezogen auf die Vanadat-Gesamtkonzentration wurde ein Spektrum erhalten, bei dem verglichen mit dem Ausgangszustand eine Abnahme der Signalintensitäten, sowie eine allgemeine Signalverbreiterung beobachtet werden konnte. Dieser Trend setzt sich bei weiterer Rezeptorzugabe fort, sodass die Probe mit einem Äquiv. an Ligand **95** lediglich ein schwaches Signal für Monovanadat zeigt. Die korrespondierenden Signale für Divanadat und Tetravanadat hingegen wurden unter diesen Bedingungen nicht mehr beobachtet. Wird die Menge an Rezeptor in der Probe noch weiter erhöht, verschwindet das Monovanadatsignal ebenfalls restlos. Eine weitere Erhöhung der Äquiv. an Rezeptor führt anschließend zu keiner weiteren Änderung im ^{51}V -NMR-Spektrum. Der Rezeptor **95** übt folglich einen großen Einfluss auf die drei genannten Vanadatspezies aus. Es kommt vermutlich zu einer

Koordination der Oxoanionen durch den Liganden, allerdings scheint keine der Vanadatspezies gegenüber den beiden anderen bevorzugt zu sein, da die Integrale im ^{51}V -NMR-Spektrum simultan abnehmen. Für an Zink koordinierte Vanadate wären allerdings neue Signale vermutlich mit einer Tieffeldverschiebung zu erwarten.^[156] Die vollständige Abwesenheit neuer, beziehungsweise jeglicher Signale im ^{51}V -NMR-Spektrum lässt sich möglicherweise auf zweierlei Arten begründen. Denkbar wäre, dass ein dynamisches Gleichgewicht aus unterschiedlichen freien und koordinierten Vanadaten nahe des Koaleszenzpunktes vorliegt, was zu stark verbreiterten Austauschsignalen führen würde. Bei Betrachtung der Proben stellte sich heraus, dass nach einigen Tagen eine Trübung einsetzte und sich vor allem bei den Proben mit höheren Rezeptoranteilen eine geringfügige Festphase bildete. Es kommt also vermutlich zur Bildung unlöslicher Koordinationsspezies zwischen dem Rezeptor **95** und den enthaltenen Vanadaten, was zu einer raschen Abnahme an gelöstem Vanadat und einem damit einhergehende Signalverlust im ^{51}V -NMR-Spektrum führt.

Eine ähnliche Beobachtung wurde für andere Rezeptorsysteme bereits von SELL (Phenoxoverbrückter dpa-Rezeptor **72**) und KRUSE (Zink-Cyclen-basierter Rezeptor) gemacht, die vor allem auch bei Nutzung des HEPES-Puffers die Bildung eines unlöslichen Niederschlags und eine damit einhergehende drastische Abnahme der Signalintensitäten feststellten.^[67c, 125c] IR-, RAMAN- und Festkörper-NMR-spektroskopischen Analysen zum Trotz konnte SELL die Zusammensetzung des vanadat- und rezeptorhaltigen, amorphen Feststoffes nicht genauer identifizieren.^[67c] Daher wurde im Fall der Titration mit Rezeptor **95** auf weitere Analyse des gebildeten Feststoffes verzichtet.

Um zu evaluieren, ob das HEPES-Puffersystem ursächlich für die Bildung der Festphase war, wurde eine weitere Titrationsreihe unter analogen Bedingungen, jedoch ohne Puffer, aufgenommen (s. **Abb. 5.34**).

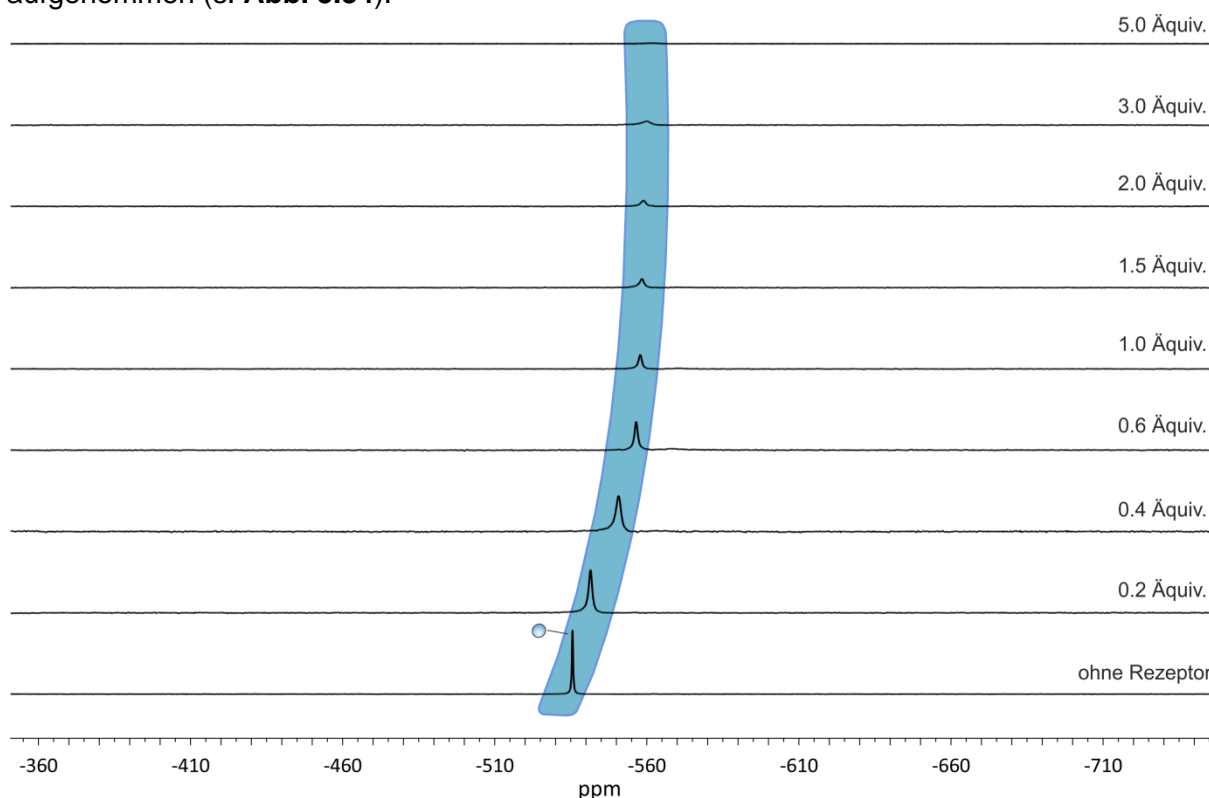


Abb. 5.34: ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des monotypen Rezeptors **95** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat (131 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 1:9$, 298 K). $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.25 \text{ mM}$, $[\mathbf{95}] = 0.00 \text{ bis } 6.25 \text{ mM}$ (0.0 bis 5.0 Äquiv.). Die Signallage des vorherrschenden Monovanadats ist blau hinterlegt.

Unter diesen Bedingungen wird lediglich ein Signal für Monovanadat bei einer chemischen Verschiebung von etwa -535 ppm beobachtet. Die Zugabe des Rezeptors **95** führt anschließend einerseits zu einer Signalverbreiterung und darüber hinaus zu einem signifikanten Hochfeldshift, der bei unterstöchiometrischen Mengen an Rezeptor **95** besonders stark ausfällt. Ab einer zugegebenen Menge von einem Äquiv. liegt das Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa -559 ppm und verändert seine Lage anschließend nur noch marginal. Allerdings kommt es ab diesem Punkt zu einer Signalverbreiterung und Abnahme der Intensität.

Der beobachtete Hochfeldshift ist vermutlich auf eine Änderung des pH-Wertes induziert durch die Zugabe des Rezeptors **95** in den Messproben zurückzuführen. Analog wie bei dem phenoxoverbrückten Rezeptor **72** dürfte an das Zink koordiniertes Wasser für die Säurestärke des Liganden **95** ursächlich sein.^[67c] Bei Oxoanionen führt eine Verringerung des pH-Wertes zumeist zu einem Hochfeldshift.^[156] Schlussfolgern lässt sich auch aus diesem Experiment, dass der Rezeptor **95** in der Lage ist (in diesem Fall) Monovanadat zu koordinieren. Für das Titrationsexperiment ohne Puffersystem ist eine sichtlich verbesserte Löslichkeit der gebildeten Koordinationsspezies feststellbar (s. **Abb. 5.35**), eine schwache Trübung der Proben nach einigen Tagen deutet allerdings darauf hin, dass abermals schwer lösliche Komplexe gebildet wurden. Somit lässt sich auch die abermals beobachtete Abnahme des Vanadatsignals erklären.

Mit dem Ziel, Bedingungen zu erreichen, unter denen die entstehenden Komplexspezies gelöst und somit per ^{51}V -NMR-Spektroskopie detektierbar bleiben, wurde eine weitere Titrationsreihe mit dem Rezeptor **95** und analogen Bedingungen (vgl. **Abb. 5.34**) durchgeführt, wobei jeder Probe 10 % DMSO- d_6 zugefügt wurde (s. **Abb. 5.35**).

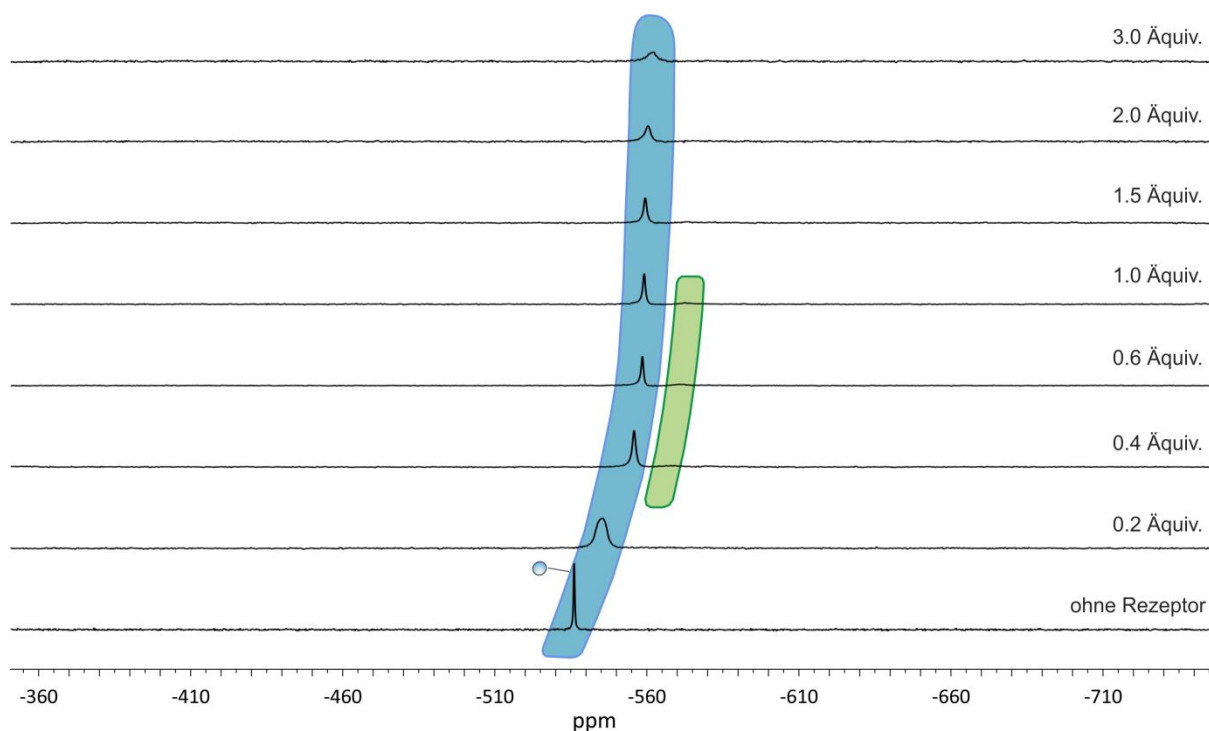


Abb. 5.35: ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des monotypen Rezeptors **95** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat (131 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 1:9 + 10\%$ DMSO- d_6 , 298 K). $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1.25\text{ mM}$, $[\mathbf{95}] = 0.00$ bis 3.75 mM (0.0 bis 3.0 Äquiv.). Die Signallage des vorherrschenden Monovanadats ist blau hinterlegt. Grün hinterlegt ist das breite, weiter Richtung Hochfeld verschobene Signal, welches sich bei Rezeptormengen von 0.4 bis 1.0 Äquiv. bildet.

Betrachtet man anschließend das Signal für Monovanadat, so lässt sich ein ähnliches Verhalten wie in der Titrationsreihe ohne zusätzliches DMSO- d_6 feststellen. Es kommt zu einem signifikanten Hochfeldshift und einer simultanen Signalverbreiterung, sowie Intensitätsverlust. Auffallend ist eine prägnante Signalverbreiterung des Monovanadatsignals bei einer zugegebenen Rezeptormenge von 0.2 Äquiv. Wird der Rezeptoranteil weiter erhöht, tritt – ebenfalls noch bei unterstöchiometrischen Mengen – ein neues Signal auf, welches in Bezug auf das Monovanadatsignal knapp 3 ppm hochfeldverschoben ist. Dieses Signal unterliegt dem zuvor beschriebenen und auf die pH-Wertänderung zurückzuführenden Hochfeldshift und verschwindet ab einer zugegebenen Menge von einem Äquiv. Rezeptor **95** wieder vollständig. Aussagen über dieses Vanadat lassen sich nicht treffen. ESI-massenspektrometrische Untersuchungen der entsprechenden Proben lieferten keinerlei Anhaltspunkte über die enthaltenen Spezies.

Zusammenfassend lässt sich zu den Titrationsexperimenten mit dem zinkhaltigen, monotopen Liganden **95** zu Vanadatlösungen schlussfolgern, dass der Rezeptor einen großen Einfluss auf die vorhandenen Vanadatspezies ausübt. Vermutlich kommt es zur Koordinierung der Oxoanionen durch den Rezeptor, die Festphasenbildung und der damit einhergehende Signalverlust im ^{51}V -NMR ist allerdings für die Analytik problematisch. Dennoch sollte anschließend der ditope, photoschaltbare Triazol-dpa-Rezeptor **91** hergestellt und auf das Koordinierungsverhalten in Bezug auf Oxoanionen untersucht werden.

5.7.4.3 Synthese des diazocinbasierten Triazol-dpa-Rezeptors **91**

Aus den Ergebnissen der Vorversuche zum Koordinierungsverhalten von Zink-Triazol-dpa-Einheiten (vgl. **Abschnitt 5.7.4.1**) ließ sich ableiten, dass Wechselwirkungen mit Vanadaten vermutlich erfolgen, allerdings mit geringer Selektivität in Bezug auf die Spezies. Im Anschluss sollte der zweikernige, diazocinbasierte Rezeptor **91** synthetisiert und auf Koordinierungsverhalten in Hinblick auf Vanadate und den Einfluss darauf durch die Photoschaltung untersucht werden. Die Synthesestrategie basiert auf der CuAAC-Reaktion zwischen dem bereits erfolgreich dargestellten *meta*-Aziddiazocin **2** (vgl. **Abschnitt 3**), sowie der ebenfalls bereits synthetisierten Alkinkomponente **94** (s. Abb. 5.). Unter Verwendung analoger Synthesebedingungen wie zuvor (vgl. **Abschnitte 3.7** und **5.7.4.1**) konnte das zweifach dpa-Triazol-funktionalisierte Diazocin **98** in einer Ausbeute von 69 % erhalten werden. Wie bereits zuvor musste zum Extrahieren des Produktes der wässrigen Phase basische EDTA-Lösung zugesetzt werden, um noch enthaltene Kupferionen zu entfernen, die ansonsten vom Produkt **98** komplexiert würden. Neben dem gewünschten, doppeltsubstituierten Produkt **98** konnte, analog zu den Ergebnissen in einem vorherigen Projekt (vgl. **Abschnitt 3**), ebenfalls die Bildung des lediglich einfach reagierte Produktes **99** in einer Ausbeute von etwa 10 % nachgewiesen werden. Durch Umsetzung des dpa-Liganden **98** analog zu den zuvor genutzten Bedingungen (vgl. **Abschnitt 5.7.4.1**) mit Zinknitrat konnte der zinkhaltige Rezeptor **91** erhalten werden.

5.7.4.4 Untersuchungen zum Koordinationsverhalten des diazocinbasierten Triazol-dpa-Rezeptors **91**

Zur Evaluierung des Koordinationsverhaltens des Rezeptors **91** wurde, wie im Falle des monotopen Rezeptors **95**, eine Titrationsreihe von Proben per ^{51}V -NMR-Spektroskopie

vermessen (s. **Abb. 5.36**). Die Titrationsreihe wurde in einem D₂O/H₂O-Gemisch unter Verwendung des HEPES/NaOH-Puffergemisches vorbereitet.

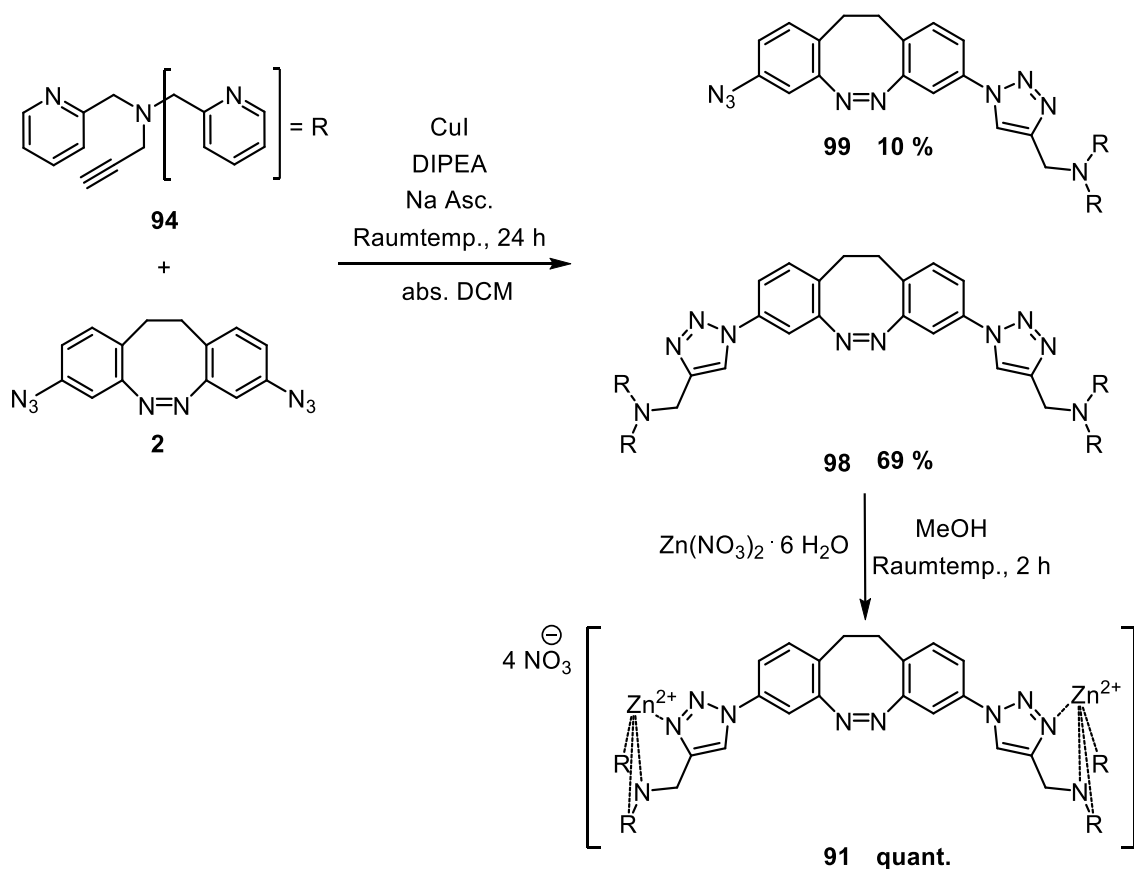


Abb. 5.36: Der Ligand **98** wurde über eine CuAAC-Reaktion ausgehend vom Diazocin **2** und dem Alkin **94** dargestellt, wobei ebenfalls das einfachsubstituierte Diazocin **99** isoliert werden konnte. Die Einlagerung von Zinkionen zum finalen Rezeptor **91** erfolgte durch Zugabe von Zinknitrat-Hexahydrat bei Raumtemperatur.

Vor Zugabe des Liganden **91** zeigt sich die gewohnte Speziesverteilung aus Mono-, Di- und Tetravanadat. Bereits die Zugabe unterstöchiometrischer Mengen an Verbindung **91** in der thermodynamisch stabilen *Z*-Form führt zur raschen Abnahme der Vanadatsignale, sodass bereits nach der Zugabe von 0.4 Äquiv. lediglich das deutlich verbreiterte und leicht in Richtung Hochfeld verschobene Signal des Monovanadats erkennbar ist. Weitere Rezeptorzugabe führt ab 1.5 Äquiv. zu einer kompletten Abnahme des Monovanadatsignals, während das Auftreten mehrerer sehr breiter, einander überlappender Signale im Bereich von -548 bis -660 ppm beobachtet werden kann. Dies könnte auf ein verhältnismäßig langsames Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen und verschieden koordinierten Vanadatspezies hindeuten, wodurch gemittelte Austauschsignale detektiert werden. Bei den Proben mit höheren Rezeptoranteilen kommt es zusätzlich nach einigen Tagen zur Bildung einer Festphase, was auf das Entstehen von oligo- oder polymeren Rezeptor-Vanadat-Komplexen hindeuten könnte. Anhand der ⁵¹V-NMR-Spektren lässt sich also auch bei Verwendung des diazocinbasierten Rezeptors **91** keine Aussage über die entstehenden Rezeptor-Vanadat-Spezies treffen. Ganz offensichtlich kommt es durch den Rezeptor in der *Z*-Form zu einer unselektiven Koordinierung der vorhandenen Vandatspezies. Von einer Schaltung des Rezeptors **91** in die metastabile *E*-Form im Rahmen der Vanadat-Titrationsreihe wurde abgesehen, da das PSS mit knapp 11 % in dem für die Titration verwendete Lösungsmittelgemisch kaum ausreichend ist, um einen merklichen Einfluss auf die Verteilung der Vanadatspezies zu erzielen (s. **Abb. 5.37**). Die geringe

Konversionsrate des Rezeptors lässt sich vermutlich auf die generellen Löslichkeitsunterschiede zwischen den Konfigurationsisomeren zurückführen. Ein ähnliches Verhalten wurde für Azobenzole beobachtet, bei denen die *Z*-Form aufgrund eines höheren Dipolmoments im Vergleich zur *E*-Form in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert wird.^[166] Im Falle von Diazocinen wird ebenfalls eine Stabilisierung des *Z*-Isomers durch die Wassermoleküle angenommen, also eine Schaltung zum *E*-Isomer erschwert, woraus geringe PSS-Werte resultieren.^[167]

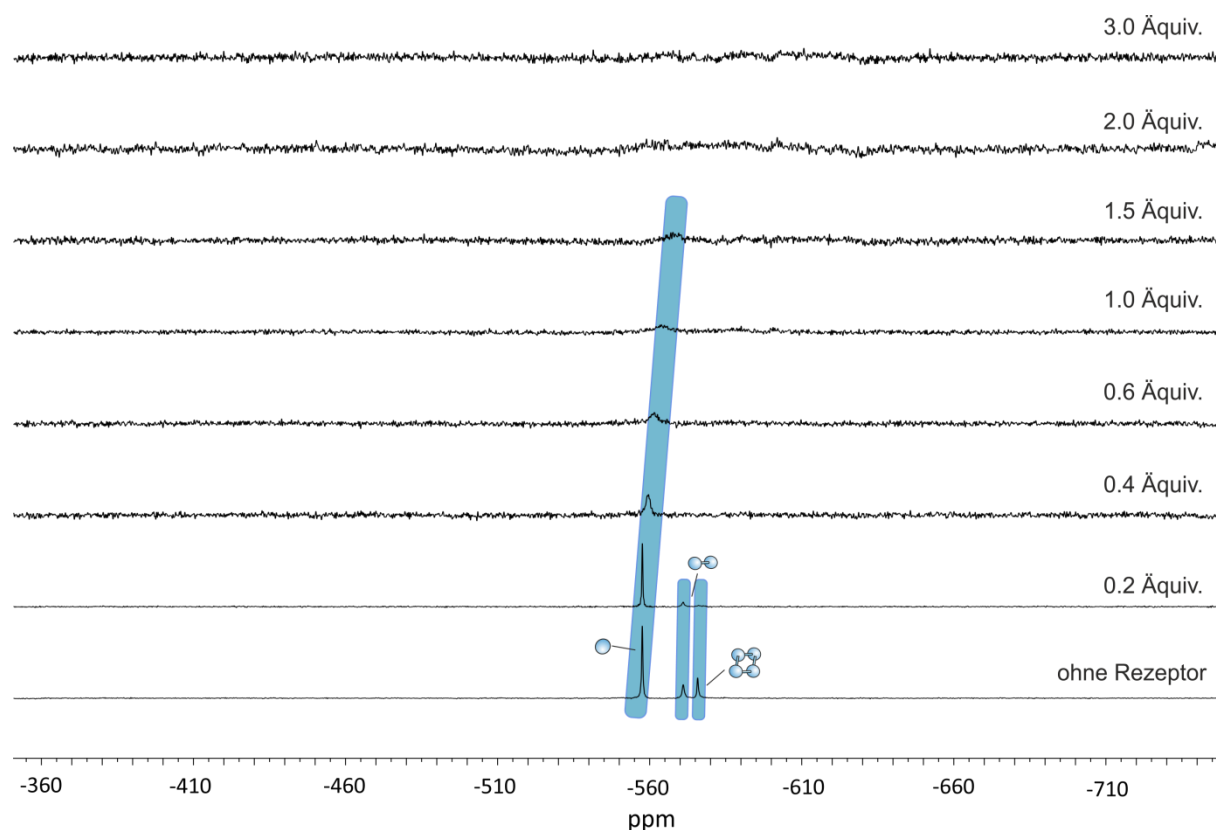


Abb. 5.37: ⁵¹V-NMR-Spektren der Zugabe des diazocinbasierten Rezeptors **91** zu einer wässrigen Lösung bestehend aus Natriumorthovanadat und HEPES-Puffersystem (131 MHz, D₂O/H₂O = 1:9, pH = 7.5, 298 K). [Na₃VO₄] = 1.25 mM, [**91**] = 0.00 bis 3.75 mM (0.00 bis 3 Äquiv.), [HEPES] = 83.0 mM. Die Signallagen der drei vorherrschenden Vanadatspezies Mono-, Di- und Tetranavanadat sind blau hinterlegt.

Aus den Ergebnissen der ⁵¹V-NMR-Titration des diazocinbasierten Rezeptors **91** zu einer Natriumvanadatlösung (s. **Abb. 5.37**) lässt sich zweierlei schlussfolgern. Einerseits kommt es zu signifikanten Wechselwirkungen zwischen dem Rezeptor **91** und den vorherrschenden Vanadatspezies, allerdings ist eine starke Abnahme der Vanadiumtotalkonzentration in Lösung zu beobachten. Die gebildeten Koordinationsprodukte zwischen dem Rezeptor **Z-91** und den in Lösung befindlichen Vanadaten sind in Wasser nicht ausreichend löslich, da es zu Ladungskompensation und damit einhergehendem Verlust der Polarität kommt. Ferner ist auch die Bildung von Koordinationsoligomeren und -polymeren wahrscheinlich. Andererseits ist die schlechte Konversionsrate von **Z-91** zu **E-91** in Wasser ein großer Nachteil für das Ziel, die Vanadatspeziesverteilung durch Photoschaltung zu beeinflussen (s. **Abb. 5.38**). Folglich erscheint ein Wechsel des Lösungsmittelgemisches sinnvoll, mit dem Ziel, einerseits die Löslichkeit der entstehenden Rezeptor-Vanadatkomplexe zu erhöhen und andererseits die Photoschaltung des Rezeptors **91** zu verbessern. Um ⁵¹V-NMR-Titrationen in polaren, organischen Lösungsmitteln durchzuführen, nutzten LEBEN und KRUSE Tetrabutylammoniumorthovanadat (TBA-Vanadat), welches beispielsweise in Acetonitril

vollständig löslich ist.^[125c, 125d, 168] KRUSE konnte anhand einer Mischungsreihe zeigen, dass sich die Signallage der Vandatspezies im ^{51}V -NMR gemessen in reinem Acetonitril- d_3 stark von der in reinem D_2O unterscheidet.^[125c] Darüber hinaus werden zusätzliche Signale beobachtet, die anhand von Literaturvergleichen teilweise in wässrigem Medium nicht zu beobachtenden zyklischen Vanadatspezies sowie einem Vanadat-Tetrabutylammonium-Ionenpaar zugeordnet werden können.^[125c, 155, 169] Ferner zeigte sich aber, dass sich bis zu einem Lösungsmittelverhältnis von D_2O / Acetonitril- d_3 von etwa 1:3 die chemische Verschiebung der Signale für Mono-, Di- und zyklischem Tetravanadat nur marginal ändert, das Tetravanadat aber die vorherrschende Spezies wird, während Mono- und Divanadat etwa zu gleichen Teilen vorliegen.^[125c]

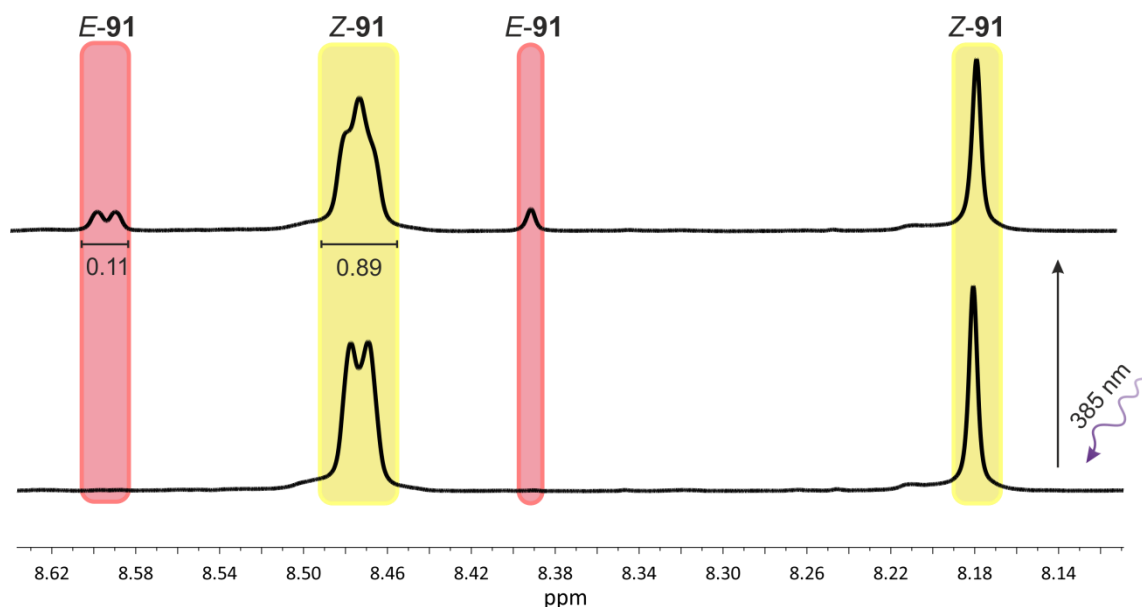


Abb. 5.38: Ausschnitt der ^1H -NMR-Messungen (600 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O} = 9:1$, $[\mathbf{91}] = 0.5$ mM, 298 K) zur Bestimmung des PSS für Rezeptor **91**. Unten dargestellt ist die Messung für die thermodynamisch stabile Form **Z-91**. Nach Belichtung mit 385 nm für 2 min wurde das obige Spektrum erhalten, in dem mit einem Anteil von 11 % die korrespondierenden Signale für **E-91** erkennbar sind. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von etwa 8.60 ppm sowie 8.47 ppm lassen sich den Py-6-Protonen und die bei 8.39 und 8.18 ppm den Trz-5-Protonen zuordnen. Eine Verlängerung der Belichtungsdauer führte zu keiner nennenswerten Änderung des PSS-Verhältnisses.

Anschließend sollte überprüft werden, ob sich das PSS des Rezeptors **91** in dem Lösungsmittelgemisch aus D_2O / Acetonitril- d_3 im Verhältnis 1:3 erhöht. Mit einem Wert von 77 % an Spezies **E-91** (s. **Abb. 5.39**), konnte eine deutliche Verbesserung gegenüber der Schaltbarkeit in reinem Wasser (s. **Abb. 5.**) festgestellt werden.

Anschließend wurde das Koordinationsverhalten des diazocinbasierten Rezeptors **91** in Bezug auf TBA-Vanadat mittels einer Titrationsreihe in einem Lösungsmittelgemisch aus D_2O / Acetonitril- d_3 (1:3) per ^{51}V -NMR-Spektroskopie untersucht (s. **Abb. 5.39**). Analog zu den vorhergehenden Titrationsreihen, lässt sich auch in diesem Fall ein großer Einfluss des Liganden auf die enthaltenen Vanadatspezies feststellen. Der Anteil gelösten Mono-, Di- und Tetravanadats nimmt sukzessive ab, was sich an der Verringerung der Signalintensität erkennen lässt. Bereits bei Zugabe von 0.2 Äquiv. an Rezeptor entsteht ein neues, verhältnismäßig scharfes Signal bei etwa -581 ppm. Ab einem Rezeptoranteil von 0.6 Äquiv. verschwindet dieses Signal wieder, während im Tieffeldbereich um etwa -510 ppm breite Signale erkennbar werden. Nach Zugabe von einem Äquiv. Rezeptor sind NMR-spektroskopisch keinerlei Vanadatspezies mehr detektierbar. Eine weitere Zugabe des Rezeptors **91** führt anschließend zur Bildung mehrerer sehr breiter Signale im

Hochfeldbereich zwischen etwa -600 und -650 ppm. Anhand dieser spektroskopischen Daten lässt sich keine Aussage über die Art der neu entstehenden Vanadiumspezies treffen.

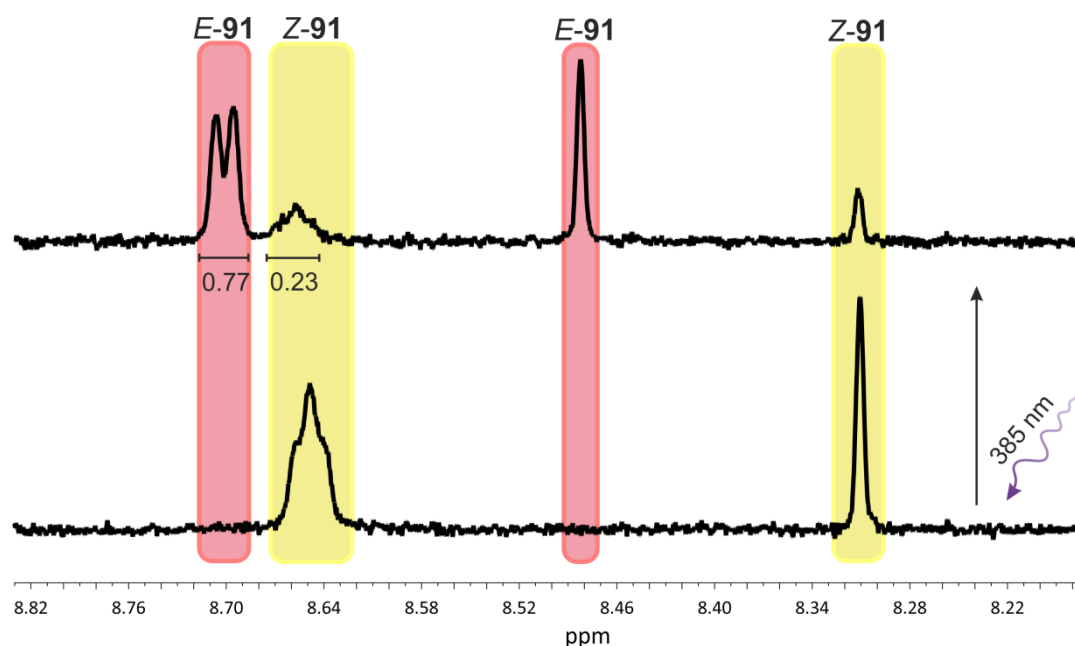


Abb. 5.4: Ausschnitt der ^1H -NMR-Messungen (600 MHz, $\text{D}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$ / $\text{MeCN-d}_3 = 1:3$, $[\mathbf{91}] = 0.5$ mM, 298 K) zur Bestimmung des PSS für Rezeptor **91**. Unten dargestellt ist die Messung für die thermodynamisch stabile Form **Z-91**. Nach Belichtung mit 385 nm für 2 min wurde das obige Spektrum erhalten, in dem mit einem Anteil von 77 % die korrespondierenden Signale für **E-91** erkennbar sind. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von etwa 8.70 ppm sowie 8.65 ppm lassen sich den Py-6-Protonen und die bei 8.48 und 8.31 ppm den Trz-5-Protonen zuordnen.

Der vollständige Signalverlust nach Zugabe eines Äquiv. an Rezeptor **91**, sowie eine leichte Trübung der Proben ab 0.6 Äquiv., lässt auf die Bildung schwerlöslicher Koordinationsoligomere und –polymere aus Rezeptor und Vanadat schließen. ESI-massenspektrometrische Untersuchungen einiger der Titrationsproben gaben keine weiteren Hinweise auf die Art und Zusammensetzung der enthaltenen Rezeptor-Vanadat-Spezies. Somit ist eine definiertere Aussage über den Einfluss des Rezeptors **91** auf die Vandatspezies nicht möglich.

Im Anschluss wurden die Proben mit 0.2, 0.6, 1.5 und 3.0 Äquiv. an Rezeptor **91** belichtet und erneut ^{51}V -NMR-Spektren aufgenommen. Auch in diesem Fall wurde ein vollständiger Signalverlust beobachtet (s. **Abb. 5.40**). Die Photoschaltung des Rezeptors konnte sowohl optisch durch Rotfärbung der Lösung, als auch ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dabei wurde der PSS-Wert von näherungsweise 77 % bestätigt. Auffällig ist, dass bereits unterstöchiometrische Mengen des Rezeptors **91** bezogen auf den Vanadatanteil, ausreichend sind, damit es zum vollständigen Verlust der Vanadatsignale kommt. Denkbar wäre daher auch, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht mehrerer miteinander im Austausch stehender Koordinationsspezies einstellt, die sich nahe ihres Koaleszenzpunktes befinden. In diesem Fall könnte es zu einer extremen Verbreiterung der Signale kommen, sodass diese im NMR-Spektrum nicht mehr erkennbar sind. Auf Grundlage dieser Experimente lassen sich keine Rückschlüsse hinsichtlich der Art und Stöchiometrie der entstehenden Rezeptor-Vanadat-Spezies ziehen.

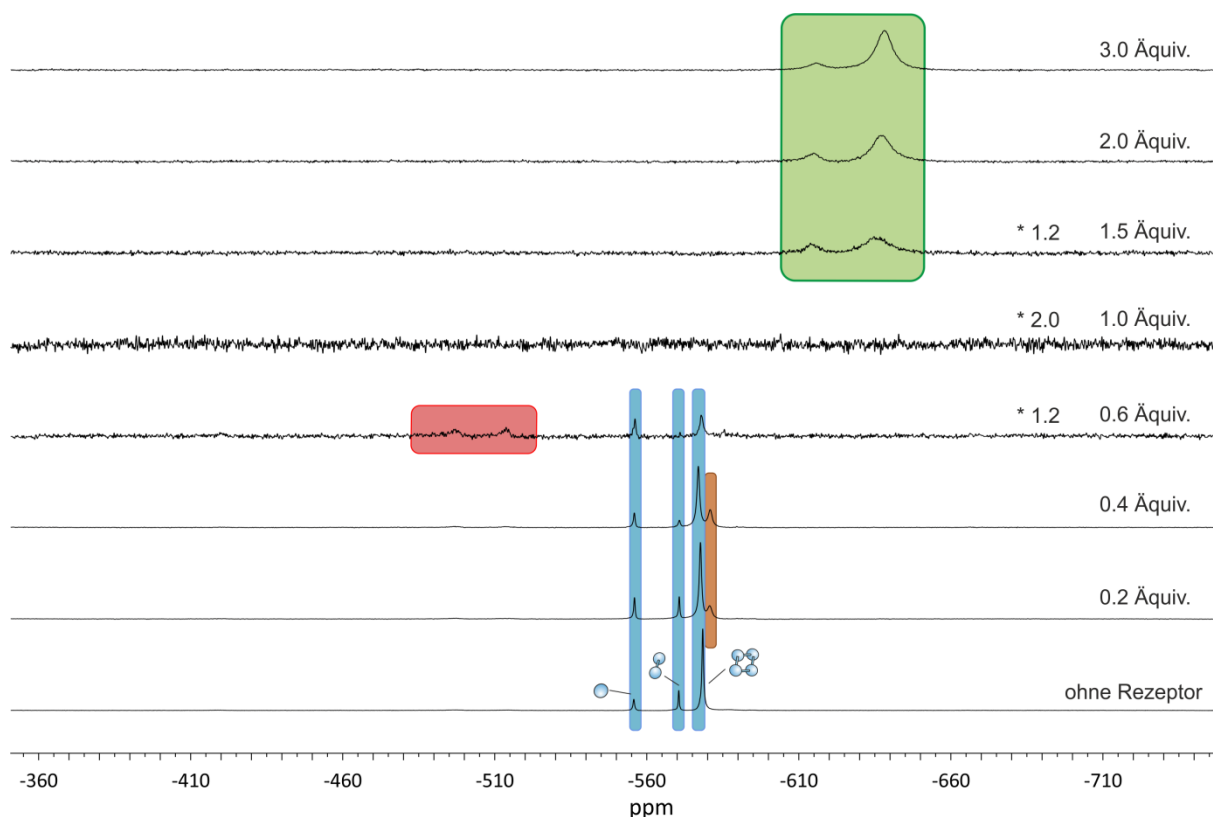


Abb. 5.5: ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des diazocinbasierten Rezeptors **91** zu einer Lösung aus TBA-Vanadat (131 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{Acetonitril-}d_3 = 1:3$, 298 K). $[(\text{NBu}_4)_3\text{VO}_4] = 1.25 \text{ mM}$, $[\mathbf{91}] = 0.00$ bis 3.75 mM (0.00 bis 3 Äquiv.). Die Signallagen der drei vorherrschenden Vanadatspezies Mono-, Di- und Tetravanadat sind blau hinterlegt. Der Bereich der bei einem Überschuss an Ligand neu hinzukommenden, sehr breiten Signale ist grün hinterlegt. Weitere, neu entstehende Signale sind in braun und rot markiert.

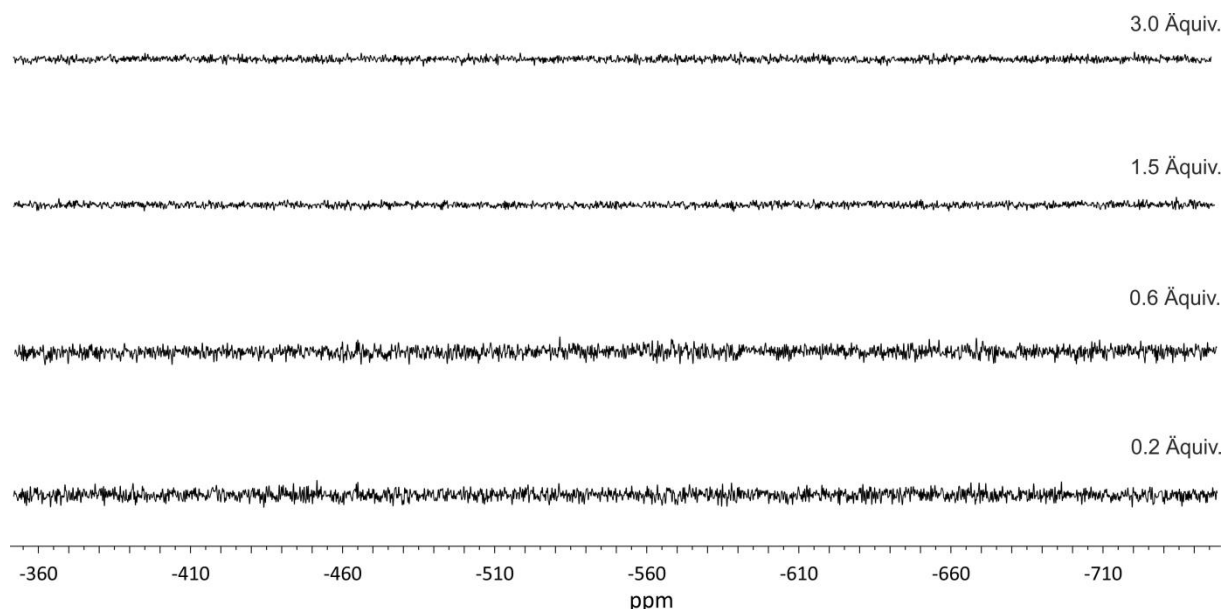


Abb. 5.6: ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des diazocinbasierten Rezeptors **91** zu einer Lösung aus TBA-Vanadat (131 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{Acetonitril-}d_3 = 1:3$, 298 K). $[(\text{NBu}_4)_3\text{VO}_4] = 1.25 \text{ mM}$, $[\mathbf{91}] = 0.25$ bis 3.75 mM (0.2 bis 3 Äquiv.) nach Belichtung mit 385 nm für 2 min. Der vollständige Signalverlust ist vermutlich auf unlösliche Rezeptor-Vanadat-Komplexe, oder ein dynamisches Gleichgewicht mehrerer Spezies nahe des Koaleszenzpunktes, zurückzuführen.

5.8 Fazit zur Synthese von photoschaltbaren Oxoanionenrezeptoren

Im Rahmen dieses Projektes wurden die ursprünglichen Liganden für die lichtgetriebene Oxoanionenkondensation verworfen, da diese synthetisch nicht zugänglich waren. Ein neues Ligandendesign basierend auf der zuvor entwickelten CuAAC-Reaktion am Diazocin (vgl. **Abschnitt 3**) vereinfachte die Synthese und unterstrich abermals das Potential der Triazol-Click-Reaktion am Diazocin, auch in Bezug auf den Erhalt der photochemischen Eigenschaften trotz Substitution des Diazocins.

Der zinkhaltige dpa-Triazol-Rezeptor **91** zeigte allerdings ein komplexes Koordinationsverhalten in Bezug auf Vanadate, das im Rahmen dieses Projektes nicht aufgeklärt werden konnte.

6. Entwicklung und Synthese neuartiger Diazocine mit erweiterten π -Elektronensystemen

Das Ziel dieses Projektes war die Entwicklung und synthetische Umsetzung einer möglichst universellen Methode, Diazocine mit vergrößerten π -Elektronensystemen darzustellen. Auf diesem Wege sollte ein bathochromer Shift der Schaltwellenlänge, eine Reduzierung der Rotationsfreiheitsgrade, sowie eine verbesserte, beziehungsweise vergrößerte Kraftübertragung erzielt werden.

6.1 Konzeption

Ein häufig angestrebtes Ziel bei der Entwicklung von Photoschaltern ist es, eine möglichst langwellige Strahlung für die Anregung in das metastabile Isomer zu erzielen.^[17d, 21b, 45, 170] Strahlung im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und vor allem im Infrarotbereich ist einerseits deutlich schonender für das umgebende Material oder Gewebe, besitzt andererseits in biologischen Systemen aber auch eine größere Eindringtiefe. Dieses sogenannte biooptische Fenster ist der Bereich elektromagnetischer Strahlung, bei dem vor allem oxygeniertes und desoxygeniertes Blut die geringste Abschwächung hervorrufen.^[171] Photoschalter, die im Spektralbereich ab etwa 650 nm angeregt werden können, sind somit vor allem für biologische Anwendungen von großem Interesse.^[172]

Verglichen mit den meisten anderen Photoschaltern und vor allem auch im Vergleich zum Azobenzol weist das Diazocin bereits eine deutlich bathochrom verschobene Anregungswellenlänge auf.^[45] Kürzlich konnte gezeigt werden, dass Heterodiazocine, bei denen ein Kohlenstoffatom der Ethylenbrücke durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff substituiert ist, bathochrom im Vergleich zum Diazocinstammsystem verschobene Schaltwellenlängen aufweisen.^[48-49, 167] Als problematisch stellt sich bei diesem Konzept bisher allerdings noch die weitere Substitution der Photoschalter heraus, vor allem in Hinblick auf symmetrische Funktionalisierungen mit dem Ziel diese in Materialien oder Systeme einzubauen.

Spezielle Konzepte, eine bathochrom geshiftete Schaltwellenlänge zu erreichen, zu denen beispielsweise die Verwendung von Photoredoxreaktionen oder Nanopartikeln, die nach Absorption der längerwelligen Strahlung den eigentlichen Photoschalter anregen, gehören, sind aufgrund der Komplexität für konkrete Anwendungen meist ungeeignet.^[173] Das am häufigsten genutzte Konzept hingegen beruht auf einer Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO).^[17a] Erreichen lässt sich dies beispielsweise durch Einbau elektronenschiebender oder elektronenziehender oder einer Kombination aus beiden Arten von Substituenten („Push-Pull“-Systemen) am konjugierten Elektronensystem des Photoschalters.^[17a, 17e] Im Falle von Azobenzolen wurde diese Strategie bereits in einer Vielzahl von Beispielen umgesetzt, wobei die Substitution zumeist in der *ortho*- oder der *para*-Position zur Azogruppe erfolgt.^[174] Als Problematisch erwies sich dabei häufig das ausgeprägte Überlappen der $n\text{-}\pi^*$ - mit der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande und der gleichzeitigen Verringerung der thermischen Stabilität des metastabilen Isomers.^[175] Eine weitere, gebräuchliche Strategie für das Design langwellig anregbarer Photoschalter ist es, das System konjugierter π -Elektronen zu vergrößern, wodurch sich ebenfalls eine Verringerung der relativen Energieniveaus der HOMO- und LUMO-Molekülorbitale ergeben sollte.^[17a] Diese Vorgehensweise wurde bereits in diversen Beispielen erfolgreich, vor allem in Diarylethenen, umgesetzt. Allerdings geht der signifikante Rotshift der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande mit einem lediglich

geringfügigen bathochromen Shift der $n\text{-}\pi^*$ -Bande einher, was zu ausgeprägtem Überlappen der Banden, Reduktion der Halbwertszeiten und somit Verringerung der praktisch erreichbaren PSS-Werte führt.^[176] Vor allem in Diazocinen, bei denen, anders als beispielsweise beim Azobenzol, sowohl die *Z-E*-, als auch die *E-Z*-Isomerisierung über eine Anregung des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs induziert wird, führt der ausgeprägte bathochrome Shift der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande zu einer Verschlechterung der photochemischen Eigenschaften. Der erwartete Rotshift der $n\text{-}\pi^*$ -Bande ist zumeist deutlich schwächer ausgeprägt und kann die Verschiebung der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande nicht ausgleichen.^[177]

Das Konzept der ausgedehnten π -Elektronensysteme konnte bisher noch nicht auf Diazocine übertragen werden. In einer Masterarbeit wurde versucht, das Naphthyldiazocin **100** über den etablierten Diazocinsyntheseweg der oxidativen Dimerisierung des entsprechenden *ortho*-Nitrotoluolderivats **101** und anschließender oxidativer oder reduktiver Azokondensation darzustellen (s. **Abb. 6.1**).^[178] Dies war synthetisch jedoch nicht möglich, vermutlich aufgrund der Delokalisierung und damit einhergehenden Stabilisierung der während der Dimerisierung gebildeten Radikale, beziehungsweise Anionen.

Im Rahmen dieses Projektes wurde daher ein grundlegend anderer Ansatz verfolgt um Diazocine mit ausgedehnten π -Elektronensystemen darzustellen. Basierend auf den Arbeiten von TAMEJIRO *et al.*, die *ortho*-dialholgenierte Aromaten palladiumkatalysiert mit 9-Stannafluorenen zu polycyclisch aromatischen Systemen umsetzten, wurde versucht, eines der in einem vorhergehenden Projekt (vgl. **Abschnitt 5.6.1**) dargestellten tetrahalogenierten Diazocine analog zu anellieren (s. **Abb. 6.1**).^[179] Ein großer Vorteil dieser Synthesestrategie ist das konvergente Vorgehen, da die Diazocinkomponente und die Fluorenkomponente mit möglichen funktionellen Gruppen getrennt voneinander dargestellt werden und erst im letzten Syntheseschritt kombiniert werden. Auf diese Weise lassen sich Inkompatibilitäten, die sich häufig mit funktionellen Gruppen gegenüber den Bedingungen der Diazocinsynthese ergeben, umgehen. Darüber hinaus lässt sich auf diesem Wege ein deutlich größeres System delokalisierten π -Elektronen (36 im Diazocin **102** statt 20 im Diazocin **100**) erzielen, was ebenfalls in einem größeren bathochromen Shift der Schaltwellenlänge resultieren sollte. Die im Rahmen dieses Projektes genutzten sowohl substituierten, als auch unsubstituierten 9-Stannafluorene wurden von SCHULTZKE dargestellt.^[180]

6.2 Synthese der Triphenylendiazocine

Für das tetrachlorierte Diazocin **58** wurde in Bezug auf die Stille-Kupplung eine zu geringe Aktivierung und für das bromierte Analogon **57** Löslichkeitsprobleme, wie sie im Rahmen vorheriger Umsetzungsversuche (vgl. **Abschnitt 5.6.2**) beobachtet wurden, erwartet. Daher wurde zunächst versucht, das tetraiodierte Diazocin **56** unter adaptierten Bedingungen in THF bei 60 °C unter Anwesenheit von 10 mol-% Bis-(tri-*tert*-butylphosphin)-palladium ($\text{Pd}(\text{t-Bu}_3\text{P})_2$) mit dem 9-Stannafluoren **103** in einer pro Diazocinseite doppelten STILLE-Kupplung umzusetzen (s. **Abb. 6.2**).^[179, 181] Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte allerdings kein Produkt **102** isoliert werden, es wurden lediglich die Edukte **56** und **103** zurückgewonnen.

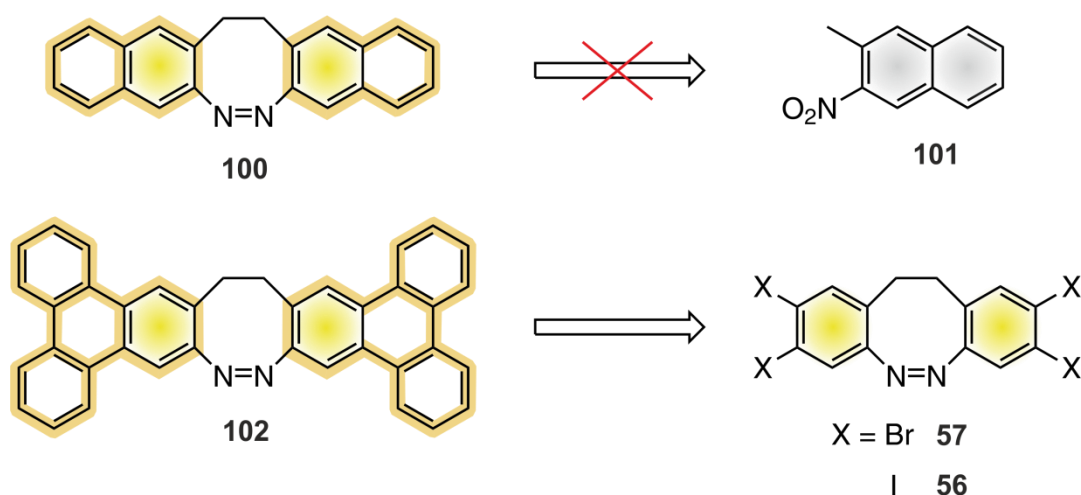


Abb. 6.1: Synthesekonzepte für die Darstellung von Diazocinen mit erweiterten π -Elektronensystemen. Das Naphthylidiazocin **100** konnte im Rahmen einer Masterarbeit über den „klassischen“ Weg der Diazocinsynthese nicht dargestellt werden.^[178] Bei diesem Projekt wurde daher eine alternative Syntheseroute ausgehend von einem Tetrahalogenierten Diazocin über palladiumkatalysierte STILLE-Kupplung zum mehrfach anellierten Diazocin **102** getestet.

Daher wurde anschließend das tetrabromierte Diazocin **57** versucht unter analogen Bedingungen umzusetzen, wobei sich herausstellte, dass dieses entgegen der Erwartung in THF löslich ist. Bereits nach wenigen Stunden Reaktionszeit war eine Niederschlagsbildung in der Reaktionslösung feststellbar. Nach 22 h wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig Ethylacetat gewaschen, unter vermindertem Druck getrocknet und NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch als Diazocin **102** identifiziert.

Für weitere Anwendungen ist besonders der Einbau solcher Diazocine in Materialien oder Systeme von Interesse. Weitgehend universelle Funktionalisierungspunkte bieten Alkoholgruppen, die anschließend beispielsweise verethert oder verestert werden können. Um eine möglichst symmetrische Kraftübertragung vom Diazocin auf die molekulare Umgebung zu erreichen, ist es sinnvoll pro Seite des Diazocins zwei Funktionalisierungspositionen zu wählen.

Als Test konnte unter ähnlichen Reaktionsbedingungen bei Einsatz des Stannans **104** das entsprechend vierfach methoxysubstituierte Diazocin **105** nach Beendigung der Reaktion ebenfalls als Niederschlag aus der Reaktionslösung abfiltriert und nach analoger Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 23 % erhalten werden. Da die Entschützung der Methoxyethergruppen zu den entsprechenden Alkoholen harsche Reaktionsbedingungen erfordern würden, die voraussichtlich nicht mit dem Diazocin kompatibel sind, wurde unter analogen Bedingungen wie zuvor versucht das entsprechend *tert*-Butyl-dimethylsilylether-substituierte Stannan **106** zum Diazocin **107** umzusetzen. Durch die sterisch anspruchsvollen Silylgruppen ist eine bessere Löslichkeit des Produktes **107** erwartbar. Da nach Beendigung der Reaktionszeit auch keine Festphasenbildung erkennbar war, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Allerdings konnten anschließend lediglich die Edukte **106** und **57** isoliert werden, es wurden keinerlei Hinweise auf eine Bildung des Produktes **107** gefunden.

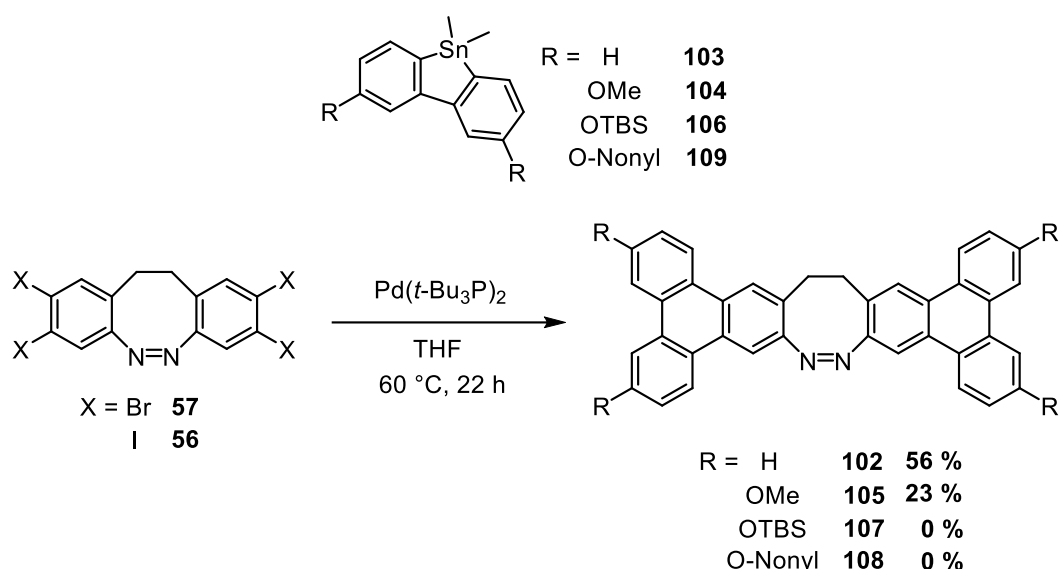


Abb. 6.2: Die Anellierungsreaktion zum Diazocin **102** wurde ausgehend von den halogenierten Diazocinen **57** und **56** durch Umsetzung mit dem Stannafluoren **103** palladiumkatalysiert in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt. Mit dem Edukt **56** konnte keine Umsetzung beobachtet werden, bei Einsatz des Diazocins **57** konnte das Produkt **102** in einer Ausbeute von 56 % isoliert werden. Für das Edukt **104** wurde eine Ausbeute von 23 % an Diazocin **105** isoliert, Die Diazocine **107** und **108** konnten im Rahmen dieses Projektes nicht dargestellt werden.

Auch bei dem Versuch, das Nonylether-substituierte Diazocin **108** ausgehend von dem entsprechenden Stannan **109** zu synthetisieren, wurde keine Umsetzung beobachtet. Für die Synthese der Diazocine **107** und **108** sind vermutlich längere Reaktionszeiten, höhere Reaktionstemperaturen, oder aber eine Erhöhung der Äquiv. an Katalysator erforderlich. Durch Lösen in siedendem DMSO und langsamen Abkühlen über einen Zeitraum von 3 Wochen konnten Kristalle des Diazocins **102** erhalten werden, die von NÄTHER per Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurden.^[182] Die Kristallstruktur zeigt, dass es zwischen den Triphenyleneinheiten zu ausgeprägtem, intermolekularem π - π -Stacking kommt (s. **Abb. 6.3**). Die einzelnen Moleküle sind dabei ohne Versatz exakt übereinander angeordnet, sodass sich eine Art „Strang“ bildet. Die einzelnen „Stränge“ sind dabei um 180° gedreht zueinander angeordnet. Um die einzelnen Moleküle in Lösung zu bringen, müssen also die energetisch günstigen, hydrophoben π - π Wechselwirkungen überwunden werden. Dies erklärt die schlechte Löslichkeit der Verbindung **102**.

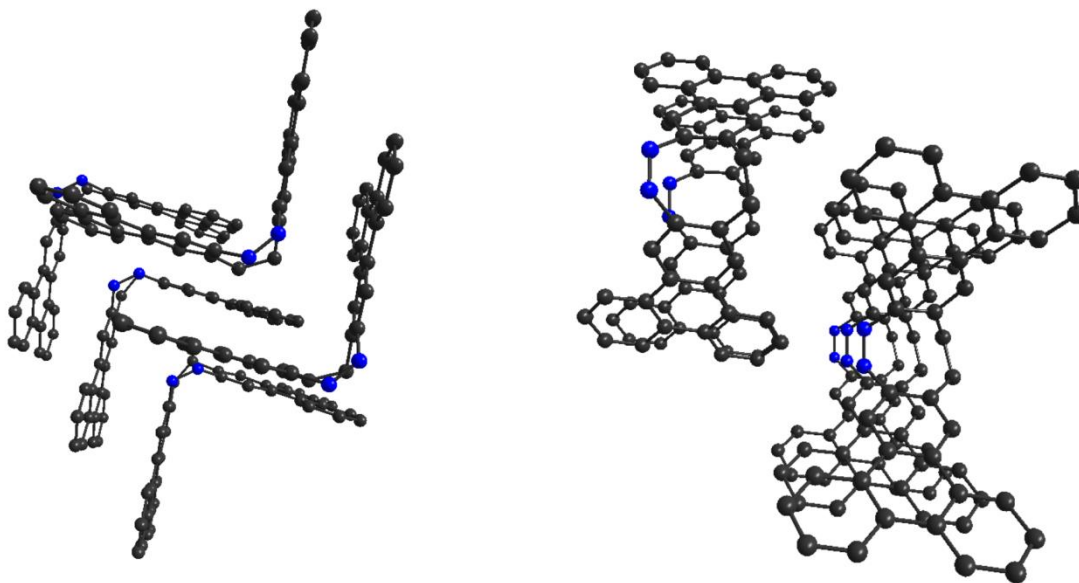


Abb. 6.3: Die auf Basis der Kristallstrukturanalyse erstellte Molekölpackung des Triphenylendiazocins **102** zeigt die einzelnen „Stränge“ übereinander gestapelter Moleküle. Die „Stränge“ sind zueinander antiparallel ausgerichtet.

Abschließend wurden die photochemischen Eigenschaften des Diazocins **102** charakterisiert. Problematisch war dabei, dass die Verbindung in allen gängigen Lösungsmitteln ausgesprochen schlecht löslich ist. Nach Lösen in heißem DMSO- d_6 wurde ^1H -NMR spektroskopisch ein PSS von maximal 38 % akkumulierbarem Anteil an *E*-Diazocin **102** bestimmt. Dieser vergleichsweise geringe Wert ist möglicherweise auf die intermolekularen π - π -Wechselwirkungen zurückzuführen, die einen effizienten Schaltprozess verhindern. Darüber hinaus liegt bei diesem Photoschalter ein ausgeprägtes Überlappen der Absorptionsbanden vor, was sich anhand des UV/vis-Spektrums beider Isomere (s. **Abb. 6.4**) erkennen lässt.

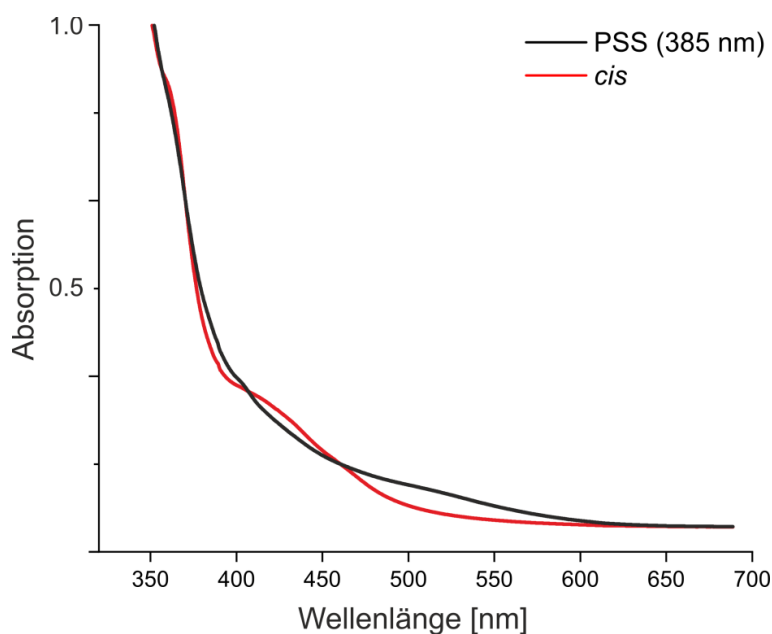


Abb. 6.4: Das UV/vis-Spektrum des Z-Triphenylendiazocins **102** (DMSO, 25 °C, 0.3 mM) sowie des bei Belichtung mit 385 nm akkumulierbaren photostationären Zustands (PSS) zeigt die intensiv überlappenden Absorptionsbanden.

Auffällig ist dabei die stark bathochrom geshiftete π - π^* -Bande, die bis etwa 370 nm reicht und daher mit der n - π^* -Bande von **Z-102** überlappt, die ein Maximum von $\lambda = 412$ nm aufweist. Diese wiederum überlappt mit der n - π^* -Bande des *E*-Isomers, deren geschätztes Maximum bei etwa $\lambda = 520$ nm liegt. Im Vergleich zum Diazocin-Stammsystem bewirkt die Vergrößerung des Systems konjugierter π -Elektronen im Diazocin **102** somit eine bathochrome Verschiebung der für die Photoschaltung interessanten n - π^* -Banden um 8 nm (*Z*-Isomer) beziehungsweise 30 nm (*E*-Isomer).^[52b] Die hier zum Vergleich herangezogenen Spektren wurden allerdings in *n*-Hexan aufgenommen, weshalb keine exakte Beurteilung, sondern nur eine grobe, qualitative Bewertung möglich ist.^[52b]

Verbindung **105** wurde aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht eingehend photochemisch charakterisiert.

6.3 Fazit zur Synthese von Diazocinen mit erweiterten π -Elektronensystemen

Im Rahmen dieses Projektes wurde erfolgreich eine Syntheseroute entwickelt, um Diazocine mit Triphenylengruppen darzustellen. Dabei konnte nicht nur das unsubstituierte Stammsystem **102** synthetisiert werden, sondern mit dem Diazocin **105** auch die Erweiterung des Konzeptes auf substituierte Derivate bewiesen werden. Die erwartete bathochrome Verschiebung der Schaltwellenlängen für das Diazocin **102**, hervorgerufen durch das große System delocalisierter π -Elektronen, konnte nachgewiesen werden. Nachteilig sind die ausgeprägte Rotverschiebung der π - π -Banden und die damit einhergehende starke Überlappung mit den n - π^* -Banden der beiden Isomere. Interessanter für Anwendungen hingegen ist vermutlich die Vergrößerung der Schaltbewegung im Vergleich zum Diazocin-Stammsystem, wodurch sich bei Nutzung der vier möglichen Substitutionspunkte eine große, gerichtete Kraftübertragung in Zugrichtung (vgl. **Abschnitt 1.5.3**) realisieren lässt.

7. Diazocine als Aktuatoren in photoresponsiven Materialien

In Hinblick auf die Nutzung in stimuli-responsiven Materialien, häufig als „smart materials“ bezeichnet, besitzen Photoschalter großes Potential.^[183] Photoschaltbare Polymere bei denen die makroskopischen Eigenschaften extern durch Lichteinstrahlung verändert werden können, sind interessant für Anwendungen beispielsweise als Deformationsindikator oder selbstheilende Materialien.^[184] Zumeist wurden dabei bisher Azobenzole, Diarylethene oder Spiropyrane als Photoschalter verwendet, aber auch erste Beispiele, in denen Diazocine genutzt wurden, sind bereits bekannt.^[54d, 54e, 184b, 185] Klassische nasschemische Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Dünnschichtfilmen, wie etwa drop-casting, dip-coating oder spin-coating, zeichnen sich durch schnelle und einfache Handhabung aus, sind allerdings in Hinblick auf Reproduzierbarkeit und Präzision weniger verlässlich.^[186] Darüber hinaus muss bei diesen Verfahren die Kompatibilität zwischen den zu beschichtenden Materialien und den Monomeren mit dem verwendeten Lösungsmittel bedacht werden.^[187] Als Lösungsmittelfreie Alternative ist die Polymerisation durch *initiated chemical vapor deposition* (iCVD) eine vielversprechende Methode. Per iCVD konnten bereits eine Reihe funktioneller Polymerschichten, unter anderem auch mit Diazocinen realisiert werden.^[54d, 54e, 188]

7.1 Prinzip der iCVD

Die iCVD wird in Reaktoren durchgeführt, in denen sich ein exakt definierter Durchstrom eines Trärgases, zumeist Stickstoff, einstellen lässt (s. **Abb. 7.1**). Beispielhaft beschrieben wird die Polymerisation mittels iCVD mit den Monomeren *para*-Vinylidiazocin **110** und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, **111**). Als Radikalstarter wird dabei Di-*tert*-butylperoxid (DTBP, **112**) verwendet. Diese Komponenten werden nach Verdampfen mit Hilfe des Trärgases in die Reaktorkammer geleitet (s. **Abb. 7.1a**). Beim Passieren erhitzter Filament-Drähte findet durch Spaltung des Radikalstarters die Radikalgenerierung statt (s. **Abb. 7.1b**). Anschließend scheiden sich die Monomere und die gebildeten Radikale auf den gekühlten Substratemplaten aus Zinkoxid ab, auf deren Oberfläche anschließend die Polymerisationsreaktion stattfindet (s. **Abb. 7.1c**). Nach Herauslösen des Substratmaterials kann anschließend das Polymer, in dem das Diazocin als Quervernetzung dient, erhalten werden (s. **Abb. 7.1d**).

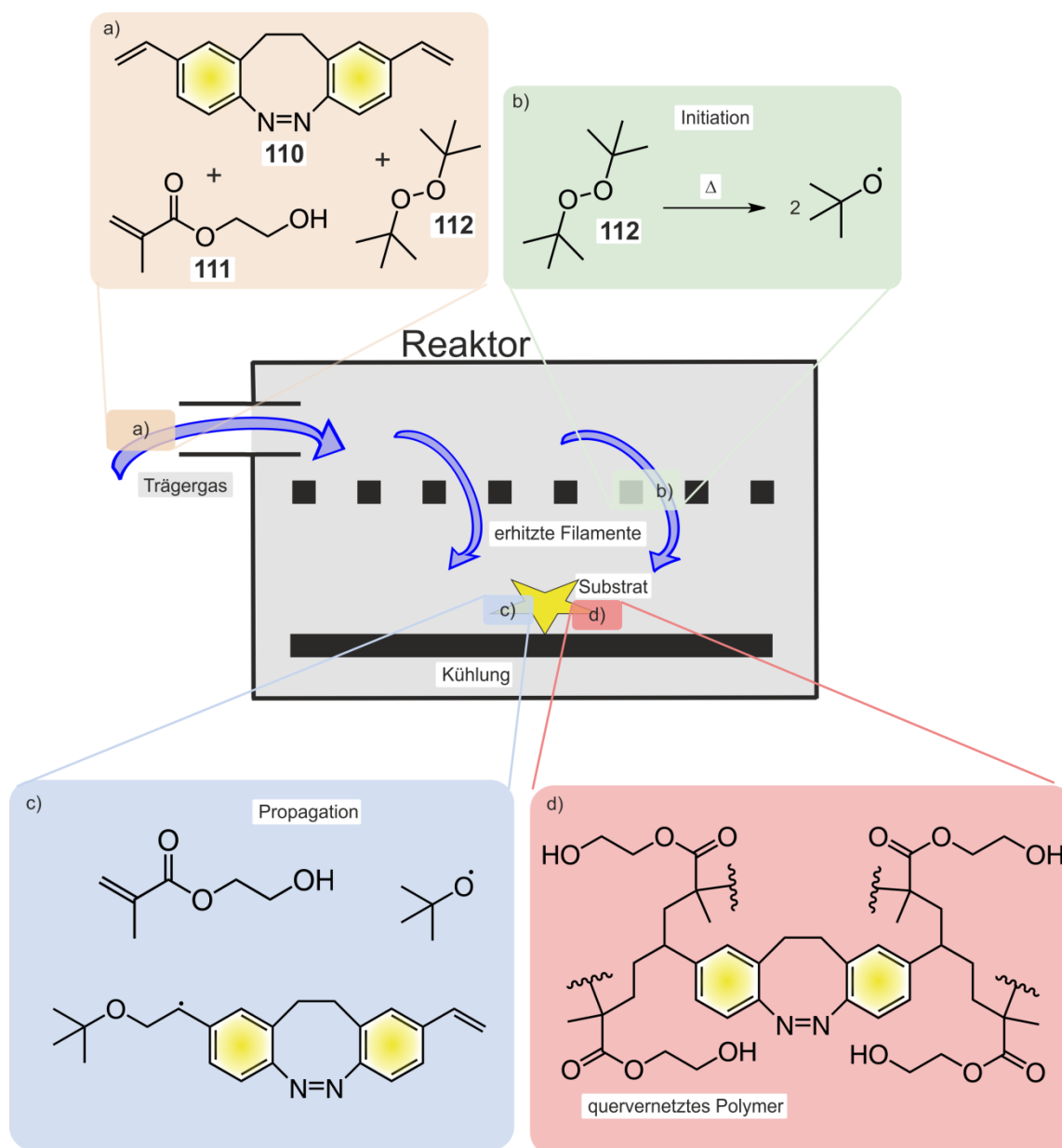


Abb. 7.1: Die Polymerisation per iCVD gliedert sich in mehrere Schritte: a) Die Monomere *para*-Divinyldiazocin **110**, Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) **111** und Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) **112** als Radikalstarter werden in der Gasphase mittels eines Stickstoffstroms in die Reaktorkammer geleitet. b) An den auf 200-400 °C erhitzten Filamenten findet die Radikalbildung statt. c) Das auf einer gekühlten Oberfläche befindliche Substrat dient als Templat auf dem anschließend die Polymerisation abläuft. d) Das Diazocin fungiert im finalen Polymer als Quervernetzung.

7.2 Synthese der *meta*-substituierten Vinyldiazocine **113** und **114**

Das *meta*-substituierte Vinyldiazocin **113** konnte bereits erfolgreich per iCVD polymerisiert werden, wobei die Vorteile dieser Methode in Bezug auf Schichtdickenkontrolle und Zusammensetzung des Polymers ausgenutzt werden konnten.^[54d, 54e]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Mengen des Diazocins **113** dargestellt und von BURK in Folgeexperimenten polymerisiert und untersucht.^[189] Zusätzlich wurde das monofunktionalisierte Diazocin **114** für Polymerisationsexperimente hergestellt. Die Syntheserouten zu den Verbindungen **113** und **114** wurden von LANGBEHN entwickelt und die

Synthesen wurden analog durchgeführt.^[64] In beiden Fällen wurde zunächst jeweils das entsprechende iodsubstituierte Diazocin **4** beziehungsweise **115** dargestellt und im letzten Schritt in einer STILLE-Kupplung vinyliert (s. **Abb. 7.2**). Dabei wurde die katalytisch aktive Spezies Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) *in situ* aus Palladium(II)-Acetat und Triphenylphosphin generiert. Das *meta*-substituierte Ioddiazocin **4** wurde analog zu der Vorgehensweise in einem vorhergehenden Projekt dargestellt (vgl. **Abschnitt 3.6**). Für die Synthese des einfach-iodsubstituierte Diazocins **115** wurde zunächst ein Gemisch aus dem substituierten Nitrotoluol **6** und dem unsubstituierten Nitrotoluol **116** in der oxidativen Dimerisierungsreaktion umgesetzt. Das somit dargestellte Produktgemisch musste aufwendig säulenchromatographisch getrennt werden, um die Diazocinvorstufe **117** anschließend über die übliche Reduktionsmethode zu dem entsprechenden Diamin **118** umzusetzen, welches anschließend oxidativ zum Diazocin **115** zyklisiert werden konnte.

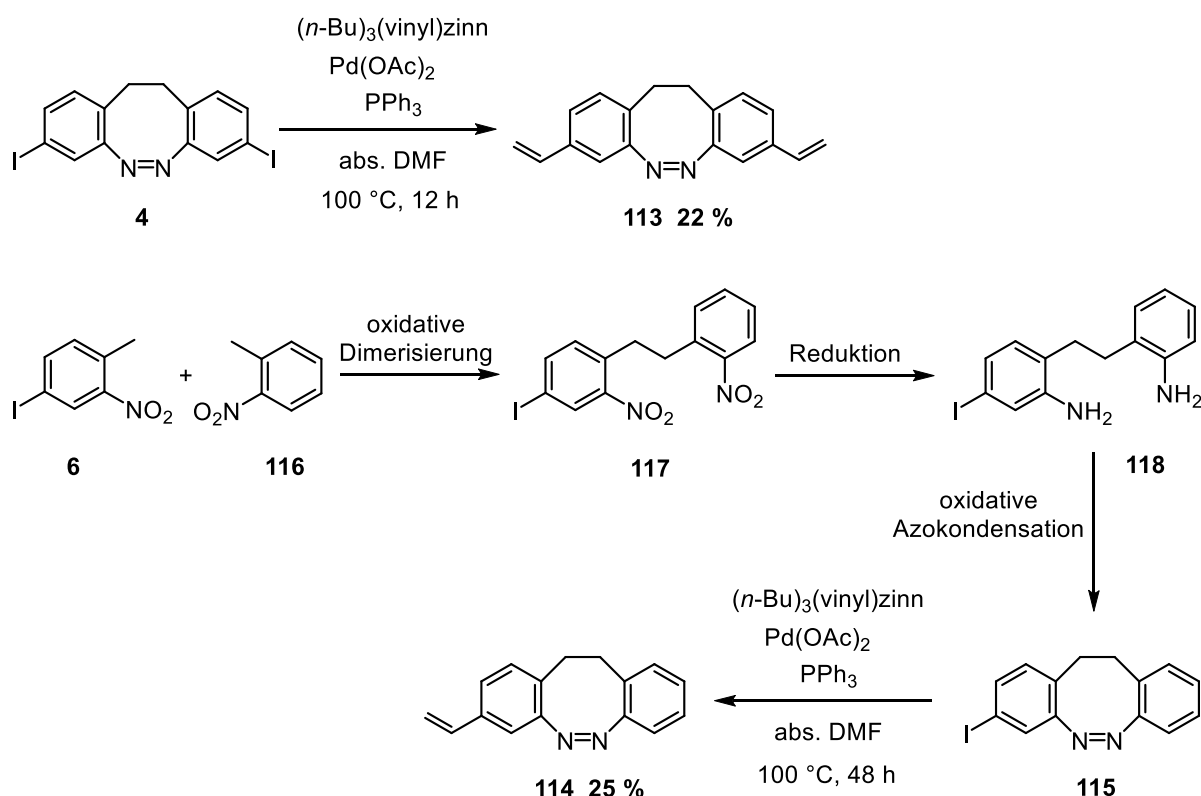


Abb. 7.2: Die beiden Vinyldiazocine **113** und **114** wurden ausgehend von den entsprechenden iodierten Diazocinen **4** und **115** über palladiumkatalysierte STILLE-Kupplungen dargestellt.

Die Diazocine **113** und **114** wurden anschließend von BURK in weiteren Polymerisationsexperimenten umgesetzt, wobei die Ergebnisse noch ausstehen. Zusätzlich wurden die im Folgenden vorgestellten Diazocine dargestellt, die optimierte Eigenschaften in Bezug auf die Polymerisierbarkeit per iCVD, beziehungsweise im finalen Polymer aufweisen sollen.

7.3 Synthese des *meta*-substituierten Allyldiazocins **119**

Das im Polymer kovalent gebundene Diazocin **113** zeigte weiterhin erfolgreich eine reversible *Z-E*-Isomerisierung. Allerdings wurde eine beschleunigte Relaxation von lediglich 40 Minuten beobachtet.^[54d] Dies wurde auf die mechanische Krafteinwirkung zurückgeführt, welche das umgebende Polymermaterial nach Photoisomerisierung auf das *E*-Diazocin

ausübt. Dieser Effekt wird vermutlich dadurch hervorgerufen, dass das *Z*-Isomer des Diazocins **113** als Monomer für den polymerisationsprozess verwendet wurde.

Mit dem Ziel die Bewegungsfreiheit des Diazocins im Polymer zu vergrößern, sollte das *meta*-substituierte Allyldiazocin **119** dargestellt und anschließend per iCVD polymerisiert werden. Synthetisch wurde dabei analog zur Darstellung des vinylierten Analogons **113** vorgegangen. Ausgehend von dem iodierten Diazocin **4**, konnte das gewünschte Produkt **119** in einer betreuten Arbeit von JURK durch palladiumkatalysierte Umsetzung mit dem entsprechenden Tributyl-allylstannan erfolgreich dargestellt werden (s. **Abb. 7.3**).^[144]

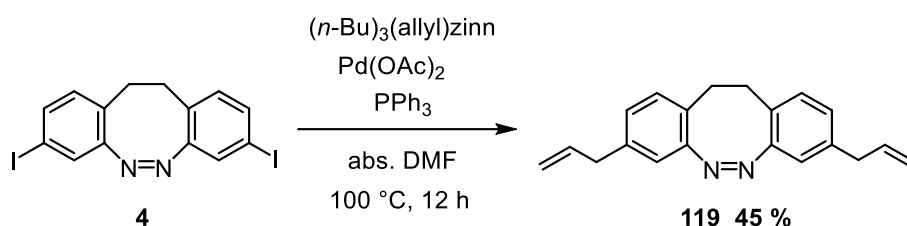


Abb. 7.3: Die palladiumkatalysierte Allylierung des Ioddiazocins **4** wurde mit Allyltributylstannan in trockenem Dimethylformamid (DMF) durchgeführt.

In Sublimationsversuchen zeigte sich, dass das Diazocin **119** beim Erhitzen teilweise zur Zersetzung neigte. Daher wurden die Zinkoxid-Template für die iCVD-Polymerisation mit der Verbindung **119** in einem geeigneten Lösungsmittel infiltriert, sodass das Einbringen des Monomers in den Reaktor über die Gasphase nicht nötig ist. Die Ergebnisse dieser Polymerisationsversuche stehen aktuell noch aus.

7.4 Synthese des *para*-substituierten Vinyldiazocins **110**

Mit dem Ziel, die Eigenschaften des am Diazocin gebildeten Radikals und somit dessen Verhalten während der Polymerisation zu beeinflussen, wurde anschließend das *para*-substituierte Vinyldiazocin **110** dargestellt. Dieses konnte unter analogen Kupplungsreaktionsbedingungen, wie im Falle der vorherigen Derivate, ausgehend von dem Diazocin **19** erhalten werden (s. **Abb. 7.4**). Die Synthese des *para*-substituierten Ioddiazocins wurde in einem vorhergehenden Projekt vorgestellt (vgl. **Abschnitt 3.8**).

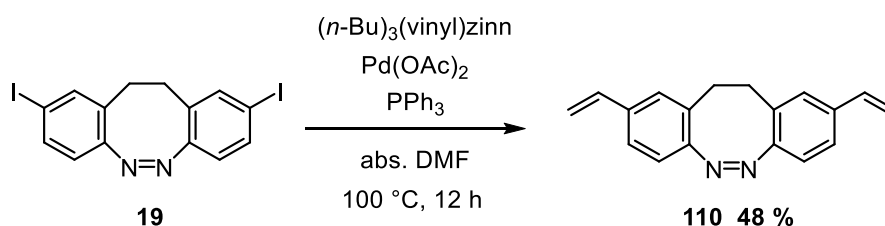


Abb. 7.4: Ausgehend von dem *para*-substituierten Diioddiazocin **19** wurde das vinyldiazocin **110** palladiumkatalysiert durch Umsetzung mit Vinyltributylstannan in trockenem Dimethylformamid (DMF) durchgeführt.

Für Benzylradikale, wie sie während des Polymerisationsprozesses an den Vinyldiazocinen gebildet werden, ist ein stabilisierender Effekt durch Azogruppen bekannt.^[190] Sofern sich die beiden funktionellen Gruppen in *para*-Position zueinander befinden, ist dieser Effekt um ein Vielfaches stärker, als im Falle einer *meta*-Substitution.^[190] Basierend auf dieser Annahme kann einerseits eine beschleunigte Bildung des Diazocin-Radikals im Falle der Verbindung **110** verglichen mit Diazocin **113**, andererseits aber anschließend auch eine erhöhte

Radikallebensdauer erwartet werden. Beide Effekte sind in Hinblick auf die Polymerisation per iCVD vorteilhaft. Eine schnelle Radikalgenerierung sorgt für hohe Umsatzraten, während eine verminderte Reaktivität des gebildeten Radikals höhere Eindringtiefen und die Vermeidung ungewollter Nebenreaktionen verspricht. Basierend auf diesem Konzept wurden von BURK anschließend iCVD-Polymerisationen mit dem Diazocin **110** als Monomer durchgeführt.

A freestanding photoswitchable aero-polymer with an incorporated bridged azobenzene: 3D structure, photoinduced motion, biocompatibility and potential application as photomechanical cell scaffold

Maximilian H. Burk, Daniel Hugenbusch, Christine Arndt, Lukas Pott, Margarethe Hauck, Jonas Drewes, Stefan Rehders, Thomas Strunskus, Torge Hartig, Fabian Schütt, Rainer Adelung, Rainer Herges, Christine Selhuber-Unkel, Franz Faupel and Stefan Schröder

Published on ChemRxiv
10.26434/chemrxiv-2023-15rbd

Eigenanteil: Das Konzept für die Verwendung des *para*-substituierten Diazocins **110** wurde von Maximilian H. Burk und Daniel Hugenbusch entwickelt. Die Syntheseroute zum Diazocin **110** wurde von Daniel Hugenbusch entwickelt und die nötigen Mengen dargestellt. Das Kapitel zu Photoschaltern und der Diazocinsynthese in Manuskript und SI wurde von Daniel Hugenbusch geschrieben.

7.5 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Mit dem Diazocin **110** konnten durch Verwendung von Templaten bestehend aus tetrapodalem Zinkoxid dreidimensionale Hohlstrukturen erhalten werden, die nach Herauslösen des Templatmaterials durch Säure eine Wandstärke von lediglich 300-350 nm aufweisen. Mit dem iCVD-Verfahren konnten sternförmig Polymere produziert werden, in denen das Verhältnis der Monomere graduell variiert. Während zur Oberseite der Polymerstruktur hin der Diazocinanteil überwiegt, wurde in Richtung Unterseite ein verhältnismäßig größerer Anteil des HEMA-Comonomers per XPS- und ATR-Spektroskopie nachgewiesen. Diese Verteilungsunterschiede sind außerdem auf die vergrößerte Eindringtiefe des HEMA-Monomers im Vergleich zum Diazocin **110** zurückzuführen, wodurch es zu einer Anreicherung des Diazocins im Bereich der Polymeroberseite kommt.

Photoschaltung durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm induziert eine optisch erkennbare Bewegung des Polymers, welche jedoch weder thermisch noch photochemisch reversibel ist. Die Bewegung kann auf die unterschiedlich starke strukturelle Ausdehnung des Materials, hervorgerufen durch den Verteilungsgradienten des Chromophors zwischen Ober- und Unterseite, zurückgeführt werden. Vermutlich kommt es während der initialen Schaltung zu einer energetisch günstigen, irreversiblen Umstrukturierung innerhalb der Polymermatrix. Anhand der Farbänderung des Materials von gelb zu rot, lässt sich die Photoschaltung der Diazocineinheiten auch optisch verfolgen. Bereits ~160 s nach Beendigung der Belichtung hat sich die gelbe Farbe wieder vollständig regeneriert. Weitere Photoschaltung der Diazocineinheiten ist möglich, obwohl keine weitere strukturelle Verformung der Probe festgestellt werden kann.

In Zellversuchen konnte ferner gezeigt werden, dass C2C12 Myoblastzellen aus Mäusen auf der Oberfläche des Polymers wachsen und Myosin- und Zyxinexpression stattfindet. Dies konnte auf HEMA-Polymeren aufgrund der hohen Hydrophilie bisher nicht beobachtet werden.

A freestanding photoswitchable aero-polymer with an incorporated bridged azobenzene: 3D structure, photoinduced motion, biocompatibility and potential application as photomechanical cell scaffold

Maximilian H. Burk¹, Daniel Hugenbusch², Christine Arndt³, Lukas Pott¹, Margarethe Hauck⁴, Jonas Drewes¹, Stefan Rehders¹, Thomas Strunskus¹, Torge Hartig¹, Christine Selhuber-Unkel³, Rainer Adelung⁴, Fabian Schütt⁴, Rainer Herges², Franz Faupel¹ and Stefan Schröder^{1*}

¹ Chair for Multicomponent Materials, Department of Materials Science, Kiel University, 24143 Kiel, Germany.

² Otto-Diels-Institute for Organic Chemistry, Kiel University, 24118 Kiel, Germany.

³ Institute for Molecular Systems Engineering and Advanced Materials (IMSEAM), Heidelberg University, 69120 Heidelberg, Germany.

⁴ Functional Nanomaterials, Department of Materials Science, Kiel University, 24143 Kiel, Germany.

*E-Mail: ssch@tf.uni-kiel.de

Keywords

iCVD, bridged azobenzenes, photoswitches, aero-polymers, photoinduced motion, freestanding structures, photoswitchable cell scaffolds.

Abstract

Photoswitchable polymers are of great interest for a variety of applications such as optical data storage, functional membranes and photoactuators. The latter are typically fabricated by wet-chemical approaches including gels, liquid-crystalline elastomers and supramolecular polymers. In this work we demonstrate the fabrication of a new freestanding photoswitchable aeropolymer-structure via solvent-free, single-step initiated chemical vapor deposition (*iCVD*) using tetrapodal zinc oxide (*t-ZnO*) as sacrificial substrate material. On the molecular scale, the copolymer is composed of 2-hydroxyethyl methacrylate (*HEMA*) and a specifically synthesized diazocine (a bridged azobenzene) as photoswitchable cross-linking unit. *iCVD* enables in this connection a combination of both comonomers while preserving their chemical functionalities as well as the individual structure of the *t-ZnO* templates without pore clogging. After post-reactional etching and drying, a hollow polymer network with nanoscopic thin walls remains maintaining the substrate characteristic tetrapodal structure, which we coined aero-photoswitch. We identify and differentiate specific properties of the fabricated structures, originating from the switchable copolymer and the highly porous tetrapodal conformation, for a comprehensive description of the overall aero-structures. These aero-photoswitchable polymers provide unique properties due to their extremely delicate yet stable morphology and their efficient transformation of molecular photoisomerization to motion on the macroscopic scale upon illumination with blue light. In addition, we investigate their biocompatibility as well as successful cell attachment and proliferation. These new photoswitchable actuators turn out to be highly promising smart materials for future research on photoswitchable scaffolds.

1. Introduction

Light is an ideal stimulus to switch properties of small molecules, (bio)polymers and 3D materials. It is not only easy to apply with a high spatiotemporal resolution. Light is absolutely traceless, as opposed to stimuli like pH-change¹ or addition of chemical triggers² and moreover also tunable in wavelength and intensity.^{3,4} Incorporation of a photoswitchable unit into a polymer material provides a certain degree of reversibility and bears the opportunity to restore the initial features of the system. To this end, diarylethene⁵ and particularly azobenzene have been used. The latter is probably the most frequently used and best-known photoswitch that found application in a variety of photoresponsive materials⁶⁻⁸, including polymers⁹⁻¹² and microactuators¹³. Nevertheless, with regard to applications in polymers, azobenzene suffers from a number of limitations, like limited force transmission at the macroscale due to conformational flexibility and rather poor photophysical properties, leading to small or incomplete property changes upon irradiation.¹⁴ Diazocines, *ortho*-ethylene bridged azobenzenes, on the other hand exhibit superior properties,¹⁵⁻¹⁷ like higher quantum yields, improved switching efficiencies and less degrees of conformational freedom, which results in a more efficient and directed transmission of the molecular movement to the surrounding polymer or material. They have thus found application in numerous areas.^{18,19} Diazocines exhibit well separated $n - \pi^*$ absorption bands for both isomers, leading to high conversion rates between the yellow colored *cis* configuration and the metastable *trans* form which is red.²⁰ In contrast to azobenzenes that are switched with UV light ($E \rightarrow Z$), the switching wavelengths of diazocines are in the visible range which minimizes the risk of photodegradation of the polymer. The fabrication of photoswitchable polymers is typically based on wet-chemical approaches such as gels²¹, liquid-crystalline polymers and supramolecular polymers²². With regard to vapor phase deposition a procedure has been reported to utilize a custom synthesized diazocine within the initiated chemical vapor deposition (iCVD) process²³, resulting in the deposition of photoswitchable HEMA-based thin films.²⁴

In this context iCVD stands out as a highly efficient technology for the solvent-free synthesis of functional polymer coatings directly from the vapor phase. Vinyl-functionalized monomers and an initiator species (in most cases peroxides) are evaporated in a low-pressure environment and passed over a hot filament which is placed parallel to a cooled substrate-stage. While the monomer molecules pass the filament and adsorb onto the substrate, the initiator species experiences thermal decomposition, resulting in the generation of reactive radicals, which start the polymerization directly on the substrate surface with full preservation of the specific topography.²⁵⁻²⁸ In recent years, a variety of functional iCVD polymers and copolymers have been developed based on hydrogels synthesized via 2-hydroxyethyl methacrylate (*HEMA*) aiming for their use as functional coatings^{29,30}. They find application in fields such as drug encapsulation for the prevention of drug degradation³¹, non-cytotoxic coatings for the promotion of cell adhesion as well as proliferation^{32,33} or in hybrid organic-inorganic thin films³⁴. Another advantage of iCVD includes the homogeneous coating of porous substrates and membranes with pore sizes in the nanometer range upon retention of the specific 3D topography of the material.^{35,36} Using porous anodic aluminum oxide (*AAO*) as sacrificial templates, Ozaydin-Ince et al. demonstrated the fabrication of stimuli-responsive polymer nanotubes and smart materials.^{37,38} In addition, they are able to tune protein adsorption of the fabricated structures by variation of the cross-linking density within the deposited copolymer.³⁹

Building on our previous studies on the deposition of photoswitchable iCVD thin films we present in this work a new macroscopic photoswitchable polymer material fabricated via iCVD on a sacrificial, highly porous 3D template. With regard to the development of such freestanding

2

polymer framework structures via iCVD, tetrapodal zinc oxide (*t*-ZnO) represents a highly interesting candidate as sacrificial substrate material for the photoswitchable polymer thin films. The reason for this is a straight-forward synthesis of tetrapod networks in combination with the possibility to tune porosity, density and geometry of the templates to be coated.^{40,41} The utilization of templates made from t-ZnO has been widely discussed in the literature, resulting in the creation of interconnected materials such as Si-based aerogels⁴², graphene foams⁴³ or 3D carbon nanotube structures⁴⁴ with large surface-to-volume ratios. Functional coatings can be applied either via chemical vapor deposition (*CVD*), i.e. iCVD⁴⁵, or wet chemistry approaches, where polymer solutions or nanomaterial dispersions are used to infiltrate the t-ZnO templates directly. Besides these well-established functional materials, one functionality is consequently of specific interest when it comes to the design of stimuli-responsive systems and smart materials: photoswitchability. Combining the solvent-free deposition of photoswitchable iCVD polymer thin films with the structural traits of t-ZnO networks leads to interconnected aero-polymers, which are able to act as photodriven translators of blue light into visible motion and deformation.

2. Experimental Section

The *para*-substituted divinyl-diazocine employed in this study is synthesized in a Pd-catalysed Stille-type cross-coupling reaction from the corresponding, literature-known⁴⁶ iodine-substituted diazocine (Figure 1).

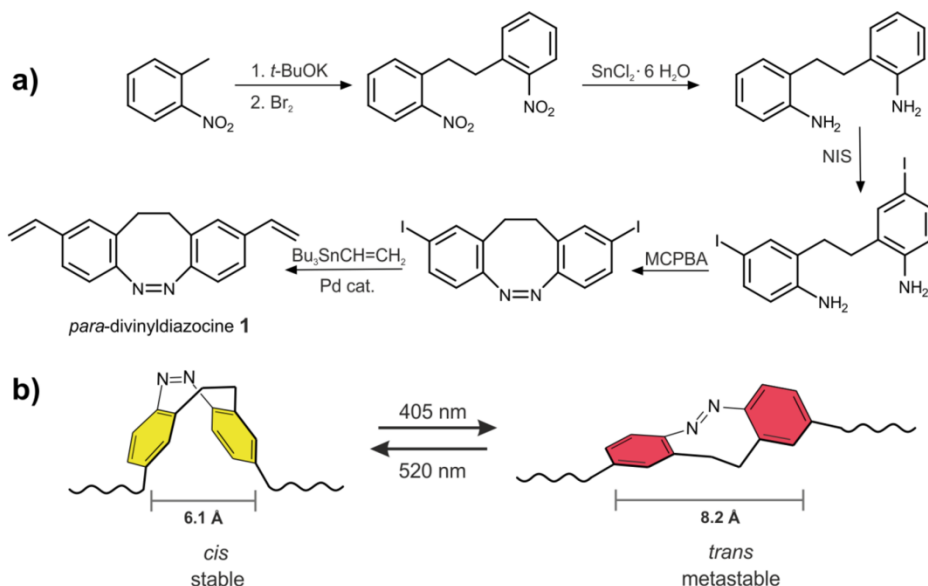


Figure 1. a) Synthesis of monomeric photoswitch divinyl-diazocine **1**, b) pincer-type movement of the diazocine units upon irradiation with blue (405 nm) and green light (520 nm).

The *para* substitution pattern with respect to the azo group is chosen in order to achieve suitable properties of the radical formed at the vinyl-group during the polymerization process which are superior to the *meta* substituted analogues. Azo groups are known to stabilize radicals in benzylic positions, with the effect being strongest for *para* substituted arenes.^{47,48} On the one hand it is expected that this stabilizing effect accelerates the formation of the diazocine-radicals and, on the other hand it reduces the reactivity of the resulting radical. Both effects are beneficial with regard to application in polymerization reactions. A fast radical formation ensures a quantitative conversion of the starting diazocine, and a low radical activity reduces the risk of unintentional side reactions providing an increased penetration depth of the generated radicals. The diazocines used in this work can be converted into the *trans* configuration by irradiation with blue light at 405 nm. Switching back to the *cis* form is induced by green light with 520 nm.

Templates of harvested t-ZnO (0.3 g cm^{-3} density, 94 % porosity) were prepared by pressing the respective amount of powder into molds of different shapes (star-shaped, cuboids and cylinders) followed by sintering (details see supporting Information). iCVD of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) (97%, Sigma Aldrich) and the *para*-substituted divinyl-diazocine **1** (DA) has been performed in a custom-build reactor chamber similar as described by Gleason et al.²⁵ with di-*tert*-butyl peroxide (TBPO) (98 %, abcr) as initiator species. The synthetic procedure and the

4

characterization of the functional DA can be found in the Supporting Information. Process parameters were determined pre-experimentally according to the P_M/P_{Sat} equation established by Gleason et al.^{26,49} HEMA was heated up to 70 °C while TBPO was kept at room temperature (25 °C), both components were preheated in separate jars under low-pressure conditions. Their respective flows were set using Swagelok low flow metering valves with flow rates of $F_{\text{HEMA}} = 1.2$ sccm and $F_{\text{TBPO}} = 0.9$ sccm. To guarantee a constant feed of DA, the solid chromophore was added in excess via a custom-made evaporation unit²³, using 150 mg for a deposition time of 7.5 h. Nitrogen was used as carrier gas with a flow of $F_{\text{nitrogen}} = 30$ sccm, all chemicals were used without further purification. The process pressure of 600 mtorr was maintained by a MKS butterfly-valve. The t-ZnO templates were cooled by contact with a cooling table set to 12.5 °C. A NiCr filament (Goodfellow, 0.5 mm, 20 wt % Cr) powered to 27 W by an external power supply was used to initiate the polymerization reaction. The full experimental procedure as well as chemical structures of the used monomers are summarized in Figure 2.

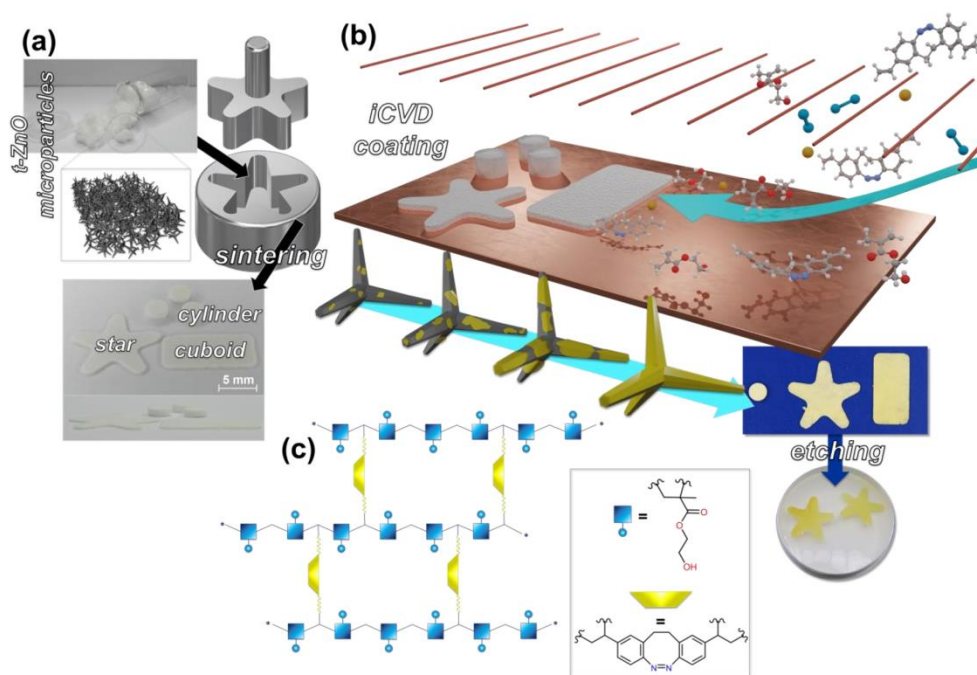


Figure 2. Synthesis of photoswitchable aero-polymers starting with the fabrication of t-ZnO templates by firstly pressing t-ZnO microparticles into molds, followed by sintering at 1150 °C (a). By variation of the used mold it is possible to create different shapes such as cuboids, cylinders or, as introduced in this work, stars. The obtained templates are then coated via iCVD in a low-pressure environment (b) and afterwards put into diluted acetic acid to etch the t-ZnO. After washing with dH₂O and EtOH, the aero-photoswitches were dried in a critical point dryer. (c) Overview over the chemical structures of HEMA, DA and the synthesized copolymer, with DA acting as photoswitchable cross-linker.

More information on the post-reactional treatment of the coated t-ZnO templates as well as a more detailed description of the devices used for the characterization of the aero-polymers, cell experiments and biocompatibility study can be found in the Supporting Information.

3. Results and Discussion

After etching and drying of the synthesized aero-photoswitches, it is visible to the naked eye that the samples exhibit a curvature as well as a gradient of the yellow color. The observed color gradient is assumed to be caused by a difference in concentration of the incorporated diazocine, with the yellow color appearing to be more intense at the top side of the sample than at the bottom side. To verify the retention of the tetrapodal structure of the t-ZnO within the final material, light microscopy as well as scanning electron microscopy (SEM) are conducted. Both reveal the hollow structure of the aero-polymer as shown in Figure 3.

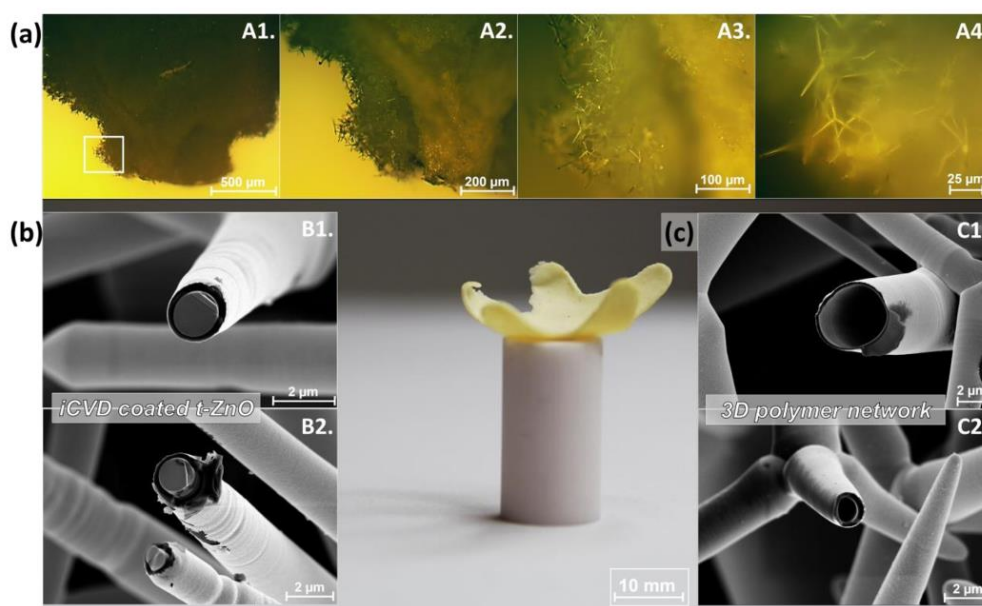


Figure 3. Structural investigation of the synthesized aero-polymer. (a) Upon inspection by light microscopy, the interconnected, tetrapodal structure originating from the t-ZnO template can be seen. The nanoscopic nature of the tetrapodal arms is already indicated by visible thin film interference (Figure S6a). (b) SEM of iCVD treated t-ZnO, revealing the complete polymer coating of the tetrapods. (c) After etching, a freestanding hollow network of the photoswitchable coating remains with a wall thickness of approximately 300-350 nm. For comparison, SEM images of untreated t-ZnO can be found in the Supporting Information (Figure S6b).

The iCVD coating did not only keep the overall star-like shape of the template intact but also preserved the characteristic tetrapodal structure of ZnO which is observed as small spikes under light microscopy (Figure 3A1.-A4.). The SEM images of t-ZnO after iCVD deposition revealed the end-to-end coating of the tetrapods (Figure 3B1.-B2.), leaving a hollow network after etching (Figure 3C1.-C2.) with a nanometric, yet freestanding composition. The SEM investigation revealed a wall thickness of around 300-350 nm, which translates to a deposition rate of 40-47 nm/h. This rather low deposition rate can be attributed mainly to the performance of the

7

iCVD reaction at a comparatively low filament power⁵⁰, based on the work of Ozaydin-Ince et al.^{X1X} These studies demonstrate iCVD depositions upon variation of the filament temperature with the result that the polymerization process can be divided into two different regimes according to the thermal generation of radicals. Below a certain temperature, a reaction-kinetics limited regime is present, where the deposition rate is dependent on the decomposition of radicals. Above a certain temperature, a mass transfer limited regime is present. Whereas the mass limited regime benefits high deposition rates on planar substrates, the reaction-kinetics limited regime improves homogeneity and conformity especially for 3D substrates. In our case, cross-sectional coating of the highly porous t-ZnO is of fundamental importance to ensure the full preservation of the characteristic tetrapodal features. The fabricated star-shaped aero-structures have an average weight of 5.5 mg, with a corresponding density of 42 mg/cm³ which can be attributed to the high porosity of the t-ZnO templates as described in the Supporting Information. Additionally, it should be emphasized that the 3D polymer network withstood acidic treatment as well as washing with ethanol during the etching of the iCVD coated t-ZnO, speaking for the overall chemical robustness of the photoswitchable copolymer. To verify the assumption that the observed gradient in color is caused by a difference in concentration of DA through the cross-section of the aero-photoswitch, X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) is conducted to obtain a surface analysis of the fabricated structure at the top and bottom side, with an expected homogeneous distribution of the polymer within the investigated region, as shown in Figure 4a,b.

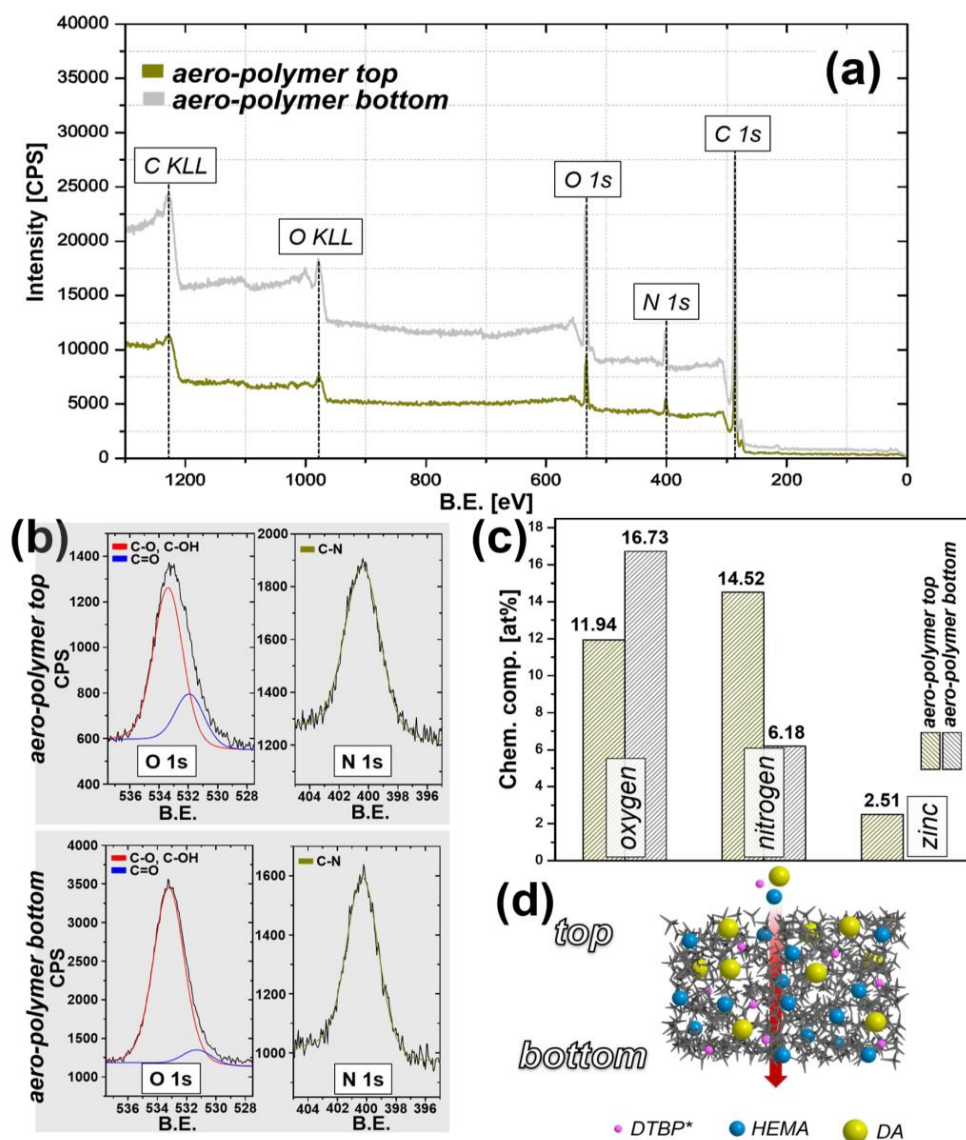


Figure 4. (a) XPS investigation of both top and bottom side of the synthesized aero-polymer. The respective wide spectra reveal the high purity of the freestanding structure. (b) Upon investigation and comparison of the respective O 1s and N 1s peaks, it is possible to determine the chemical compositions of both top and bottom side, (c) with small traces of Zn originating from the templates. The respective C 1s spectra of top and bottom side can be found in the Supporting Information (Figure S7). (d) Schematic representation of the penetration depth of the different precursor species into the porous t-ZnO, leading to a chemical gradient of DA in the cross-section of the aero-material.

9

The XPS investigation of both top and bottom of the photoswitchable aero-polymer revealed that the structure has a detectable oxygen gradient, that can be assigned to HEMA, as well as a nitrogen gradient, that can be solely assigned to DA. From Figure 4b,c it is evident that the top of the structure exhibits a higher content of N when compared to the chemical composition of the bottom. In contrast to that, the bottom exhibits a higher content of O when compared to the top side. This strongly supports the initial assumption of a chemical gradient present in the polymer network, with a higher content of the chromophore in the upper part of the structure compared to the lower part. A possible explanation for these findings, as illustrated in Figure 4d, might be the difference in penetration depth of HEMA compared to DA, due to the rigid structure of the chromophore. This ultimately leads to an enrichment of the chromophore in the upper part of the t-ZnO template and finally in the aero-photoswitch material.

To further substantiate these findings, Attenuated Total Reflection spectroscopy (ATR) is performed on both top and bottom side of the aero-material (Figure 5) with the intention of identifying characteristic functional chemical groups present in the copolymer.

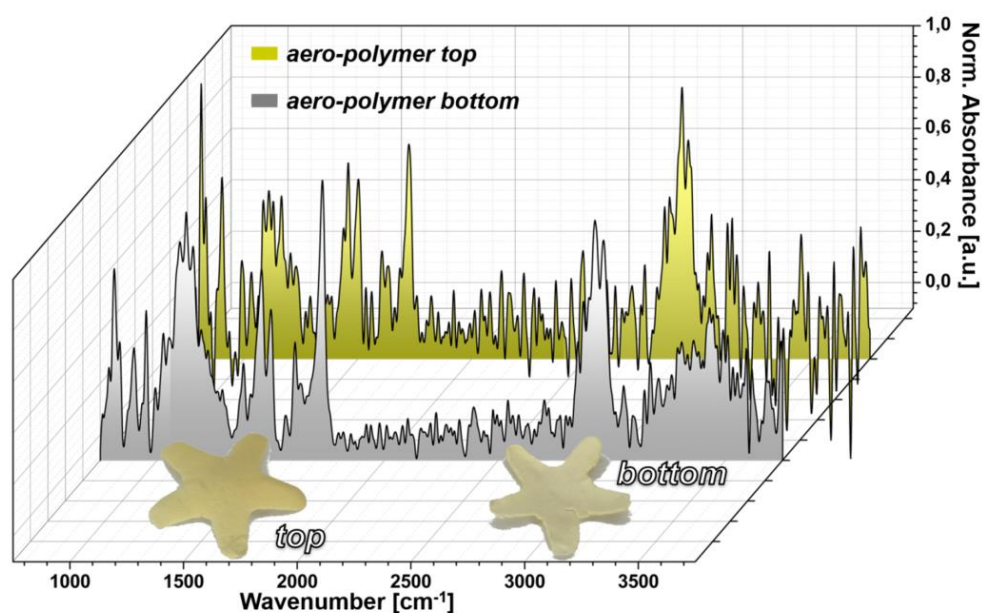


Figure 5. ATR spectroscopy of both top and bottom side of the photoswitchable aero-polymer. Whereas specific vibrations of chemical groups originating from both HEMA and DA are present throughout the aero-photoswitch, their intensities differ upon comparison of top and bottom of the aero-material. Especially the broad peak around 3430 cm^{-1} which can be assigned to the polar hydroxyl group of HEMA is clearly visible in the spectrum of the bottom part of the aero-photoswitch, whereas the peak can only be barely recognized in the spectrum of the upper part due to noise.

Table 1. Listing of the measured peaks from the ATR investigation.⁵¹ The measured vibrations are assigned to characteristic functional groups, assumed to be originating from the respective chemical compositions of both HEMA and DA. The characteristic vibrational modes of the corresponding chemical groups are observable in the FTIR spectroscopy of the respective thin films as well. (Supporting Information Figure S8 and Table S1).

wavenumber [cm ⁻¹]	functional group	assigned compound
810, 902, 960	C-H (aromatic)	DA
1130	C-O-C	HEMA
1456, 1502	C=C (aromatic)	DA
1726	C=O	HEMA
2925	C-H stretch.	DA/HEMA
3430	OH	HEMA

As summarized in Table 1, the ATR investigation of both top and bottom part of the photoswitchable aero-polymer revealed that characteristic chemical groups of both monomers are present in the overall composition of the copolymer. As for the functional DA, vibrations can be found at wavenumbers of 810 cm⁻¹, 902 cm⁻¹ and 960 cm⁻¹ respectively caused by the aromatic C-H groups, peaks at 1456 cm⁻¹ and 1502 cm⁻¹ indicate the presence of phenylic C=C bonds. In contrast to that, peaks at 1130 cm⁻¹, caused by aliphatic C-O-C bonds, 1726 cm⁻¹ (C=O) as well as a broad vibration at 3430 cm⁻¹ (OH) can be assigned to HEMA. A closer look at the respective intensities, vibrations caused by DA reveals a stronger appearance in the spectrum of the upper part of the aero-material compared to the bottom side. Vice versa, peaks caused by chemical groups of HEMA show a higher intensity in the spectrum of the bottom side. These observations, in combination with the findings of the XPS analysis, clearly support the initial assumption that a chemical concentration gradient of DA within the 3D aero-polymer is present. The characterized gradient might also be caused by a cross-sectional difference in cooling of the 3D substrate during the adsorption of HEMA from the vapor phase and the subsequent polymerization. In general, the walls of iCVD chambers are heated with the intention of minimizing unwanted condensation of the used precursors. When planar samples are coated, radiative heating of the surrounding can cause a reduced deposition rate at the edges of the substrate.²⁵ Transferring this 2D effect to 3D t-ZnO considering that a decrease in temperature favors higher deposition rates due to higher rates of adsorption⁵², it can be assumed that at the bottom part of the template a more efficient cooling takes place. This favors the condensation and thus also the enrichment of HEMA.

After intensive structural and chemical investigation of the fabricated aero-materials, their function upon illumination with blue (405 nm) and green (520 nm) light is investigated (Figure 6).

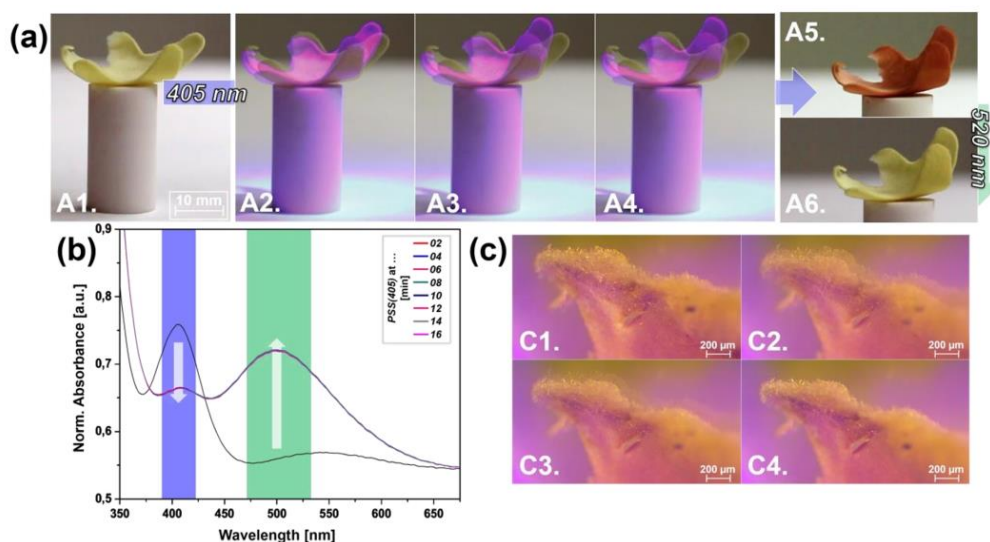


Figure 6. (a) (A1.-A4.) Illumination of the star-shaped aero-polymer with blue light causes photoinduced motion due to molecular expansion of the incorporated DA. The light beam is applied in a 45° angle to the aero-material with a distance from light source to sample of 150 mm, with the light intensity estimated to be 0.3 mW/cm^2 for both blue (405 nm) and green light (520 nm) at that distance. Blue light is applied for a total of 16 min. (A5.-A6.) After illumination with blue light, the yellow color of the aero-photoswitch changes to red, a clear deformation of the shape can be observed. This deformation is not reversible under green light irradiation. (b) The UV-vis measurements of the thin film copolymer show rapid photoisomerization of the incorporated chromophore. (c) Light microscopy of the aero-photoswitch during illumination with blue light.

Blue-light illumination of the star-shaped aero-photoswitch results in the generation of motion and ultimately in the deformation of the structure, both arms on the right-hand side move towards one another (Figure 6A1.-A4.). The polymer moves towards the light source (against the gravitational force). Therefore, softening of the polymer due to any temperature increase during irradiation and movement caused simply by the slackening of the material can be excluded. To understand the underlying principle of light induced motion observed in our aero-photoswitches, it is from fundamental importance to know how functional polymers can be designed on the microscopic scale to efficiently act as photoswitchable translators of light into motion. Such systems can transform energy input (in the case of photoswitchable systems: light) into a mechanical response (e.g. induced movement, stress, strain). One way to induce such a stress in an azo-based photoswitchable system is to generate a cross-sectional gradient of switched and unswitched chromophoric species. If the incident light has a limited penetration depth, photoisomerization is preferentially induced in the upper part, leading to a deformation of the material.⁵³ The observed chemical gradient of the incorporated chromophore benefits the application of our photoswitchable aero-structures: Compared to its bottom part, a higher concentration of incorporated diazocine is present in the upper part of the aero-photoswitch, leading to a comparatively higher number of molecules switching upon illumination. In the context of light-driven polymer systems, the photo-mechanical effect correlates with the concentration of photochromic moieties, where an increasing concentration of photochromic groups leads to an enhancement of the before mentioned effect.⁵⁴

In contrast to its parent molecule azobenzene, diazocine experiences a geometric expansion upon photoisomerization from the *cis* to the *trans* state (Figure 1), which translates into a higher degree of macromolecular expansion on the top side of the aero-structure compared to its bottom. In Figure 6a, the aero-photoswitch is placed with its DA rich side downwards and even though irradiated from the top, the star “closes” its arms against gravity in an upwards movement. The assumption that the gradient of the incorporated photoswitch as well as the geometric features of incorporated diazocine upon illumination dictate the direction of motion is supported by the fact that by placing the DA rich side of the star in an upwards position, a downward motion could be achieved (Figure S9). A comparable bending mechanism of a μm -thick polymer film containing bridged azobenzenes is proposed by Li et al. where upon illumination, the surface layer experienced photoisomerization while the bottom part remained unswitched. This resulted in a film bending away from the light source.⁵⁵ In the case of our aero-photoswitches, the direction of bending is independent from the direction of the light source due to the chromophoric gradient. Upon short illumination with green light (2 min, Figure 6A5.-A6.), it is possible to regain the yellow color, corresponding to the *cis* configuration of DA. Nevertheless, the structural deformation remains and is irreversible even under longer times of irradiation with 520 nm (Figure S10). A possible explanation for that might be the fact that during initial illumination, DA expands and thus creates free volume where chains align in a structurally favorable way, i.e. the expansion of DA gives rise to irreversible structural relaxation of the polymer matrix.

In Figure 7, locally induced motion of the aero-polymer is shown which allowed a quantitative measurement of the photoinduced movement. Moreover, limited relaxation is observed at ambient conditions (20 °C).

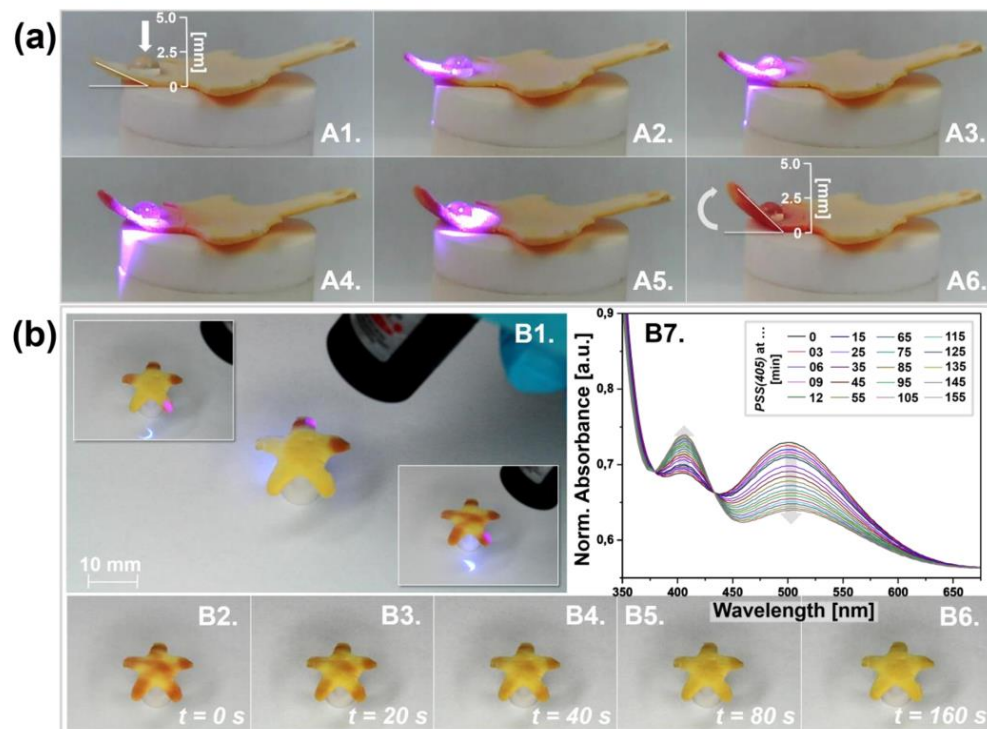


Figure 7. (a) By placing a drop of 5 μ L dH₂O on the aero-photoswitch as “paperweight” followed by selective illumination with a blue-light laser pointer, a sit-up like movement can be induced resulting in a sharp increase of the arm’s bending angle without moving the drop. (b) Punctual photoswitching of the star-shaped aero-structure, followed by a qualitative observation of relaxation accompanied by the regeneration of the yellow color after switching. When compared to the UV-vis relaxation of its thin film counterpart (B7.), it becomes obvious that the 3D structure of the aero-photoswitch significantly affects the back-switching of the incorporated DA.

Upon usage of a commercial blue laser pointer in combination with a drop of dH₂O used as counterweight, it is possible to induce rapid photoisomerization of the molecular photoswitch leading to a subsequent macroscopic, photoinduced motion (Figure 7A1.-A6.). From the point of macromolecular expansion, the bending angle of the illuminated arm sharply increased upon photoexcitation. In addition to locally induced deformation, qualitative relaxation of the aero-structure is investigated after irradiation. It exhibited a very fast regeneration of the yellow color after approx. 160 s without additional irradiation with green light (Figure 7B1.-B6.). Complementary to the UV-vis investigation, fundamental differences of the tetrapodal copolymer are observed when compared to the polymer thin film, considering both relaxation times and wettability. Whereas thermal relaxation of the aero-photoswitch takes place in minutes, its thin film counterpart shows relaxation in the frame of hours (Figure 7B7.). This allows the conclusion that the freestanding tetrapodal structure favors the back-switching of DA into the thermodynamically more stable *cis* state. Another structurally affected property, described in more detail in the Supporting Information, is wettability: Whereas the respective copolymer thin film shows a

14

hydrophilic contact angle of around 69° , the aero-photoswitch exhibit a contact angle of 124° , which can be classified as hydrophobic (Figure S11). This difference in wettability might be attributed to the highly porous structure of the aero-polymer that facilitates the enclosure of air and finally leads to a hydrophobic surface. Even though fabricated aero-photoswitches exhibit a hydrophobic behavior upon superficial wetting, contact angle measurements revealed that the synthesized copolymer itself is hydrophilic when deposited as thin film. Due to additional capillary forces originating from the tetrapodal composition, it is possible to soak the aero-structures in different polar media such as dH_2O and ethanol.

In the following section, the potential application of our functional structures as photoswitchable, biocompatible cell scaffolds are shown, where we demonstrate the attachment and proliferation of muscle cells onto the aero-photoswitches (Figure 8). A detailed biocompatibility study can be found in the Supporting Information.

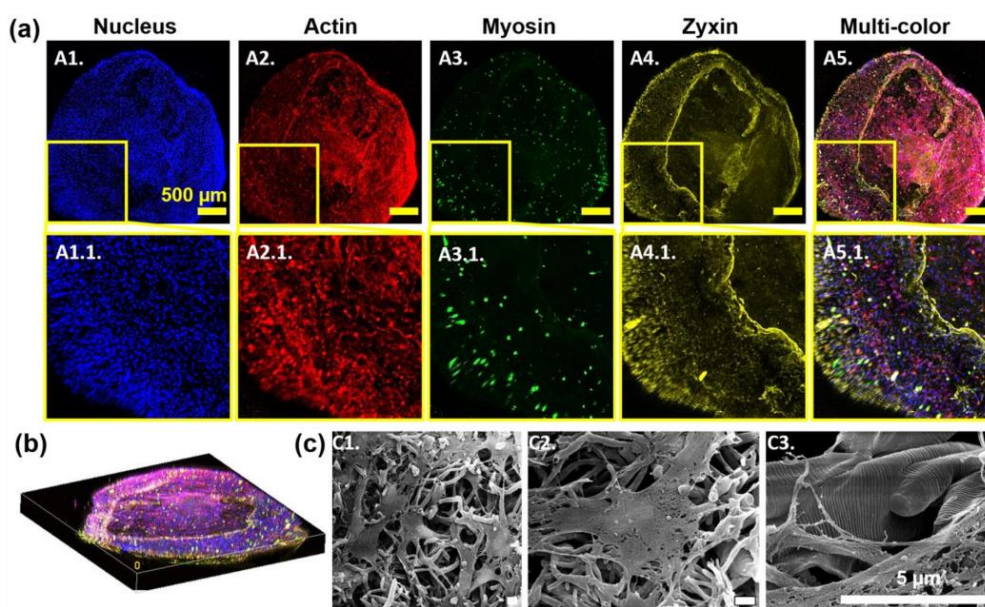


Figure 8. (a) Immunofluorescence staining of cell nuclei (blue), actin fibers (red), myosin (green) and zyxin (yellow) expression of C2C12 cells grown in aero-photoswitch scaffolds for 3 days. The whole sample (A1-A5) is shown and the distribution of cells throughout the sample is presented in (b) in a volume view. A1.1. – A5.1. show a ROI in higher magnification. (c) Scanning electron images reveal that the cells are well spread in the scaffold. More information about cell culture and cell experiments can be found in the Supporting Information.

C2C12 skeletal mouse myoblasts are used to investigate cell adhesion on the aero-photoswitches since these structures could possibly be used as stimuli-sensitive scaffolds or as photomechanical matrices with the assumed ability to trigger biochemical responses of attached cells. p(HEMA) is inherently inert to cell adhesion because of its strong hydrophilicity.⁵⁶ To allow cells to adhere to its surface, cell adhesive motifs need to be introduced, which is done here by [physisorption of](#)

15

[fibronectin](#). Furthermore, surface topography can improve cell adhesion⁵⁷ and the aero-polymers show a rippled microstructure visible in the SEM image (Figure 8C3.). Cell adhesion is analyzed by immunofluorescent evaluation of muscle cells grown on unswitched samples for three days (Figure 8a) by staining of the actin cytoskeleton and zyxin to visualize focal adhesion clusters.⁵⁸ Hoechst is used to visualize cell nuclei and anti-myosin staining to assess myotube formation. Skeletal muscle cells grow throughout the whole sample and have pronounced actin stress fibers (A2., A2.1.), which is further shown in a volume view of the sample in Figure 8b. Myosin is expressed once myogenesis starts. Generally, after three days, C2C12 cells typically begin to exit the cell cycle and start to fuse into myotubes when the cell density is high enough. In our experiments, cells are fixed after three days but some cells start to express myosin already (Figure 8A3./A3.1.). Zyxin (A4) is expressed in cells growing on the sample edge. It is a protein present in a cell's focal adhesions, which are macromolecular assemblies responsible for, e.g. transmission of mechanical forces to the extracellular environment and generally expressed at later stages in focal adhesion assembly, in contrast to e.g. paxillin.⁵⁸ Further evaluation of cell morphology is done with SEM (Figure 8c), revealing that the cells are well spread and attached between the polymeric tetrapodal arms. The results of the cell investigation show the high potential of our structures to be utilized as biocompatible, stimuli-responsive scaffolds that can be excited qualitatively through liquid medium as well (Figure S14). The utilization of AB-based, photoswitchable polymers as matrices for cell cultures seems to be a highly promising approach for the investigation of substrate mechanics on biochemical responses of cells. The aforementioned systems are highly attractive due to light being an ideal external stimulus to induce a photoreaction without the risk of changing the cellular environment in a chemical way.^{59,60} Upon investigation of a hydrogel cross-linked with a tailor made azobenzene, Lee et al. found that mesenchymal stem cells showed mechanoresponsive behavior where the phenotype of the cells could be influenced by the substrates stiffness and topology.⁶⁰ We are first to propose a photoresponsive polymer system in the context of light induced transduction which is based on diazocine instead of azobenzene. In the case of biological applications, it should be highlighted that using DA as light-responsive unit represents a major advantage on the microscopic scale since, in contrast to common AB systems, DA performs photoisomerization upon illumination with blue light. In the context of cell viability, cells are able to withstand more than three times the dose of blue (400 nm) compared to short wave ultraviolet light (350 nm)⁶¹ which leads to the conclusion that even at higher doses of light applied to our structures, cells are not negatively affected by the external stimulus. Adding solven-free, single-step iCVD as deposition method which neglects the solubility of the used precursors, we lay the foundation for future investigations of biocompatible photoactive polymer scaffolds and their mechanic effects on cellular proliferation and motility.

4. Conclusion and Outlook

In summary, we demonstrated a bottom up approach for the chemical engineering of highly porous, lightweight aero-photoswitches which are able to efficiently translate photoinduced isomerization on the molecular level to visible motion on the macroscopic scale, using a novel functionalized diazocine (DA) as a photoswitchable cross-linking agent. By utilization of the iCVD technology, we are able to coat sacrificial t-ZnO templates without solvents, directly from the gas phase. As verified by light as well as scanning electron microscopy, a chemically robust, hollow nanometer thin network remained after an etching step followed by drying in vacuum, maintaining the characteristic tetrapodal features of t-ZnO. We provide a detailed chemical as well as structural characterization of the fabricated aero-photoswitches, with clear differentiation of functional traits which originated from either the functional copolymer or the tetrapodal structure. XPS and ATR measurements verified that a chemical gradient is present considering the concentration of the incorporated photoswitch across the structure, with a higher content of DA enriching at the top part of the t-ZnO templates compared to the bottom. Photoinduced motion and visible deformation of the structures are induced by illumination with blue light and the direction of motion, in contrast to previous approaches, is independent of the illumination direction, but based on the concentration gradient of DA, which performs a molecular expansion during irradiation. This allows the conclusion that our aero-structures efficiently translate photoisomerization on the molecular level into motion on the macroscopic scale in a relatively narrow time window. By utilization of a conventional blue laser pointer, it is possible to locally induce photodriven motion, thermal and photochemical relaxation with green light showed a rapid regeneration of the yellow color, corresponding to the *cis* state of the incorporated DA. The photoinduced deformation remained locked even under irradiation with green light or moderate heating, nevertheless reversible switching of color is still present. Biological investigations revealed the biocompatibility of our structures which are still switchable in aqueous media, and due to the porous surface of the aero-photoswitches it is possible to attach cells followed by proliferation.

Straight-forward synthesis, simple post-reactional treatment and high functionality let our structures stand out as potential photoresponsive cell scaffolds. The presented results provide new pathways for future research on the effect of photoinduced stress on cell proliferation and determination.

5. Acknowledgements

This work was funded by the German Research Foundation (DFG) through the Research Training Group GRK 2154, Project P3 and P4 and the Collaborative Research Center 1261, Project A2 and B7, Project-ID 286471992-SFB1261. M. H. B. would like to thank Prof. Dr. Jan Benedikt from the Institute for Experimental and Applied Physics CAU Kiel for enabling FTIR and ATR measurements and Bui Phuong Hang for further support. C. A. and C. S. thank the Volkswagen Foundation for funding the project “Molecularly controlled, stimuli-sensitive hydrogels for dynamically adjustable biohybrid actuators”. C. S. also acknowledges funding through the Max Planck School Matter to Life supported by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), by the DFG under Germany’s Excellence Strategy 2082/1-390761711 (Cluster of Excellence 3D Matter Made to Order), and the European Research Council (CoG Grant 101001797). We would like to thank Viktoria Albert for assistance in the cell culture, Dr. Maria Villiou for help with confocal microscopy imaging and Dr. Mohammadreza Taale for SEM examination. We thank the EMCF at Heidelberg University for critical point drying scaffolds from cell experiments.

6. References

- [1]: Huang, J.; Heise, A. Stimuli responsive synthetic polypeptides derived from N-carboxyanhydride (NCA) polymerisation. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (17), 7373.
- [2]: Quek, J. Y.; Davis, T. P.; Lowe, A. B. Amidine functionality as a stimulus-responsive building block. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (17), 7326.
- [3]: Gohy, J.-F.; Zhao, Y. Photo-responsive block copolymer micelles: design and behavior. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (17), 7117.
- [4]: Wezenberg, S. J. Light-switchable Metal-Organic Cages. *Chemistry Letters* **2020**, 49 (6), 609.
- [5]: Luo, Q.; Cheng, H.; Tian, H. Recent progress on photochromic diarylethene polymers. *Polymer Chemistry* **2011**, 2 (11), 2435.
- [6]: Wang, G.; Tong, X.; Zhao, Y. Preparation of Azobenzene-Containing Amphiphilic Diblock Copolymers for Light-Responsive Micellar Aggregates. *Macromolecules* **2004**, 37 (24), 8911.
- [7]: Xu, G.; Li, S.; Liu, C.; Wu, S. Photoswitchable Adhesives Using Azobenzene-Containing Materials. *Chemistry – An Asian Journal* **2020**, 15 (5), 547.
- [8]: Kulikovska, O.; Goldenberg, L. M.; Stumpe, J. Supramolecular Azobenzene-Based Materials for Optical Generation of Microstructures. *Chemistry of Materials* **2007**, 19 (13), 3343.
- [9]: Cojocariu, C.; Rochon, P. Light-induced motions in azobenzene-containing polymers. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, 76 (7-8), 1479.
- [10]: Weis, P.; Tian, W.; Wu, S. Photoinduced Liquefaction of Azobenzene-Containing Polymers. *Chemistry – A European Journal* **2018**, 24 (25), 6494.
- [11]: Fedele, C.; Netti, P. A.; Cavalli, S. Azobenzene-based polymers: emerging applications as cell culture platforms. *Biomaterials Science* **2018**, 6 (5), 990.
- [12]: Parker, R. M.; Gates, J. C.; Rogers, H. L.; Smith, P. G. R.; Grossel, M. C. Using the photoinduced reversible refractive-index change of an azobenzene co-polymer to reconfigure an optical Bragg grating. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20 (41), 9118.
- [13]: Hsu, L.-Y.; Mainik, P.; Münchinger, A.; Lindenthal, S.; Spratte, T.; Welle, A.; Zaumseil, J.; Selhuber-Unkel, C.; Wegener, M.; Blasco, E. A Facile Approach for 4D Microprinting of Multi-Photoresponsive Actuators. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, 8, 2200801.
- [14]: Bandara, H. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (5), 1809.
- [15]: Siewertsen, R.; Neumann, H.; Buchheim-Stehn, B.; Herges, R.; Näther, C.; Renth, F.; Temps, F. Highly Efficient Reversible Z–E Photoisomerization of a Bridged Azobenzene with Visible Light through Resolved S1($n\pi^*$) Absorption Bands. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (43), 15594.

- [16]: Siewertsen, R.; Schönborn, J. B.; Hartke, B.; Renth, F.; Temps, F. Superior Z \rightarrow E and E \rightarrow Z photoswitching dynamics of dihydrodibenzodiazocine, a bridged azobenzene, by S1($n\pi^*$) excitation at $\lambda = 387$ and 490 nm. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13 (3), 1054.
- [17]: Moormann, W.; Tellkamp, T.; Stadler, E.; Röhricht, F.; Näther, C.; Puttreddy, R.; Rissanen, K.; Gescheidt, G.; Herges, R. Efficient Conversion of Light to Chemical Energy: Directional, Chiral Photoswitches with Very High Quantum Yields. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (35), 15081.
- [18]: Preußke, N.; Moormann, W.; Bamberg, K.; Lipfert, M.; Herges, R.; Sönnichsen, F. D. Visible-light-driven photocontrol of the Trp-cage protein fold by a diazocine cross-linker. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2020**, 18 (14), 2650.
- [19]: Schehr, M.; Ianes, C.; Weisner, J.; Heintze, L.; Müller, M. P.; Pichlo, C.; Charl, J.; Brunstein, E.; Ewert, J.; Lehr, M. et al. 2-Azo-, 2-diazocine-thiazols and 2-azo-imidazoles as photoswitchable kinase inhibitors: limitations and pitfalls of the photoswitchable inhibitor approach. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2019**, 18 (6), 1398.
- [20]: Krämer, R.; Nöthling, N.; Lehmann, C. W.; Mohr, F.; Tausch, M. W. E-Diazocine in Chemical Education: Synthesis, Structure, Photochromism and Thermal Stability. In *Chemphotochem* **2018**, 2 (1), 6.
- [21]: Luo, P.-F.; Xiang, S.-L.; Li, C.; Zhu, M.-Q. Photomechanical polymer hydrogels based on molecular photoswitches. In *J Polym Sci.* **2021**, 59, 2246-2264.
- [22]: Xu, F.; Feringa, B. L. Photoresponsive Supramolecular Polymers: From Light-Controlled Small Molecules to Smart Materials. In *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2204413.
- [23]: Burk, M. H.; Schröder, S.; Moormann, W.; Langbehn, D.; Strunskus, T.; Rehders, S.; Herges, R.; Faupel, F. Fabrication of Diazocine-Based Photochromic Organic Thin Films via Initiated Chemical Vapor Deposition. In *Macromolecules* **2020**, 53, 1164-1170.
- [24]: Burk, M. H.; Langbehn, D.; Rodriguez, G. H.; Reichstein, W.; Drewes, J.; Schröder, S.; Rehders, S.; Strunskus, T.; Herges, R.; Faupel, F. Synthesis and Investigation of a Photoswitchable Copolymer Deposited via Initiated Chemical Vapor Deposition for Application in Organic Smart Surfaces. In *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 1445-1456.
- [25]: Gleason K. K. *CVD Polymers*; Wiley: Weinheim, **2015**.
- [26]: Matsumura, H.; Umemoto, H.; Gleason, K. K.; Schropp, R. *Catalytic Chemical Vapor Deposition: Technology and Applications of Cat-CVD*; Wiley: Weinheim, **2019**.
- [27]: Bakker, R.; Verlaan, V.; Verkerk, A. D.; van der Werf, C. H. M.; van Dijk, L.; Rudolph, H.; Rath, J. K.; Schropp, R. E. I. Heat transfer model of an iCVD reactor. In *Thin Solid Films* **2009**, 517, 3555-3558.
- [28]: Alf, M. E.; Asatekin, A.; Barr, M.; Baxamusa, S.; Chelawat, H.; Ozaydin-Ince, G.; Petruczok, C.; Sreenivasan, R.; Tenhaeff, W.; Trujillo, N.; Vaddiraju, S.; Xu, J.; Gleason, K. K.

- Chemical Vapor Deposition of Conformal, Functional, and Responsive Polymer Films. In *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1993-2027.
- [29]: Chan, K.; Gleason, K. K. Initiated chemical vapor deposition of linear and cross-linked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for use as thin-film hydrogels. In *Langmuir* **2005**, 21, 8930-8939.
- [30]: Unger, K.; Resel, R.; Coclite, A.M. Dynamic Studies on the Response to Humidity of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels Produced by Initiated Chemical Vapor Deposition. In *Macromolecular chemistry and physics* **2016**, 217, 2372-2379.
- [31]: Christian, P.; Ehmman, H.; Coclite, A. M.; Werzer, O. Polymer Encapsulation of an Amorphous Pharmaceutical by initiated Chemical Vapor Deposition for Enhanced Stability. In *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 21177-21184.
- [32]: Bose, R.; Lau, K. K. S. Initiated chemical vapor deposition of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. In *Thin Solid Films* **2011**, 519, 4415-4417.
- [33]: Bose, R.; Lau, K. K. S. Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight PHEMA Hydrogels Synthesized Using Initiated Chemical Vapor Deposition. In *Biomacromolecules* **2010**, 11, 2116-2122.
- [34]: Kim, M.; Jeong, J.; Lee, T.; Kim, J.; Tak, Y.; Park, H.; Im, S.; Cho, B. Large-Area, Conformal, and Uniform Synthesis of Hybrid Polymeric Film via Initiated Chemical Vapor Deposition. In *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, 2000608.
- [35]: Aktas, O. C.; Schröder, S.; Veziroglu, S.; Ghorri, M.; Haidar, A.; Polonskyi, O.; Strunskus, T.; Gleason, K. K.; Faupel, F. Superhydrophobic 3D Porous PTFE/TiO₂ Hybrid Structures. In *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, No. 1801967.
- [36]: Asatekin, A.; Gleason, K. K. Polymeric Nanopore Membranes for Hydrophobicity-Based Separations by Conformal Initiated Chemical Vapor Deposition. In *Nano Lett.* **2011**, 11, 677-686.
- [37]: Ozaydin-Ince, G.; Gleason, K. K.; Demirel, M. A stimuli-responsive coaxial nanofilm for burst release. In *Soft Matter* **2011**, 7, 638-643.
- [38]: Balkan, A.; Armagan, E.; Ozaydin Ince, G. Synthesis of coaxial nanotubes of polyaniline and poly(hydroxyethyl methacrylate) by oxidative/initiated chemical vapor deposition. In *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, 8, 872-882.
- [39]: Ozaydin Ince, G.; Demirel, G.; Gleason, K. K.; Demirel, M. Highly swellable free-standing hydrogel nanotube forests. In *Soft Matter* **2010**, 6, 1635-1639.
- [40]: Schütt, F.; Zapf, M.; Signetti, S. *et al.* Conversionless efficient and broadband laser light diffusers for high brightness illumination applications. In *Nat. Commun.* **2020**, 11, 1437-1447.
- [41]: Mishra, Y.; Adelung, R. ZnO tetrapod materials for functional applications. In *Materials Today* **2018**, 21, 631-651.

- [42]: Hölken, I.; Neubüser, G.; Postica, V.; Bumke, L.; Lupan, O.; Baum, M.; Mishra, Y.; Kienle, L.; Adelung, R. Sacrificial Template Synthesis and Properties of 3D Hollow-Silicon Nano- and Microstructures. In *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 20491-20498.
- [43]: Rasch, F.; Schütt, F.; Saure, L.; Kaps, S.; Strobel, J. *et al.* Wet-Chemical Assembly of 2D Nanomaterials into Lightweight, Microtube-Shaped, and Macroscopic 3D Networks. In *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 44652-44663.
- [44]: Schütt, F.; Signetti, S.; Krüger, H.; Röder, S.; Smazna, D.; Kaps, S.; Gorb, S.; Mishra, Y.; Pugno, N.; Adelung, R. Hierarchical self-entangled carbon nanotube tube networks. In *Nature Communications* **2017**, 8, 1215.
- [45]: Barg, I.; Kohlmann, N.; Rasch, F.; Strunskus, T.; Adelung, R.; Kienle, L.; Faupel, F.; Schröder, S.; Schütt, F. Strain-Invariant, Highly Water Stable All-Organic Soft Conductors Based on Ultralight Multi-Layered Foam-Like Framework Structures. In *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2212688.
- [46]: Maier, M. S.; Hüll, K.; Reynders, M.; Matsuura, B. S.; Leippe, P.; Ko, T.; Schäffer, L.; Trauner, D. Oxidative Approach Enables Efficient Access to Cyclic Azobenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (43), 17295.
- [47]: Fisher, T.; Meierhoefer, A. Substituent effects in free-radical reactions. A study of 4-substituted 3-cyanobenzyl free radicals. *The Journal of Organic Chemistry* **1978**, 43 (2), 224.
- [48]: Fisher, T. H.; Meierhoefer, A. W. On the nature of the phenylazo group. *Tetrahedron* **2019**, 31 (17), 1975.
- [49]: Gharahcheshmeh, M.; Robinson, M. T.; Gleason, E. F.; Gleason, K. K. Optimizing the Optoelectronic Properties of Face-On Oriented Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) via Water-Assisted Oxidative Chemical Vapor Deposition. In *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 2008712.
- [50]: Schröder, S.; Strunskus, T.; Rehders, S.; Gleason, K. K.; Faupel, F. Tunable polytetrafluoroethylene electret films with extraordinary charge stability synthesized by initiated chemical vapor deposition for organic electronics applications. In *Scientific Reports* **2019**, 9, 2237.
- [51]: Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 2001.
- [52]: Ozaydin-Ince, G.; Gleason, K. K. Transition between kinetic and mass transfer regimes in the initiated chemical vapor deposition from ethylene glycol diacrylate. In *J. Vac. Sci. Technol. A* **2009**, 27, 1135.
- [53]: Ikeda, T.; Mamiya, J.; Yu, Y. Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers. In *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 506-528.
- [54]: Barrett, C.; Mamiya, J.; Yager, K.; Ikeda, T. Photomechanical effects in azobenzene-containing soft materials. In *Soft Matter* **2007**, 3, 1249-1261.

- [55]: Li, S.; Han, G.; Zhang, W. Concise Synthesis of Photoresponsive Polyureas Containing Bridged Azobenzenes as Visible-Light-Driven Actuators and Reversible Photopatterning. In *Macromolecules* **2018**, 51, 4290-4297.
- [56]: Hanak, B.; Hsieh, C.; Donaldson, W.; Browd, S.; Lau, K. K. S.; Shain, W. Reduced Cell Attachment to Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Coated Ventricular Catheters in Vitro. In *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **2018**, 106, 1268-1279.
- [57]: Ventre, M.; Natale, C.; Rianna, C.; Netti, P. Topographic cell instructive patterns to control cell adhesion, polarization and migration. In *J. R. Soc. Interface* **2014**, 11, 20140687.
- [58]: Legerstee, K.; Geverts, B.; Slotman, J.; Houtsmuller, A. Dynamics and distribution of paxillin, vinculin, zyxin and VASP depend on focal adhesion location and orientation. In *Scientific Reports* **2019**, 9, 10460.
- [59]: Rosales, M.; Mabry, K.; Nehls, E.; Anseth, K. Photoresponsive Elastic Properties of Azobenzene-Containing Poly(ethylene-glycol)-Based Hydrogels. In *Biomacromolecules* **2015**, 16, 798-806.
- [60]: Lee, I.; Dobre, O.; Richards, D.; Ballestrem, C.; Curran, J.; Hunt, J.; Richardson, S.; Swift, J.; Wong, L. Photoresponsive Hydrogels with Photoswitchable Mechanical Properties Allow Time-Resolved Analysis of Cellular Responses to Matrix Stiffening. In *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 7765-7776.
- [61]: The International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection. On Limits of Exposure to Ultraviolet Radiation of Wavelength Between 180 nm and 400 nm (Incoherent Optical Radiation). In *Health Physics* **2004**, 87, 171-186.

8. „Arindiazocine“ als universeller, photochromer Baustein

Mit der CuAAC-Reaktion am Diazocin konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits erfolgreich ein Konzept entwickelt werden, um Diazocine synthetisch einfach und universell zu funktionalisieren und dabei möglichst die guten photochemischen Eigenschaften zu bewahren (vgl. **Abschnitt 3** und **4**). Ein Nachteil dieses Konzeptes ist allerdings, dass die Anknüpfung der Substituenten pro Diazocinseite nur über eine Bindung erfolgt, sodass keine optimale Kraftübertragung von dem Photoschalter erfolgt (vgl. **Abschnitt 1.5.3**). In dem folgenden Projekt sollte daher eine Strategie entwickelt und synthetisch umgesetzt werden, welche dieselben Bedingungen hinsichtlich Funktionalisierbarkeit und Erhalt der photochemischen Eigenschaften erfüllt, jedoch zusätzlich eine Funktionalisierung über zwei Anknüpfungspunkte je Diazocinseite ermöglicht.

8.1 Konzeption

Das Ziel, eine Funktionalisierung über zwei Kohlenstoffatome je Diazocinseite aufzubauen, führt gewöhnlich zu einer Makrocyclisierungsreaktion. Dabei ergeben sich jedoch häufig Nachteile wie etwa die Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten.^[191] Eine alternative Möglichkeit ist die *in situ* Generierung und anschließendes Abfangen eines Arins. Bei Arinen handelt es sich um hochreaktive, zyklische Alkine, die vor allem in der Naturstoffsynthese bei der Darstellung polycyclischer Systeme Anwendung finden.^[192]

Die hohe Reaktivität lässt sich auf die Biegung der C-C-Dreifachbindung zurückführen, wodurch einerseits die Überlappung der p-Orbitale in der Ringebene reduziert wird, andererseits aber auch das LUMO-Energieniveau stark gesenkt wird, bei etwa gleichbleibender Energie für das HOMO.^[192d, 193] Eine Vielzahl der Generierungsmethoden für Arine ist mit harschen Reaktionsbedingungen wie starken Basen oder hohen Temperaturen verbunden und somit ungeeignet für die Anwendung in Diazocinen.^[194] Es sind aber auch Methoden bekannt, die potentiell mit Diazocinsystemen kompatibel sind (s. **Abb. 8.1**).

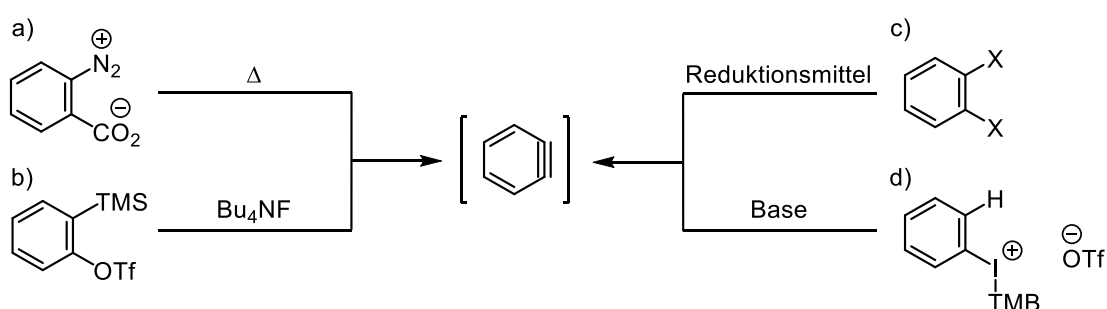


Abb. 8.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit angestrebten Methoden für die Generierung des Arins im Diazocingerüst.

Dazu gehört das Erhitzen des inneren Salzes einer Anthranilsäure (s. **Abb. 8.1a**), die fluoridinduzierte Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe (TMS) gefolgt von der konsekutiven Abspaltung einer Triflatgruppe (s. **Abb. 8.1b**), die Reduktion eines *ortho*-dihalogenierten Aromaten (s. **Abb. 8.1c**), oder die Deprotonierung des α -Protons einer aromatischen hypervalenten Iodspezies (s. **Abb. 8.1d**).

Nach ihrer Generierung können Arine *in situ* mit unterschiedlichen Reaktionen abgefangen werden.^[195] Dies sollte im Rahmen dieser Arbeit über [4+2]-Cycloaddition erfolgen.

Übertragen auf das Diazocinsystem galt es zunächst eine geeignete Arinvorläuferverbindung, also ein Diazocin welches auf jeder Seite eines der zuvor (s. **Abb. 8.1**) vorgestellten Substitutionsmuster aufweist, synthetisch darzustellen. Anschließend wird die Generierung des Arins induziert, sodass dieses daraufhin mittels geeigneter Diene abgefangen werden kann. Je nach verwendetem Dien lässt sich somit eine große Variabilität an Funktionalitäten und Strukturen mit dem Diazocin kombinieren (s. **Abb. 8.2**).

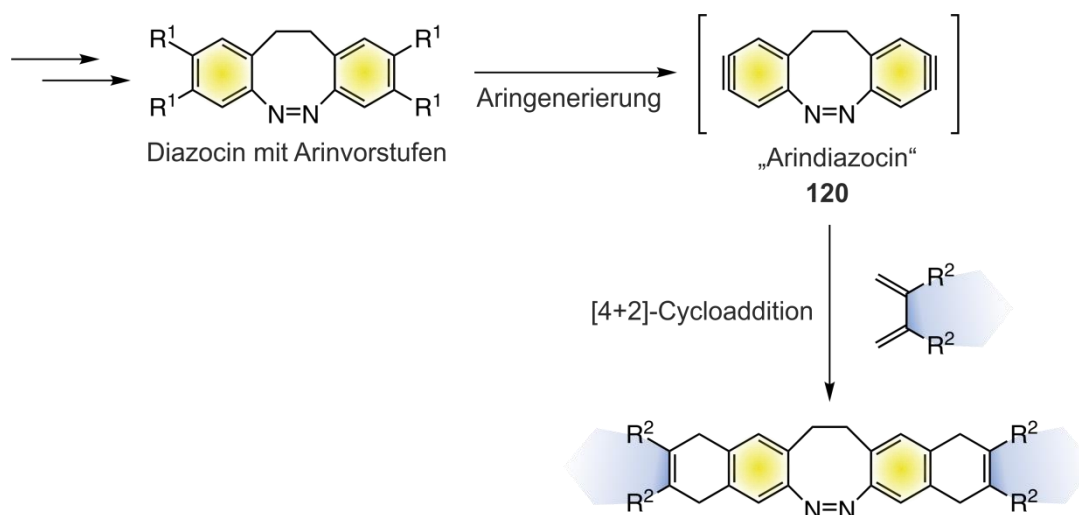


Abb. 8.2: Generelles synthetisches Vorgehen bei der Diazocinfunktionalisierung über das Arindiazocin **120** als Zwischenstufe. Zunächst sollte das Arindiazocin ausgehend von einer geeigneten Vorläuferverbindung generiert werden, welches anschließend *in situ* mit einem funktionalisierten Dien in einer Cycloaddition weiterreagiert.

Bei dieser Funktionalisierungsmethode kann eine optimale Kraftübertragung vom Diazocin auf die neuen Substituenten erreicht werden, da die Verknüpfung über zwei Kohlenstoffatome des Diazocins erfolgt. Darüber hinaus ist der Erhalt der photochemischen Eigenschaften zu erwarten, da der Photoschalter elektronisch von den Substituenten entkoppelt ist.

8.2 Syntheseversuche zur Generierung des Arindiazocins **120** über die Anthranilsäure **121**

Eine der ältesten und auch häufig genutzten Vorgehensweisen um Arine zu generieren, ist das Erhitzen eines Diazonium-Kations mit einem *ortho*-ständigen Carboxylat, wobei elementarer Stickstoff und Kohlenstoffdioxid abgespalten werden.^[196] Dabei sind moderate Temperaturen ausreichend, unter denen das Diazocingrundgerüst stabil ist.^[197]

Die Vorstufe für die Generierung des Arins am Diazocin wäre demnach das innere Salz **122**, welches aus dem anthranilsäuresubstituierten Diazocin **121** dargestellt werden kann (s. **Abb. 8.3**). Für die Synthese des Diazocins **121** sollte so vorgegangen werden, dass das benötigte Substitutionsmuster aus Aminofunktion und Säuregruppe bereits im Monomer vorliegt. Dieses sollte anschließend über die bereits bekannten Syntheseschritte Dimerisierung und Azocyclisierung zum Diazocin **121** umgesetzt werden. Da weder freie Amino- noch Carbonsäuregruppen mit der Dimerisierungs- und der Cyclisierungsreaktion kompatibel sind, war die Nutzung von Schutzgruppen für beide funktionellen Gruppen nötig.

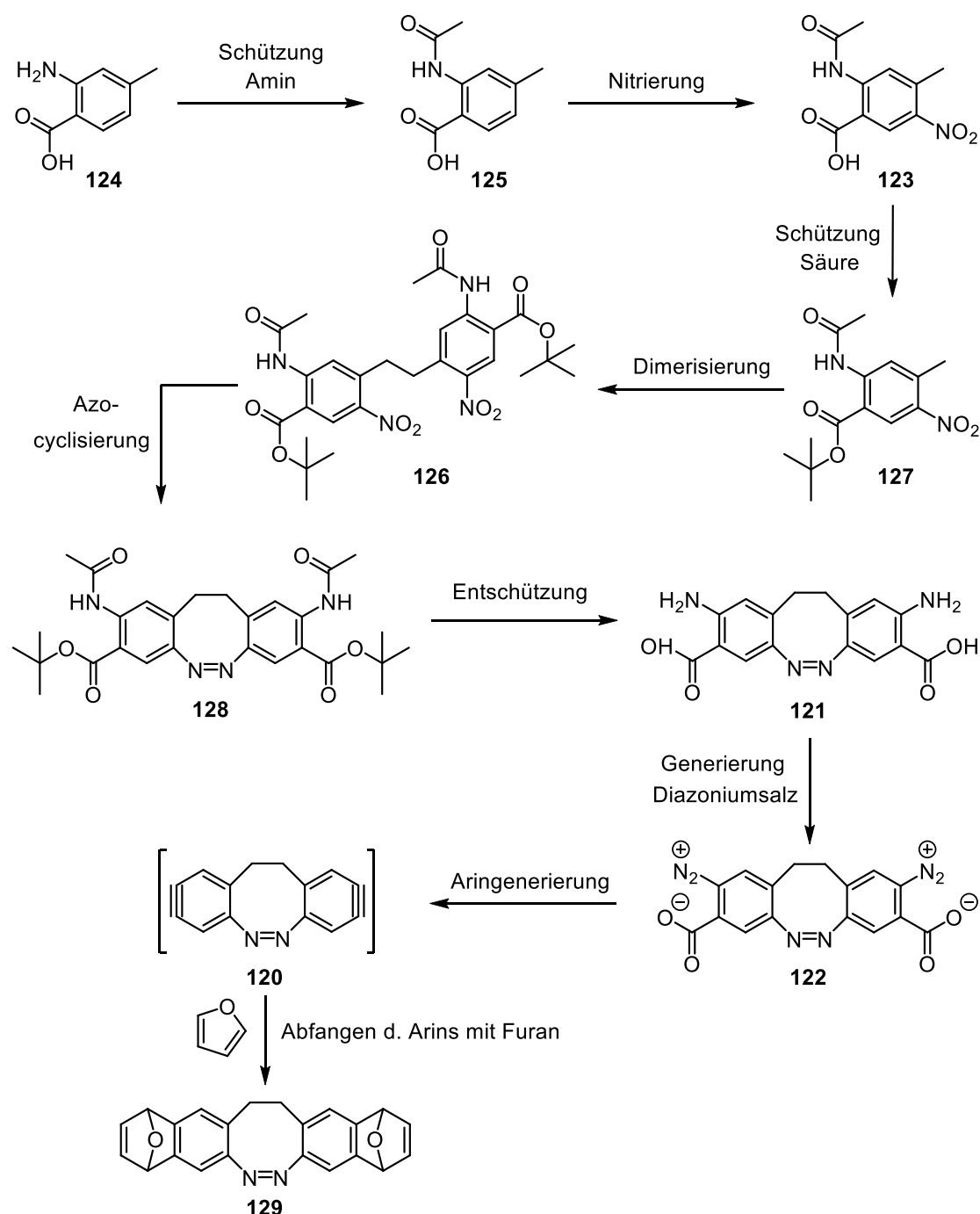


Abb. 8.3: Syntheseschema für die Generierung des Arindiazocins **120** über das Anthranilsäure-substituierte Diazocin **121**.

8.2.1 Synthese des Acetamids **123**

Das nitrierte Acetamid **123** sollte ausgehend von dem kommerziell erhältlichen, entsprechend substituierten Toluol **124** über eine Schätzung der Aminofunktion als Acetamid, gefolgt von anschließender Nitrierung, dargestellt werden (s. **Abb. 8.4**).^[198] Die Schätzungsreaktion wurde durch Erhitzen des Eduktes **124** in Essigsäure unter Anwesenheit von Essigsäureanhydrid durchgeführt. Das Produkt **125** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit 89%iger Ausbeute erhalten und anschließend durch Umsetzung mit Salpetersäure bei 0 °C nitriert. Im Verlauf der säulenchromatographischen Aufreinigung zeigte sich, dass die Nitrierung unerwartet unselektiv verlaufen ist. Das gewünschte, in 5-Position nitrierte Produkt, konnte so lediglich

in einer Ausbeute von 31 % erhalten werden. Die Nitrierung in 3-Position ist aufgrund der Substituenteneffekte ähnlich priorisiert; mit Blick auf die sterischen Effekte wurde allerdings die bevorzugte Bildung des gewünschten Produktes erwartet. Diese Annahme bestätigte sich experimentell nicht, jedoch konnten die beiden Regioisomere säulenchromatographisch voneinander getrennt werden. Die Verbindungen **123** und **125** wurden in einer betreuten Arbeit von PETERSEN dargestellt.^[199]

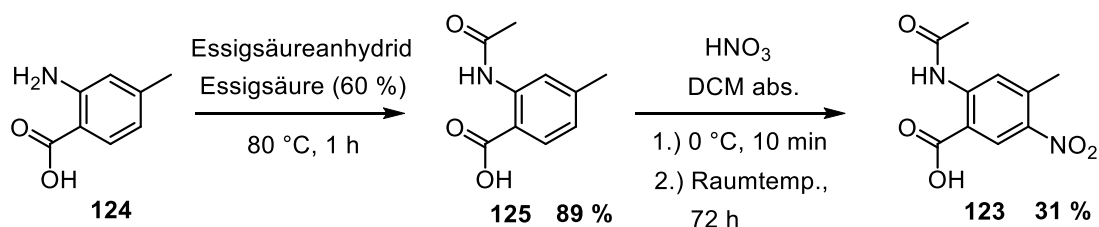


Abb. 8.4: Die Schützung der Aminofunktion als Acetamid wurde mit Essigsäureanhydrid unter sauren Bedingungen durchgeführt. Das Acetamid **125** wurde anschließend mit rauchender Salpetersäure nitriert, um das Zwischenprodukt **123** zu erhalten.

8.2.2 Versuchte Synthese der Diazocinvorstufe **126**

Für die Umsetzung des Monomers **123** in der etablierten Dimerisierungsreaktion, ist es nötig, die Säurefunktion zu schützen, um Nebenreaktionen wie etwa Deprotonierung zu verhindern. Es hat sich herausgestellt, dass Carbonsäuren als *tert*-Butyl Ester geschützt und anschließend zu den entsprechenden Diazocinvorstufen dimerisiert werden können (s. **Abb. 8.5**).^[56b] Aufgrund der säurelabilität dieser Schutzgruppe wurde die Esterbildung als letzter Reaktionsschritt vor der Dimerisierungsreaktion durchgeführt.

Zur Schützung wurde das Edukt **123** mit Isobuten (8%ige Lösung in DCM) umgesetzt. Zusätzlich wurde eine katalytische Menge Schwefelsäure zugegeben, was zu einer Protonierung der Doppelbindung des Butens führt. Anschließend wird das gebildete Kation nukleophil durch den Sauerstoff der Säurefunktion angegriffen, sodass das Produkt **127** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer betreuten Arbeit von PETERSEN erhalten werden konnte.^[199] Bei der Aufarbeitung des Rohproduktes ist darauf zu achten, die enthaltene katalytische Säure nicht aufzukonzentrieren, da es ansonsten zur erneuten Abspaltung der Schutzgruppe kommt. Auf diese Problematik war vermutlich die geringe Ausbeute von lediglich 10 % zurückzuführen.

Die Dimerisierungsreaktion zur Diazocinvorstufe **126**, welche anschließend zum entsprechenden Diazocin **128** cyclisiert werden sollte, wurde nach dem üblichen und bereits diskutierten Vorgehen (vgl. **Abschnitt 3**) durchgeführt. Auch eine Variation der Reaktionszeiten und der verwendeten Äquiv. an Reagenzien führte in keinem Fall zu einer nachweisbaren Produktbildung. Möglicherweise kam es im Reaktionsverlauf zur Deprotonierung der Amidprotonen und in der Folge zur Bildung von Nebenprodukten.

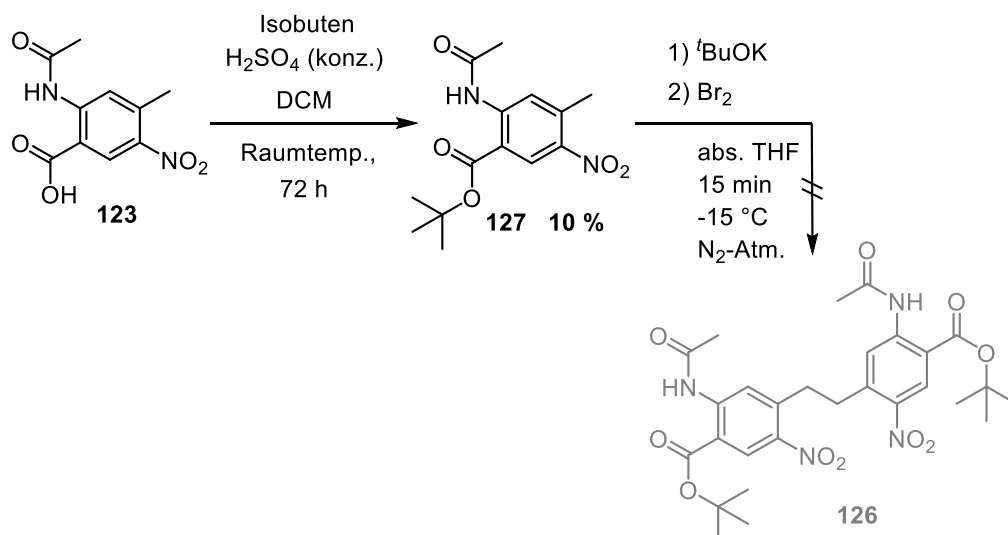


Abb. 8.5: Um Nebenreaktionen im Rahmen der Dimerisierung zur Diazocinvorstufe **126** zu vermeiden, wurde das Monomer **123** zunächst als *tert*-Butylester **127** geschützt. Bei der darauf folgenden Dimerisierungsreaktion konnte keine Produktbildung festgestellt werden.

8.2.3 Alternative Syntheseroute für die Darstellung des Anthranilsäurediazocins **121**

Um das im Rahmen dieses Projektes als Zielverbindung ausgegebenen Furan-Addukt **129** trotz des Scheiterns des ursprünglich geplanten Syntheschemas über die Anthranilsäure **121** darzustellen, wurde ein alternativer Syntheseweg verfolgt. Die Grundidee dieser Syntheseroute war es, die Aminfunktion der Anthranilsäure erst auf der Stufe des Diazocins über eine ULLMANN-Reaktion, ausgehend vom Bromsubstituenten, einzuführen (s. **Abbildung 8.6**). Auf diese Weise ist keine Schützung und Entschützung im Syntheseverlauf nötig.

Die Nitrierung der Benzoesäure **130** zur Verbindung **131**, die Umsetzung mit Isobuten zur *tert*-Butyl-geschützten Benzoesäure **132**, sowie die anschließende Dimerisierung zur Diazocinvorstufe **133**, wurden analog zu den zuvor bereits diskutierten Synthesen in einer betreuten Arbeit von PETERSEN durchgeführt (vgl. **Abschnitte 8.2.2** und **8.2.3**).^[199] Es wurde versucht, die anschließende Azocyclisierung zur Verbindung **134** unter den für Diazocine gängigen reduktiven Reaktionsbedingungen wie $\text{Zn}/\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, Glucose und Pb/TEA durchzuführen, jedoch ohne Erfolg. Alternativ bietet sich die Azokondensation auf oxidativem Wege an, allerdings konnte die dazu nötige Aminvorstufe nicht durch Reduktion der Nitroverbindung **133** mittels Zinn(II)-chlorid erhalten werden. Da auch eine Variation der Schutzgruppe für die Carbonsäuregruppen synthetisch nicht zielführend war, wurde diese Syntheseroute ebenfalls verworfen.

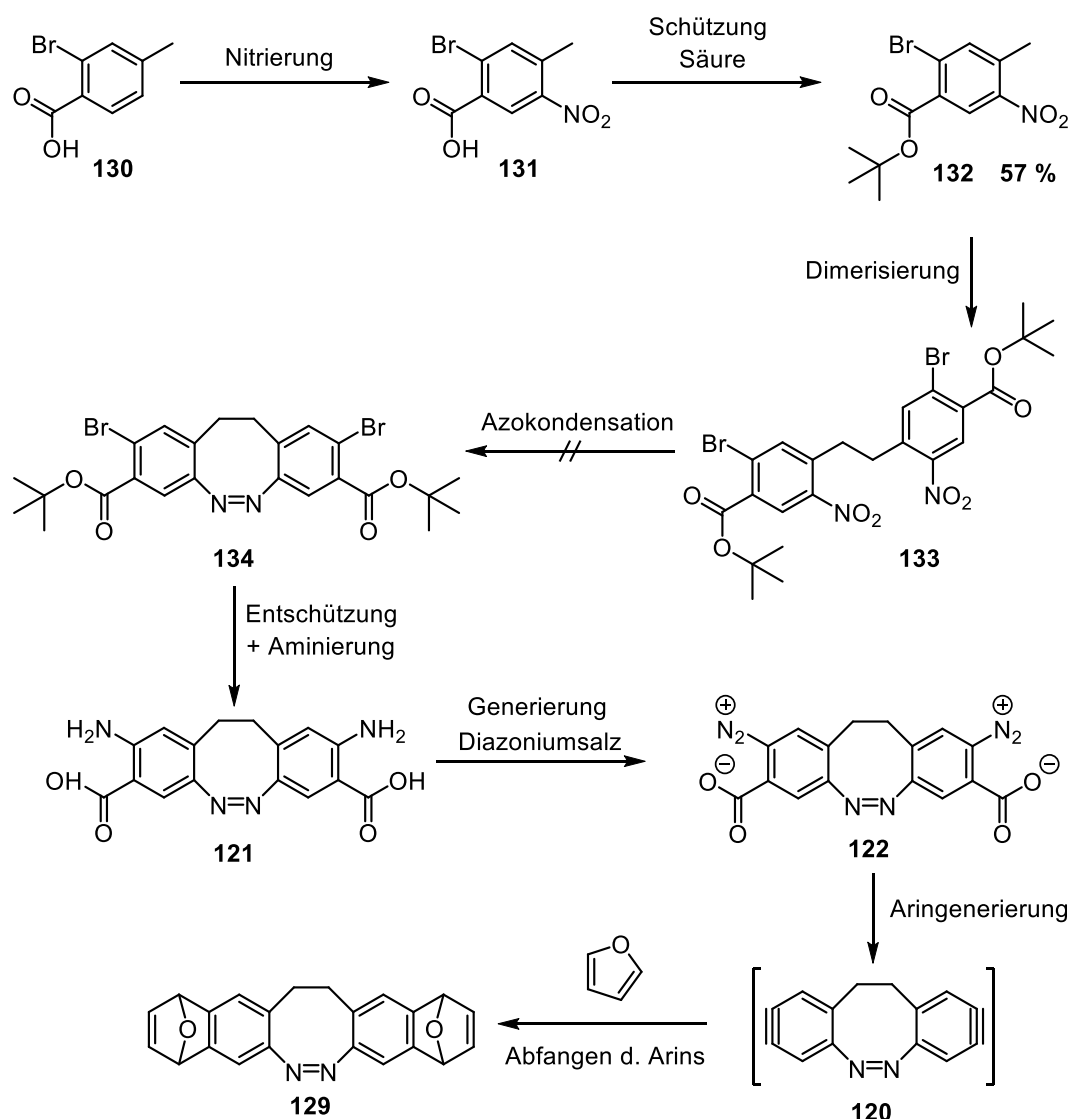


Abbildung 8.6: Alternatives Syntheschema für die Darstellung des Anthranilsäurediazocins **121**, welches als Precursor für die Generierung des Arindiazocins **120** dienen sollte.

8.3 Syntheseveruche zur Generierung des Arindiazocins **120** über den KOBAYASHI-Precursor

Das Substitutionsmuster einer TMS- und *ortho*-Triflatgruppe bietet die Möglichkeit, Arine unter milden Bedingungen fluoridinduziert zu generieren.^[200] Gerade für die Anwendung in Diazocinsystemen bietet sich diese Methode an, da auf das häufig inkompatible Erhitzen und die Nutzung starker Basen verzichtet werden kann. Darüber hinaus verspricht die Aringenerierung auf diesem Wege zumeist hohe und verlässliche Ausbeuten.^[201] Eine vielversprechende Ausgangsverbindung zur Darstellung des entsprechenden Arinprecursors, ist das brom- und *ortho*-alkoholfunktionalisierte Diazocin **135**. Die Einführung der Silylgruppe könnte anschließend beispielsweise über eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung, oder aber eine Substitutionsreaktion erfolgen.^[202] Anschließend könnte die Umwandlung der Alkoholgruppe in eine Triflatgruppe erfolgen (s. **Abb. 8.7**).^[203]

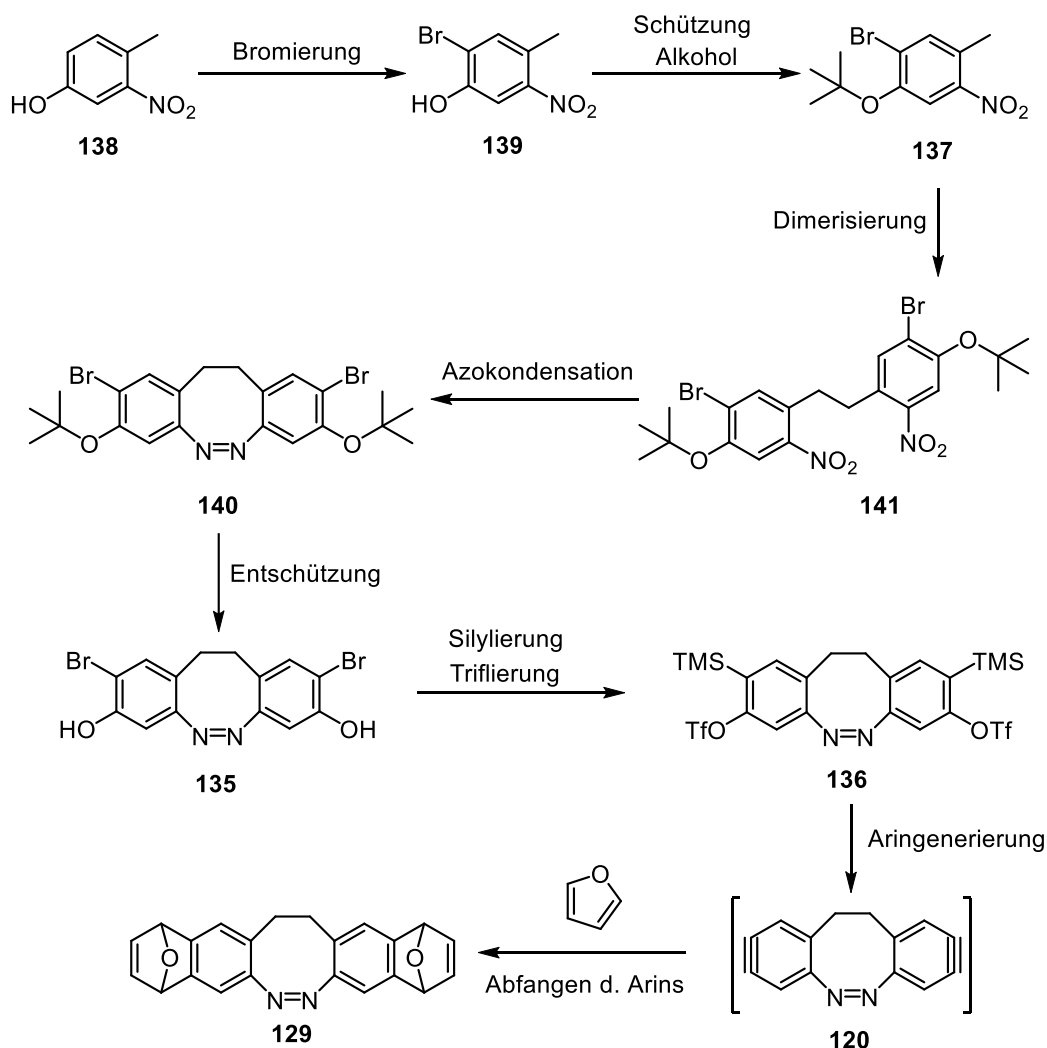


Abb. 8.7: Die Aringenerierung nach dem Prinzip von KOBAYASHI sollte fluoridinduziert ausgehend von dem entsprechend substituierten Diazocin **136** erfolgen.

8.3.1 Synthese des Monomerbausteins **137**

Um das gewünschte Substitutionsmuster im Diazocin zu erreichen, wurde damit begonnen, dieses im entsprechenden Monomer aufzubauen. Dazu wurde das alkoholsubstituierte Nitrotoluol **138** mit elementarem Brom zum vierfachsubstituierten Aromaten **139** umgesetzt (s. **Abb. 8.8**). Aufgrund der gegenteiligen Substituenteneffekte wurde ein Isomerengemisch bestehend aus dem gewünschten, in 2-Position bromierten Phenol **139**, sowie dem entsprechend in 3-Position bromierten Aromaten erhalten. Darauf ist auch die verhältnismäßig geringe Ausbeute von 49 % in der das Produkt **139** nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhalten wurde, zurückzuführen. Für die Dimerisierung des Monomers war es nötig die Alkoholgruppe vor Deprotonierung zu schützen. Eine Umsetzung zum *tert*-Butylether wurde daher anschließend unter analogen Bedingungen wie im Falle der Carbonsäure **127** (vgl. **Abschnitt 8.2.2**) mittels Isobuten säurekatalysiert durchgeführt. Die Verbindungen **139** und **137** wurde in einer betreuten Arbeit von RÖMER dargestellt.^[204]

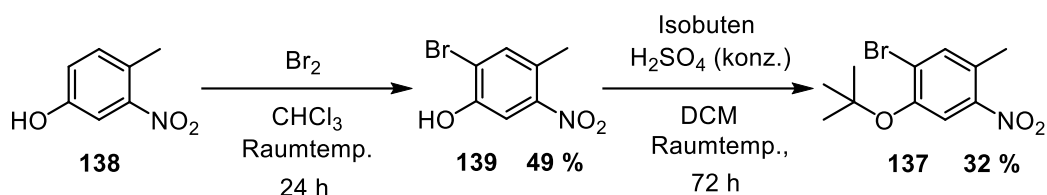


Abb. 8.8: Das nötige Substitutionsmuster des Monomers **137** wurde über eine Bromierung des Phenols **138** gefolgt von säurekatalysierter *tert*-Butylschützung der Alkoholfunktion mittels Isobuten erzielt.

8.3.2 Synthese des Diazocins **140**

Das Monomer **137** wurde anschließend über den üblichen Weg der oxidativen Dimerisierung zur Diazocinvorstufe **141** umgesetzt. Die abschließende Azocyclisierung zum Diazocin **140** wurde anschließend unter reduktiven Bedingungen in zwei Schritten durchgeführt (vgl. **Abschnitt 1.4.1**), wobei das zunächst generierte Hydrazinderivat nicht isoliert, sondern direkt oxidativ zum Diazocin **140** umgesetzt wurde (s. **Abb. 8.9**). Bei dieser Zweischristsynthese ohne Aufreinigung nach dem ersten Reaktionsschritt sind die Ausbeuten zumeist verhältnismäßig gering, in diesem Fall wurden 19 % des Diazocins **140** isoliert. Weitere gebildete Nebenprodukte wurden nicht charakterisiert, allerdings tritt der Erfahrung nach bei dieser Reaktion häufig eine Überreduktion zur entsprechenden Diaminkomponente auf. Die Verbindungen **141** und **140** wurden in einer betreuten Arbeit von RÖMER dargestellt.^[204]

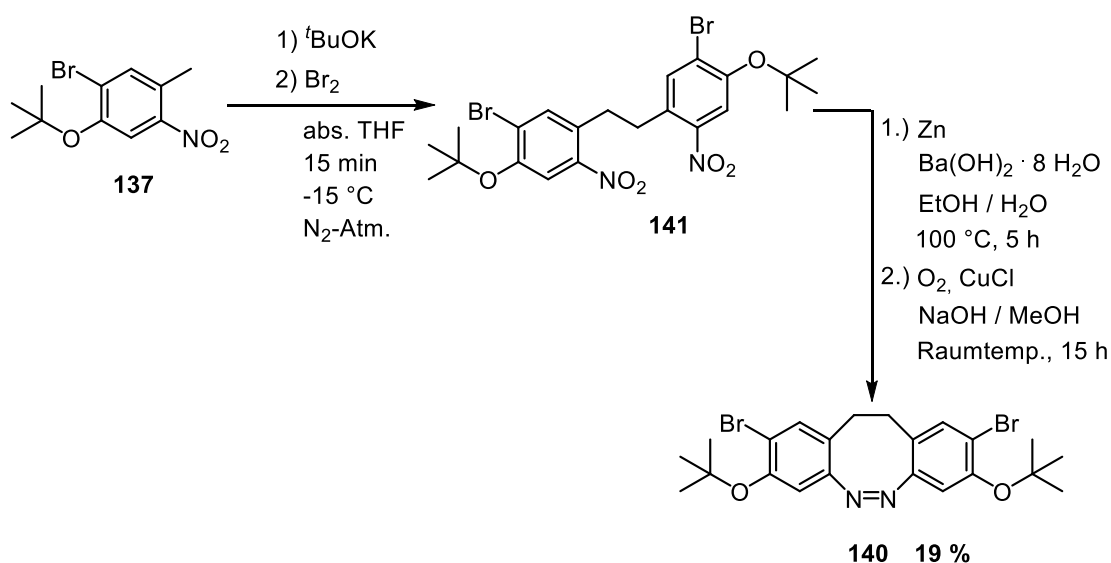


Abb. 8.9: Das Monomer **137** wurde oxidativ zur Diazocinvorstufe **141** dimerisiert. Die anschließende Azokondensation zum Diazocin **140** wurde unter reduktiven Bedingungen durchgeführt.

8.3.3 Kreuzkupplungsversuche zur Einführung der TMS-Gruppe

Um die TMS-Gruppe am Diazocin **140** einzuführen, sollte anschließend eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung durchgeführt werden. Alternativ wurde diese Kreuzkupplung ebenfalls an der Diazocinvorstufe **141** getestet, da für dieses System veränderte elektronische Bedingungen im Vergleich zum Diazocin **140** erwartet wurden. Für diese Syntheseversuche wurden unterschiedliche *in situ* gebildete Palladiumkatalysatoren

genutzt. Die verwendete Base und das Lösungsmittel wurden ebenfalls variiert (s. **Abb. 8.10**, s. **Tab. 8.1**). In keinem der Synthesansätze konnte die Bildung des Produktes **142** beziehungsweise **143** festgestellt werden. Da ebenfalls keine Dehalogenierung der Edukte **140** oder **141** festgestellt werden konnte, lässt sich schlussfolgern, dass die genutzten Katalysator-Ligand-Systeme für die verwendeten Eduktstrukturen nicht geeignet waren.^[202a, 202b]

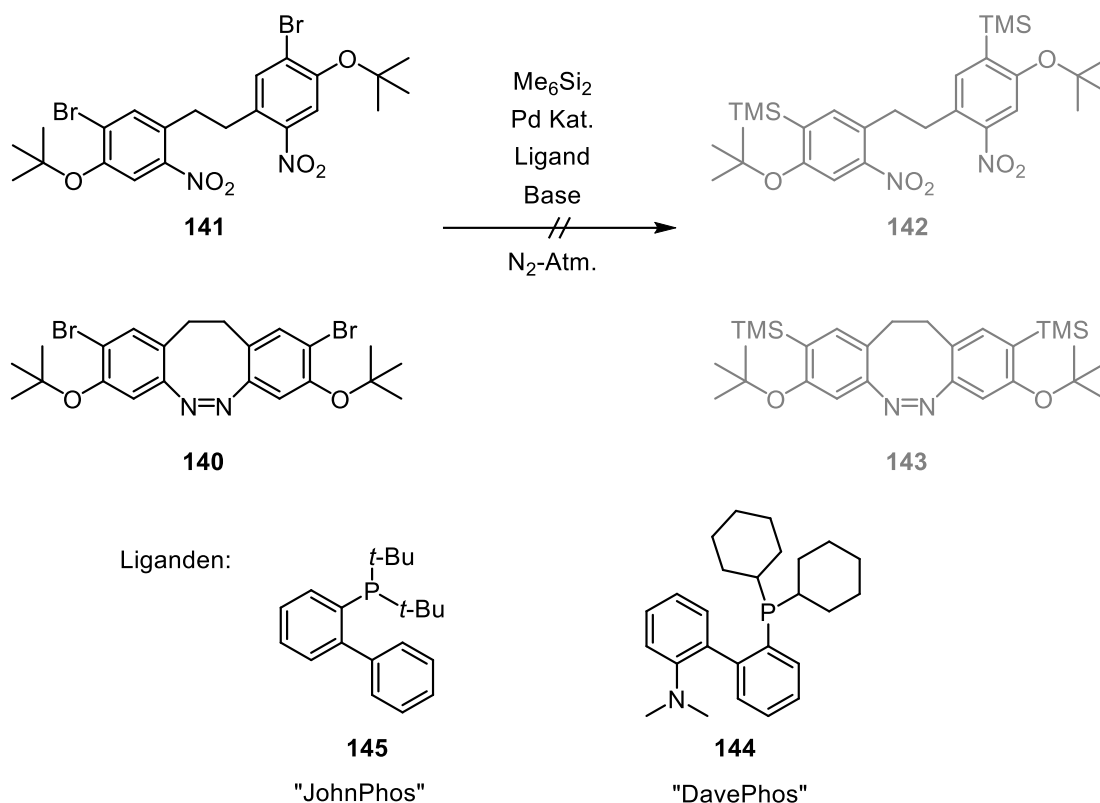


Abb. 8.10: Die palladiumkatalysierte Silylierung der Edukte **140** und **141** war nicht erfolgreich. Die Reagenzien und Reaktionsbedingungen der unterschiedlichen Ansätze sind in **Tab. 8.1** zusammengefasst.

Tab. 8.1: Die Silylierungsversuche an den Edukten **140** und **141** wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

Nr.	Edukt	Pd Kat.	Ligand	Base	Bedingungen ^a
1	141	$\text{Pd}_2\text{dba}_3^b$	144	KF	DMF, 100 °C, 24 h
2	141	$\text{Pd}_2\text{dba}_3^b$	144	LiOAc	DMF, 100 °C, 24 h
3	141	$\text{Pd}_2\text{dba}_3^b$	145	LiOAc	DMF, 100 °C, 24 h
4	141	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4^c$	145	KF	DMF, 100 °C, 24 h
5	140	$\text{Pd}_2\text{dba}_3^b$	145	KF	DMF, 150 °C, 24 h
6	140	$\text{Pd}_2\text{dba}_3^b$	145	KF	Dioxan, 90 °C, 22 h

^a es wurden absolute Lösungsmittel verwendet ^b Pd_2dba_3 = Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(o)

^c $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ = Palladium-tetrakis(triphenylphosphin)

8.3.4 Alternativer Syntheseversuch zur Darstellung des Arin-Precursors 136 ausgehend von dem Diazocin 140

Da die ursprüngliche Syntheseroute zur Einführung der TMS-Gruppe über eine Kreuzkupplungsreaktion am Diazocin nicht zielführend war, wurde ein alternatives Vorgehen zur Darstellung des Arinprecursors verfolgt (s. **Abb. 8.11**). Dabei wird die freie Hydroxylgruppe zunächst mit Hexamethyldisilazan (HMDS) zum Trimethylsilylether umgesetzt.^[205] Anschließend wird bei -78 °C durch Zugabe von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) ein Halogen-Metallaustausch am aromatischen System vorgenommen, woraufhin eine intramolekulare Übertragung der Silylgruppe induziert wird. Anschließend erfolgt bei erniedrigten Temperaturen die Triflierung der nun freien Alkoholfunktion durch Triflatanhydrid. Zur Entschützung des Alkohols wurde das Diazocin **140** bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit Trifluoressigsäure versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Diazocin **135** in einer Ausbeute von 17 % erhalten werden.

Nach der anschließenden Silylierung mit HMDS wurde das Rohprodukt nicht weitergehend analysiert, sondern analog zur Literatur direkt in der Lithiierungs- beziehungsweise Triflierungsreaktion umgesetzt.^[205] Für diese Reaktionssequenz wurde eine Temperatur von -98 °C per entsprechender Kältemischung eingestellt, da bekannt ist, dass Diazocine unter Anwesenheit von *n*-BuLi nicht ausreichend stabil sind. Solche Reaktionen lassen sich möglicherweise durchführen, wenn eine ausreichend reaktive funktionelle Gruppe am Diazocin vorhanden ist, die bevorzugt reagiert. Um die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen zu minimieren, wurde eine stark erniedrigte Temperatur gewählt. Nach der finalen Triflierung und folgender Aufarbeitung konnte per ¹H-NMR Spektroskopie sowie Dünnschichtchromatographie anhand des Rohproduktes weder eine Bildung des gewünschten Produktes **136**, noch die Anwesenheit von Eduktresten festgestellt werden. Da das Rohprodukt keinerlei photoschaltbare Eigenschaften aufwies, wurde ebenfalls davon ausgegangen, dass keine der hypothetisch entstehenden Zwischenprodukte enthalten sind. Möglicherweise kam es durch Zugabe der metallorganischen Verbindung zur Zersetzung der Diazocine. Da das nötige Edukt **135** nur mit großem Aufwand in ausreichenden Mengen hergestellt werden konnte, wurde von weiteren Untersuchungen dieser Reaktionssequenz abgesehen.

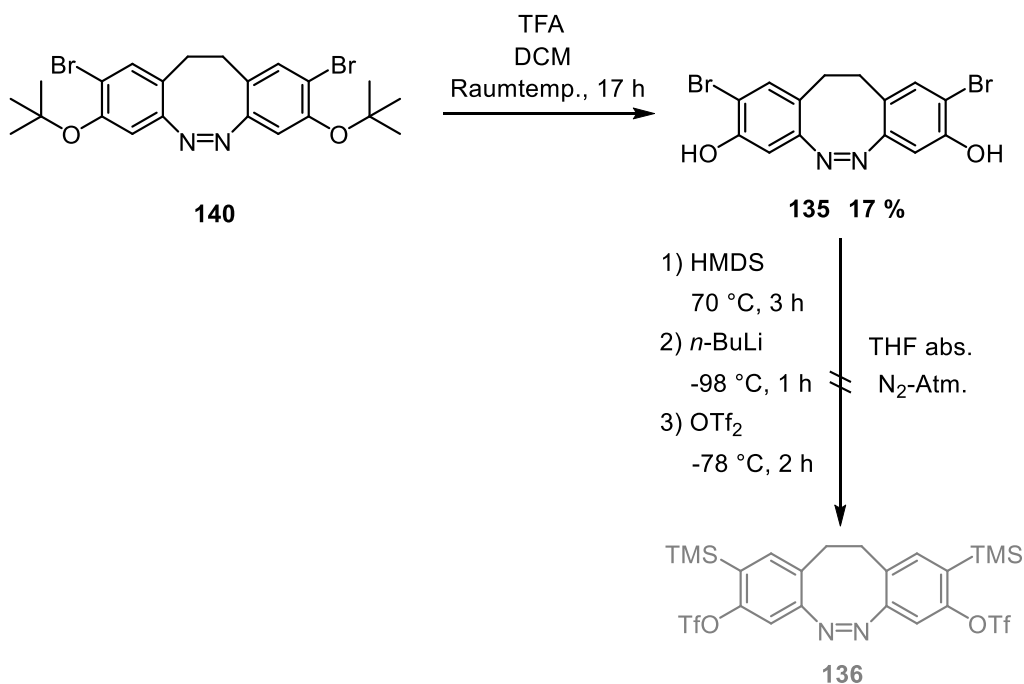


Abb. 8.11: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung des Arinprecursors **136** ausgehend von dem geschützten Diazocin **140**.

8.4 Versuche zur Aringenerierung ausgehend von den Tetrahalogendiazocinen **56** und **57**

Eine weitere Möglichkeit zur Generierung von Arinen bietet sich durch die Reduktion *ortho*-dihalogenierter Aromaten mittels elementarem Lanthan.^[206] Dabei wurden sowohl *ortho*-Dibrom, als auch *ortho*-Diiodverbindungen mit hohen Ausbeuten zum Arin umgesetzt und in [4+2]-Cycloadditionen *in situ* abgefangen. Um dieses Konzept auf das Diazocinsystem zu übertragen, bieten sich die in einem vorherigen Projekt (vgl. **Abschnitt 5.6.1**) dargestellten tetrahalogenierten Diazocine **56** und **57** als Edukte an. Beide Diazocine wurden in getrennten Ansätzen in THF gelöst und unter Anwesenheit eines hohen Überschusses an Furan, zum Abfangen möglicherweise generierter Arine, mit einem Äquiv. Lanthanpulver und einer katalytischen Menge elementaren Iods versetzt. Dünnschichtchromatographisch war nach 24 h bei Raumtemperatur keinerlei Umsetzung feststellbar, woraufhin beide Reaktionsgemische für 2 h auf 50 °C erhitzt wurden (s. **Abb. 8.12**). Jedoch konnte weder durch Erhitzen, noch durch die Behandlung der Reaktionsgemische mit Ultraschall für 30 min, um eventuell passiviertes Lanthan zu aktivieren, die gewünschte Reaktion induziert werden. Nach Aufarbeitung konnten jeweils nur die Diazocine **56** und **57** isoliert werden.

Denkbare Ursachen für das Scheitern der Reaktion ist eine zu geringe Reaktivität des verwendeten Lanthans sowie zu geringe Reaktivitäten der beiden tetrahalogenierten Diazocine **56** und **57** in Hinblick auf die Halogenelementierung. Feineres Lanthanpulver könnte die Reaktivität erhöhen, da jedoch nach bereits sehr langen Reaktionszeiten keinerlei Anzeichen einer Umsetzung erkennbar waren, ist es fraglich, ob dieser Ansatz zielführend ist. Stattdessen wurde versucht ein alternatives Diazocinsystem als Ausgangsverbindung herzustellen. In verwandten Reaktionen wurden die höchsten Ausbeuten bei der Arinbildung für Systeme beobachtet, die in *ortho*-Position zueinander einen Iod- sowie einen Chlorsubstituenten aufwiesen.^[206] Es wurden im Rahmen dieses Projektes verschiedene Syntheseansätze zur Darstellung solcher Diazocinsysteme getestet, darunter die

Diazocinsynthese ausgehend von den entsprechenden Monomeren, sowie die direkte Halogenierung bereits halogener Diazocine. Diese Ansätze stellten sich jedoch allesamt als synthetisch schwierig heraus und wurden daher nicht weiterverfolgt.

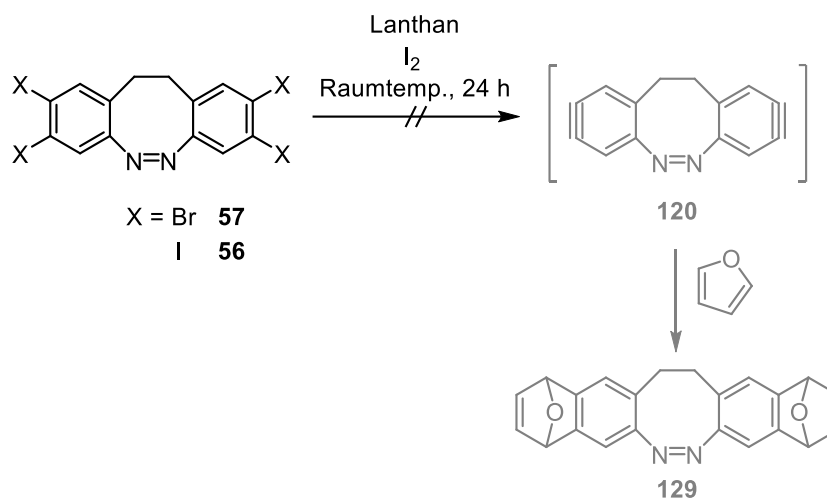


Abb. 8.12: Durch die Reduktion vierfach halogener Diazocine mittels Lanthan wurde versucht, das Arindiazocin **120** zu generieren und *in situ* in einer Cycloaddition abzufangen. Das zugesetzte Iod diente zur Erhöhung der Reaktivität des Lanthanpulvers.

8.5 Versuche zur Aringenerierung ausgehend von hypervalenten Iodspezies

Als letzte Möglichkeit, die im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wurde, um Arine am Diazocin zu generieren, sollte eine hypervalente Iodspezies am Diazocin gebildet und anschließend durch Zugabe einer Base eliminiert werden. Als Ausgangsverbindungen boten sich das *meta*-halogenierte Diazocin **4** sowie das *para*-substituierte Isomer **19** an, die bereits im Rahmen eines vorhergehenden Projektes dargestellt wurden (vgl. **Abschnitt 3.2** und **Abschnitt 3.8**). Durch Umsetzung mit *m*CPBA in Anwesenheit von Tosylat-Hydrat, gefolgt von der Zugabe von Trimethoxybenzol (TMB-H), lassen sich iodierter Aromaten zu einem hypervalenten Iodsalz umsetzen.^[207] Die Eliminierung des Iodsalzes wird anschließend durch Deprotonierung des *ortho*-ständigen Wasserstoffatoms induziert und generiert somit das entsprechende Arin.^[207]

Die entsprechenden doppeltsubstituierten Salze **146** und **147** konnten nach Aufarbeitung nicht nachgewiesen werden (s. **Abb. 8.13**). Massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch wurden Hinweise auf die Bildung der entsprechenden einfach reaktierten Produkte **148** und **149** gefunden, die jedoch nicht in reiner Form, sondern mit Nebenprodukten und Eduktresten verunreinigt in einer betreuten Arbeit von JURK erhalten werden konnten.^[144] Die Bildung eines der gewünschten zweifach-reaktierten Produkte **146** oder **147** konnte in keinem Fall nachgewiesen werden, vermutlich sind die Diazocine **148** und **149** bereits schwerlöslich, sodass sie vor der Weiterreaktion ausfallen. Aufgrund des Salzcharakters der Verbindungen **148** und **149** ist außerdem eine weitere Aufreinigung nicht möglich.

Die Diazocinsalze **148** und **149** wurden dennoch testweise durch Zugabe der Base Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LHMDS) versucht zu den entsprechenden Arinen umzusetzen und mit einem Überschuss an Furan abzufangen. Es konnte anschließend jedoch keine Aringenerierung nachgewiesen werden.

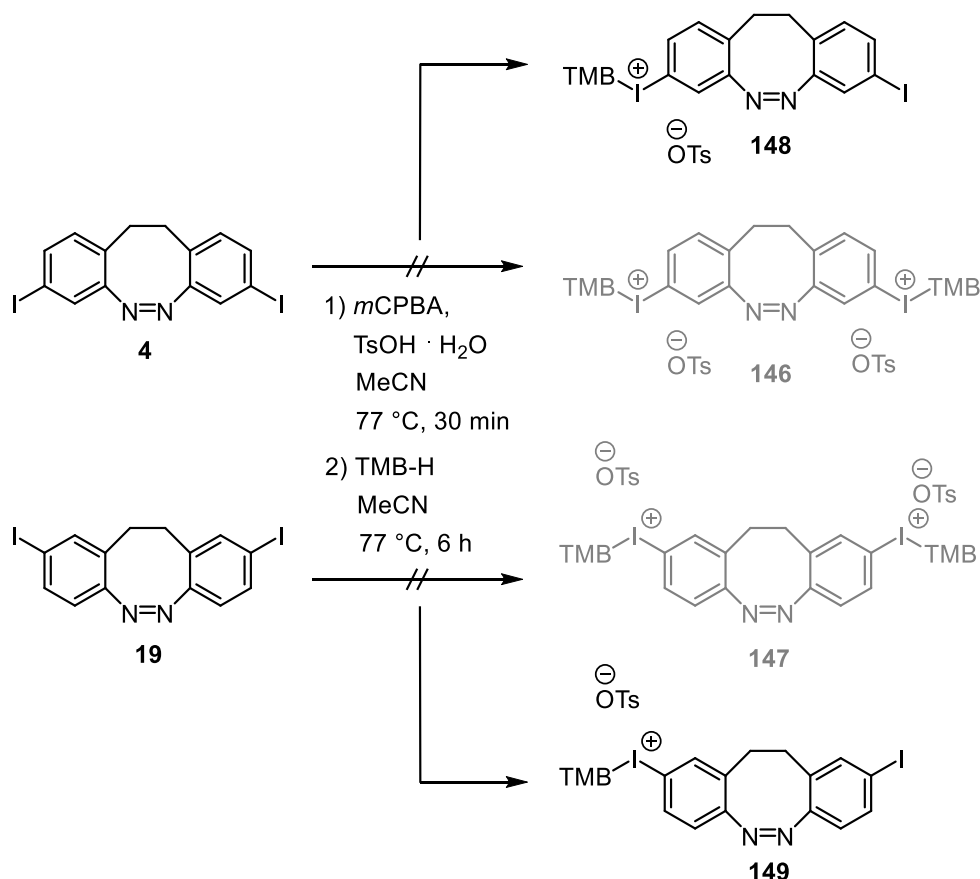


Abb. 8.13: Die Syntheseveruche zu den hypervalenten Iodspezies **146** und **147** waren nicht erfolgreich. Es konnten lediglich die einfach-umgesetzten Diazocine **148** und **149** in geringen Mengen und verunreinigter Form nachgewiesen aber nicht umfassend charakterisiert werden.

Mit dem Ziel, veränderte sterische und elektronische Bedingungen in der Eduktverbindung zu schaffen und somit die Bildung eines zweifachen hypervalenten Iodsalzes zu erzielen, wurde die Reaktion unter analogen Bedingungen mit der Diazocinvorstufe **8** durchgeführt (s. **Abb. 8.14**). Nach Ausfällen des Salzes konnte das entsprechende Produkt **150** zumindest massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, allerdings war eine umfassende Charakterisierung im Rahmen einer betreuten Arbeit von JURK aufgrund enthaltener Verunreinigungen nicht möglich.^[144]

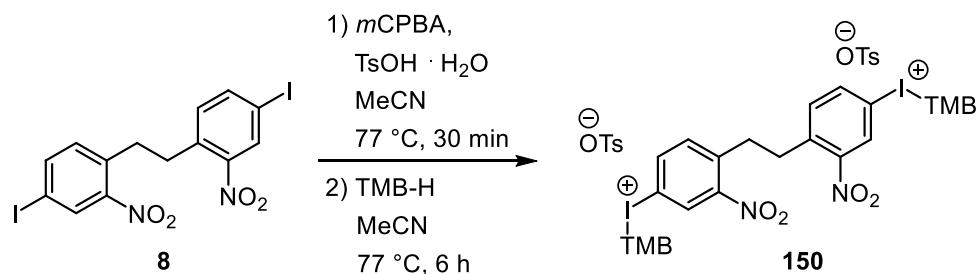


Abb. 8.14: Die Bildung des hypervalenten Iod-Salzes **150** der Diazocinvorstufe **8** konnte in Spuren nachgewiesen, aber nicht umfassend charakterisiert werden.

Es wurde anschließend versucht, aus dem noch verunreinigten Iodsalz **150** durch Umsetzung mit LHMDs das entsprechende Arin zu generieren und mit Furan abzufangen, was jedoch nicht erfolgreich war. Aufgrund der Probleme in Hinblick auf die Löslichkeit und die Aufreinigung dieser Arinvorstufen, wurden diese Syntheseansätze nicht weiterverfolgt.

9. Zusammenfassung

Photoschalter bieten großes Potential, Systeme auf molekularer Ebene gezielt zu steuern und zu beeinflussen. Eindrucksvoll wird dies durch die große Anzahl an Anwendungsbeispielen verdeutlicht.

Hervorstechend sind in diesem Kontext Diazocine, deren photochemische Eigenschaften den meisten Photoschaltern überlegen sind und erstmals 2009 durch HERGES und TEMPS beschrieben wurden.^[52b] Neben hohen Konversionsraten und Quantenausbeuten zeichnen sich Diazocine durch eine definierte Schaltbewegung aus, was in einer guten Kraftübertragung resultiert.^[19b, 52b] Um diese jedoch nutzbar zu machen, waren Optimierungsarbeiten nötig, die sich vor allem mit Funktionalisierung, Einstellen gewünschter photochemischer Eigenschaften, sowie ersten Anwendungen beschäftigten.^[48, 54e, 56a, 167] Ziel dieser Arbeit war es, weitere Problemstellungen, die einer umfassenden Anwendung von Diazocinen im Wege stehen, zu lösen.

9.1. Verbesserung der Funktionalisierbarkeit von Diazocinen durch die CuAAC-Reaktion

Die bisherige Methode, um unterschiedliche Funktionalitäten am Diazocin zu erhalten, beruhte auf einer linearen Synthesestrategie, bei der bereits das Edukt für den Aufbau des Diazocingrundgerüsts die entsprechende Funktionalität enthielt.^[56a, 56b] Aus dieser Vorgehensweise ergibt sich eine große Einschränkung der erzielbaren Funktionalitäten, da im Verlauf der Diazocinsynthese reduktive, oxidative, sowie stark sauren Bedingungen und zum Teil erhöhte Temperaturen vonnöten sind, was mit vielen funktionellen Gruppen nicht vereinbar ist. Der im Rahmen dieser Arbeit konzipierte und erprobte, universellere Ansatz beruht auf einer Modifikation der Funktionalitäten erst nach dem synthetischen Aufbau der photoschaltbaren Einheit. Um bei dieser Modifikation eine möglichst große Bandbreite an chemischen Gruppen einführen zu können, wurde die CuAAC-Reaktion an Diazocinen getestet. Diese „Click“-Reaktion kann unter milden Bedingungen mit zumeist guten Ausbeuten durchgeführt werden, wobei kupferkatalysiert ein 1,4-Triazol erhalten wird. Die für diese Reaktion nötigen Azidgruppen konnten erfolgreich sowohl in *meta*-, als auch in *para*-position ausgehend von der Azogruppe am Diazocin über die entsprechenden Diioddiazocine eingeführt werden (s. **Abb. 9.1**).

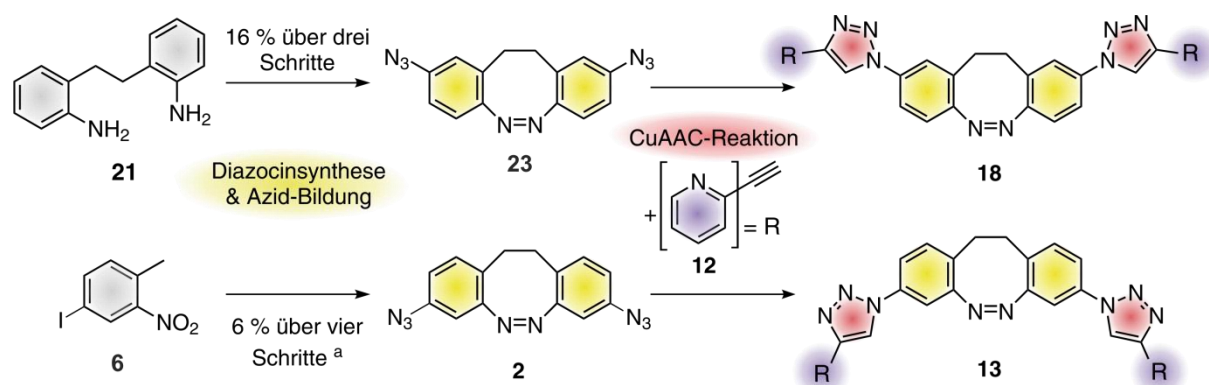


Abb. 9.1: Reaktionsschema zur Darstellung der beiden funktionalisierten Diazocine **13** und **18** über die CuAAC-Reaktion an den entsprechenden Aziddiazocinen **2** und **23**. ^a Für den ersten Reaktionsschritt konnte aufgrund von Verunreinigungen keine Ausbeute definiert werden.

Darüber hinaus konnte mit einer Phenyl-triazol-Einheit ein weiteres Diazocin per CuAAC-Reaktion substituiert werden. Theoretisch eröffnet sich ein großes Feld möglicher, nützlicher

Substituenten, die Vergleichsweise einfach auf diesem Wege mit Diazocinen verknüpft werden können. Interessant sind in dieser Hinsicht auch die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten, unsymmetrisch substituierten Diazocine, die jeweils noch eine freie Azidgruppe für eine „Click-Reaktion“ aufweisen. Auf diese Weise könnten sich mit der vorgestellten Methode unsymmetrisch funktionalisierte Triazoldiazocine darstellen lassen, wodurch sich neue Anwendungsbereiche ergeben können.

Anhand theoretischer Berechnungen konnte außerdem gezeigt werden, dass sich die Schaltbewegung der Diazocine durch Einführen des Triazol-Spacers um mehr als 50 % erhöht. Ferner wurden Vergleiche der ermittelten PSS-Werte mit verwandten Diazocinsystemen durchgeführt. Dabei konnten Hinweise gefunden werden, dass durch Einführung der Triazoleinheit zwischen Photochrom und solchen Substituenten, die einen elektronischen Effekt ausüben, eine Erhöhung der PSS-Werte erzielbar ist. Dies resultiert aus einer schwächeren Rotverschiebung der π - π^* -Bande, was zu einer besseren Bandenseparation und gezielterer Anregung der einzelnen Übergänge führt.

9.2 Lichtgesteuerte Bildung zweier diazocinbasierter Cobalt-Helicate

In diesem Teilprojekt wurden die triazol-pyridyl-substituierten Diazocine **13** und **18** (s. **Abb. 9.1**) genutzt, um ein durch Licht steuerbares, supramolekulares System zu entwickeln. Die beiden isomeren Diazocine bilden mit Co^{2+} -Ionen im Verhältnis 3:2 Helicate. Während sich mit dem Liganden **13** in seiner *cis*-Konfiguration das gewünschte Helicat formte, war dies für den *para*-substituierten Liganden **18** in dessen *trans*-Form der Fall. In einem Gemisch beider Liganden konnte mit einem Unterschuss an Cobaltionen gezielt die Bildung ausschließlich eines der beiden Helicate hervorgerufen werden (s. **Abb. 9.2**). Die bei alternierender Belichtung abwechselnde Bildung der beiden Helicate wurde anhand von NMR-spektroskopischen- und massenspektrometrischen Analysen untersucht und erfolgt innerhalb sehr kurzer Zeiträume und nahezu quantitativ.

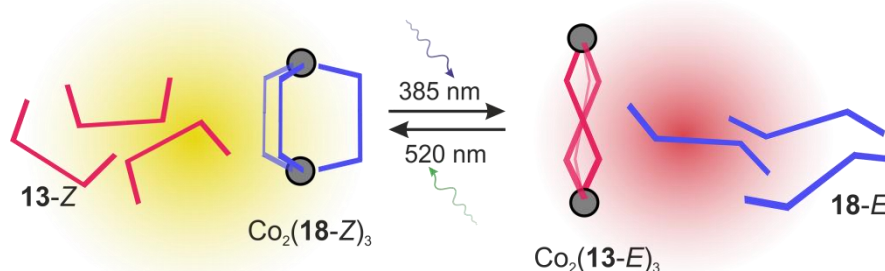


Abb. 9.2: Schematische Verdeutlichung des erzielten Ligandenaustausches und der lichtgesteuerten Bildung zweier unterschiedlicher Helicate basierend auf den Liganden **13** und **18**.

Solche leicht steuerbaren supramolekularen Systeme sind von großem Interesse, beispielsweise als Bestandteil von noch komplexeren Systemen in denen Signalkaskaden prozessiert werden. Denkbar ist auch eine Anwendung als Bestandteil einer molekularen Maschine oder durch den definierten Hohlraum der Helicate für die gezielte Einkapselung beziehungsweise Freisetzung bestimmter Stoffe, beispielsweise Wirkstoffe in biologischen Anwendungen.^[103]

9.3 Entwicklung und Synthese eines photoschaltbaren Liganden für die Oxoanionenkondensation

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Syntheserouten zur Darstellung zweier diazocinbasierter Liganden, sowie einem azobenzolbasierten Liganden entwickelt und getestet. Da diese Liganden nicht synthetisiert werden konnten, wurde ein einfacheres, alternatives Ligandendesign basierend auf dem zuvor entwickelten (vgl. **Abschnitt 3**) Konzept der CuAAC-Reaktion am Diazocin synthetisch verfolgt. Dieser auf Triazol-Dipicolylamin-Einheiten basierende Ligand **98** wurde in seiner zinkhaltigen Form auf sein Koordinationsverhalten in Hinblick auf Oxoanionen hin untersucht. Die Titration des Rezeptors zu einer wässrigen Orthovanadatlösung zeigte ein nicht erklärbares Koordinationsverhalten und zusätzlich eine sehr schlechte Photoschaltbarkeit. Der Wechsel zu einem Wasser-Acetonitril-Gemisch als Lösungsmittel führte zu einer deutlich verbesserten Schaltung des Liganden, jedoch weiterhin zur Bildung nicht identifizierbarer, Koordinationsspezies, die vermutlich in einem dynamischen Austausch miteinander stehen und die Analytik somit verkomplizieren.

Synthetisch konnten im Rahmen dieses Teilprojektes jedoch abermals die Vorteile des modularen Ansatzes zur Funktionalisierung von Diazocinen über die CuAAC-Reaktion unterstrichen werden (s. **Abb. 9.3**). Selbst komplexere Substituentstrukturen lassen sich mit guten Ausbeuten und verglichen mit der klassischen Diazocinsynthese, geringem synthetischen Aufwand am Diazocin einführen. Analog zu den Synthesen der übrigen Triazol-Diazocin-Derivate, konnte auch bei dieser Synthese das einfachsubstituierte Analogon **99** erhalten werden, welches potentiell für die Synthese unsymmetrisch substituierter Diazocine verwendet werden könnte.

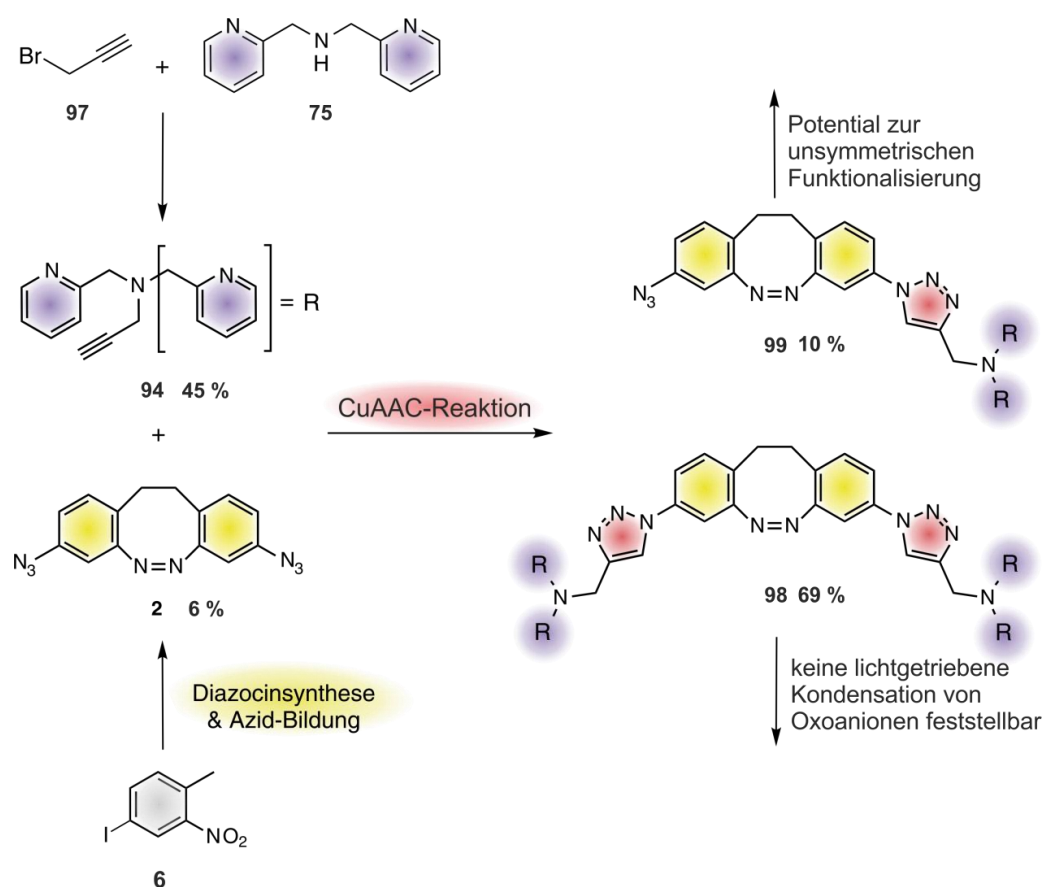


Abb. 9.3: Syntheschema für die Darstellung des substituierten Triazoldiazocins **98**, welches nach Einlagerung von Zinkionen nicht die erhoffte, gezielte Kondensation von Oxoanionen katalysierte.

9.4 Diazocine mit erweiterten π -Elektronensystemen

Photoschalter mit erweiterten π -Elektronensystemen sind von besonderem Interesse, nicht nur aufgrund einer zu erwartenden bathochromen Verschiebung der Schaltwellenlänge, sondern auch durch die größere Schaltbewegung und somit verbesserte Kraftübertragung. Für Diazocine konnte ein solcher Ansatz bisher nicht realisiert werden. Mit dem Ziel einen für eine Vielzahl von Substituenten möglichst universellen Ansatz zu entwickeln, wurde ausgehend vom vierfach bromierten Diazocin **57** mit unterschiedlich substituierten Stannafluorenen jeweils eine doppelte, palladiumkatalysierte Stille-Kupplung durchgeführt. (s. **Abb. 9.4**) Auf diesem Wege konnte das entsprechende, unsubstituierte Stammsystem **102**, sowie das insgesamt vierfach methoxy-substituierte Derivat **105** erfolgreich hergestellt werden. Die Struktur des anellierten Ringsystems dieser Diazocinklasse konnte anhand einer Röntgenstrukturanalyse des Diazocins **102** bestätigt werden. Vermutlich aufgrund von ausgeprägtem Stackingverhalten der Verbindung **102** und der daraus resultierenden Schwerlöslichkeit gestalteten sich Photoschaltexperimente schwierig. Basierend auf dem großen System delocalisierter π -Elektronen, die mit dem Photoschalter in Konjugation stehen, wurde eine Rotverschiebung der Anregungswellenlängen erwartet, die in UV/vis-Schaltexperimente näherungsweise nachgewiesen werden konnte. Interessanter für potentielle Anwendungen dürfte jedoch die deutlich vergrößerte Schaltbewegung dieser Diazocine sein.

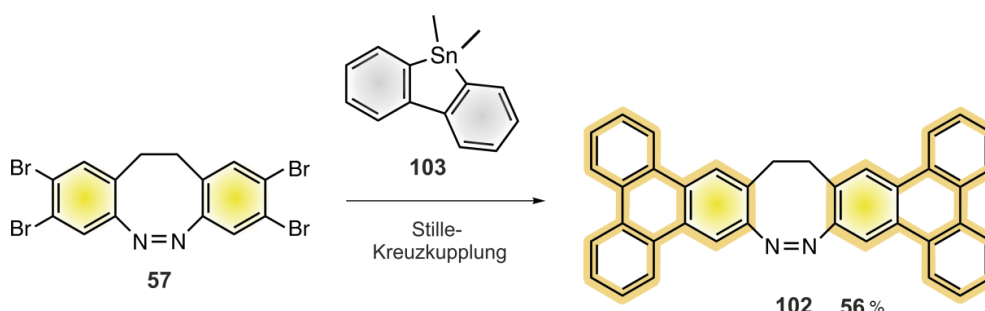


Abb. 9.4: Das Diazocin **102**, welches ein stark vergrößertes System delocalisierter π -Elektronen aufweist, konnte über eine jeweils doppelte Stille-Kupplung aus den Edukten **57** und **103** dargestellt werden.

9.5 Entwicklung und Synthese von photoschaltbaren Monomeren für die Polymerisation per iCVD

Für die Verwendung in photoresponsiven Materialien bieten sich Diazocine aufgrund ihrer hervorragenden photochemischen Eigenschaften und vor allem der guten Kraftübertragung während des Schaltprozesses an. Die zwei unterschiedlich substituierten Vinyldiazocine **114** und **110**, sowie das Allyldiazocin **119** wurden in für Polymerisationsversuche ausreichenden Mengen synthetisiert und von BURK in Hinblick auf die Verwendung in Polymeren untersucht.^[189]

Das *para*-Vinyldiazocin **110** zeigte nach Einbau in eine Polymermatrix zusammen mit dem Copolymer HEMA weiterhin photoschaltbare Eigenschaften für die Isomerisierung von der *Z*- zur *E*-Form. Dieser Prozess ruft darüber hinaus eine deutliche Verformung des Polymermaterials hervor. Eine Rückschaltung von der *E*- zur *Z*-Konfiguration wiederum zeigte die erwartete Farbänderung, jedoch keine erneute Verformung oder Wiederherstellung der Ausgangsform.

9.6 Versuche der Synthese von „Arindiazocinen“

Im Bestreben, einen universellen Diazocinbaustein zur Verknüpfung mit einer Vielzahl von Dienen zu erhalten, sollten geeignete Vorläuferverbindungen zur Arin-Generierung am Diazocinsystem entwickelt und synthetisiert werden. Aufgrund der ausgeprägten Inkompatibilität der Diazocineinheit mit den zur Bildung der funktionellen Gruppen für die Aringenerierung nötigen Reaktionsbedingungen, konnte lediglich die Vorläuferverbindung **135** dargestellt werden. Die anschließend versuchte Aringenerierung war jedoch nicht erfolgreich. Eine Vielzahl weiterer möglicher Vorläuferverbindungen wurden identifiziert und entsprechende Syntheserouten entwickelt, die jedoch nicht zielführend waren.

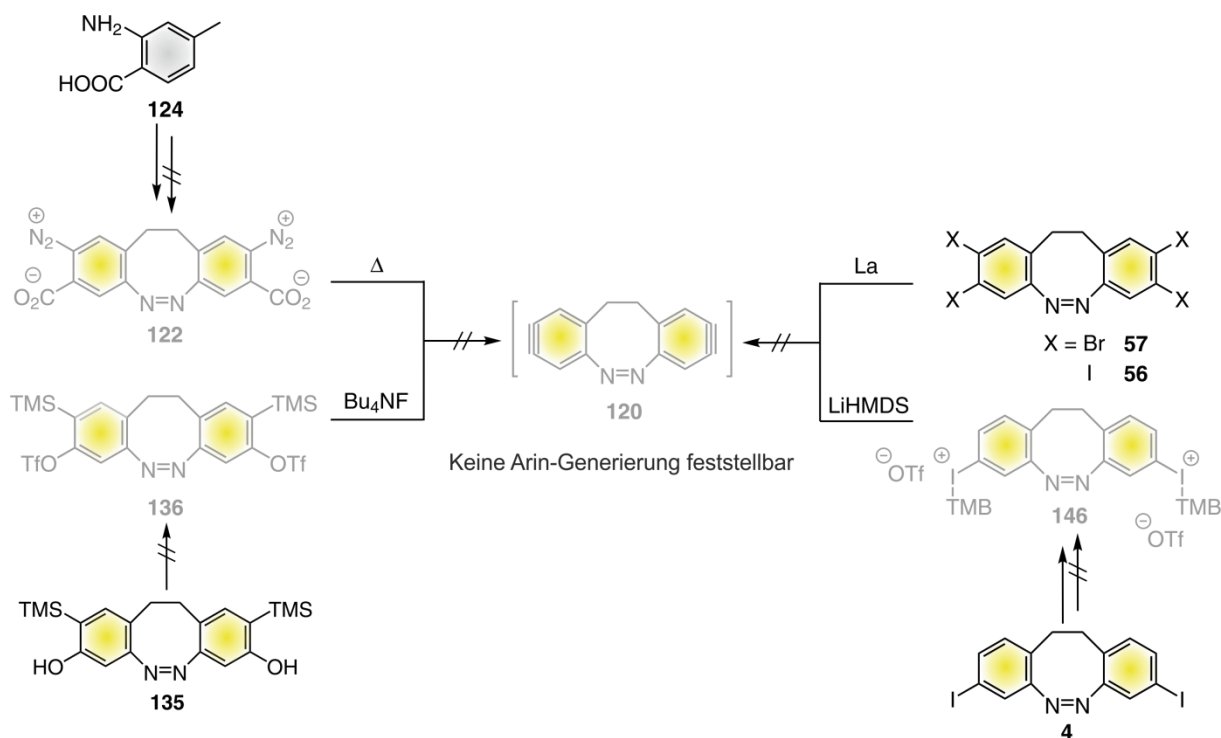


Abb. 9.5: Es wurden unterschiedliche Strategien für die Generierung des Arindiazocins **120** getestet. In den meisten Fällen konnte bereits die nötige Vorstufe nicht synthetisiert werden.

10. Ausblick

Aufbauend auf den Ergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Projekte lassen sich einige weiterführende Arbeiten formulieren. Die beiden synthetisierten Aziddiazocine bieten großes Potential um die photochrome Einheit nicht nur mit nützlichen Substituenten zu funktionalisieren, sondern vor allem um diese in verschiedenste Systeme zu integrieren. Im Rahmen des Teilprojektes zur lichtgetriebenen Oxoanionenkondensation sollten photoschaltbare Liganden mit schaltbarer Affinität zu Oxoanionen (Vanadat, Phosphat) hergestellt werden. Die Synthese eines solchen Liganden gelang, die Oxoanionenkondensation fand vermutlich statt, aber es entstanden dynamische Gemische von Kondensationsprodukten, die nicht auswertbar waren. Daraus folgend erscheint es wenig zielführend, das Projekt in dieser Form fortzuführen.

Die Verwendung von Diazocinen in photoresponsiven Aktuatoren hingegen bietet weiterhin Entwicklungspotential. Denkbar ist beispielsweise eine Kombination der Triphenylendiazocine mit den für die iCVD-Polymerisierung nötigen funktionellen Gruppen. Durch die große Schaltbewegung dieser Art von Diazocinen könnte eine signifikant erhöhte Bewegung des Polymers induziert werden. Darüber hinaus bietet die Klasse der Triphenylendiazocine verglichen mit den Stammsystem-Diazocinen einen höheren Funktionalisierungsgrad, was die Realisierung hochvernetzter Polymere ermöglicht.

Die angestrebte Funktionalisierung des Diazocin-Stammsystems über das entsprechende Bis-Arin-Diazocin als reaktive Zwischenstufe und *in situ* Abfrangreaktion mit cyclischen Dienen, würde ebenfalls einen hohen Funktionalisierungsgrad und darüber hinaus „pinzettenartige“ Strukturen und Bewegungen ermöglichen. Allerdings ist die Synthese der Vorstufe nicht kompatibel mit der Diazocin-Struktur.

Neben solchen Überlegungen zu weiterführenden Arbeiten, sollten die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Erkenntnisse bei der Verbesserung und Anwendung von Diazocinen für die Realisierung übergeordneter Ziele genutzt werden. In lebenden Organismen werden wichtige Aufgaben von molekularen Maschinen durchgeführt, die als Inspiration für das Design künstlicher Systeme dienen können.^[208] Angetrieben durch ATP-Hydrolyse als Energiequelle transportieren beispielsweise die Proteine Myosin, Kinesin und Dynein Substrate durch eine Art Laufbewegung entlang einer definierten Strecke.^[209] Die Entwicklung des künstlichen Analogons, häufig als *molecular walker* bezeichnet, ist ein wichtiges Ziel um nützliche Arbeit auf molekularer Ebene zu verrichten.^[210] Zahlreiche mehr oder weniger erfolgreiche Ansätze, basierend auf Rotaxanen, DNA-Basenpaarung und säure- und baseinduzierte Bindungsbildung und –bruch konnten bereits erfolgreich realisiert werden.^[211]

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit lässt sich möglicherweise ein lichtgesteuerter *molecular walker* auf Diazocinbasis designen, der auf einer geeigneten Oberfläche eine gerichtete, laufähnliche Bewegung vollführt. Die grundlegenden Überlegungen führen zu einer Struktur mit mindestens zwei „Beinen“, beziehungsweise Kontaktpunkten mit der Oberfläche. Um die Struktur und somit die Synthese so einfach wie möglich zu gestalten, sollen die „Beine“ nicht nacheinander angehoben und anschließend neu platziert werden, wie es beispielsweise bei der Bewegung des Kinesins erfolgt. Ein solches Prinzip würde ein komplexes System erfordern, bei dem die „Beine“ einzeln ansteuerbar und jeder Schritt aus mindestens zwei getrennten Abläufen (Anheben des „Beins“ und Neuplatzierung) bestehen müsste. Bei der Verwendung von Photoschaltern würden sich Probleme mit der orthogonalen Schaltbarkeit von mindestens vier photochromen Einheiten ergeben.^[212] Das hier vorgestellte System eines lichtgetriebenen *molecular walkers* soll die Vorteile der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Diazocinarten ausnutzen und synthetisch möglichst einfach realisierbar sein. Der strukturelle Vorschlag (s. **Abb. 10.1b**) besteht grundsätzlich aus drei Diazocinuntereinheiten.

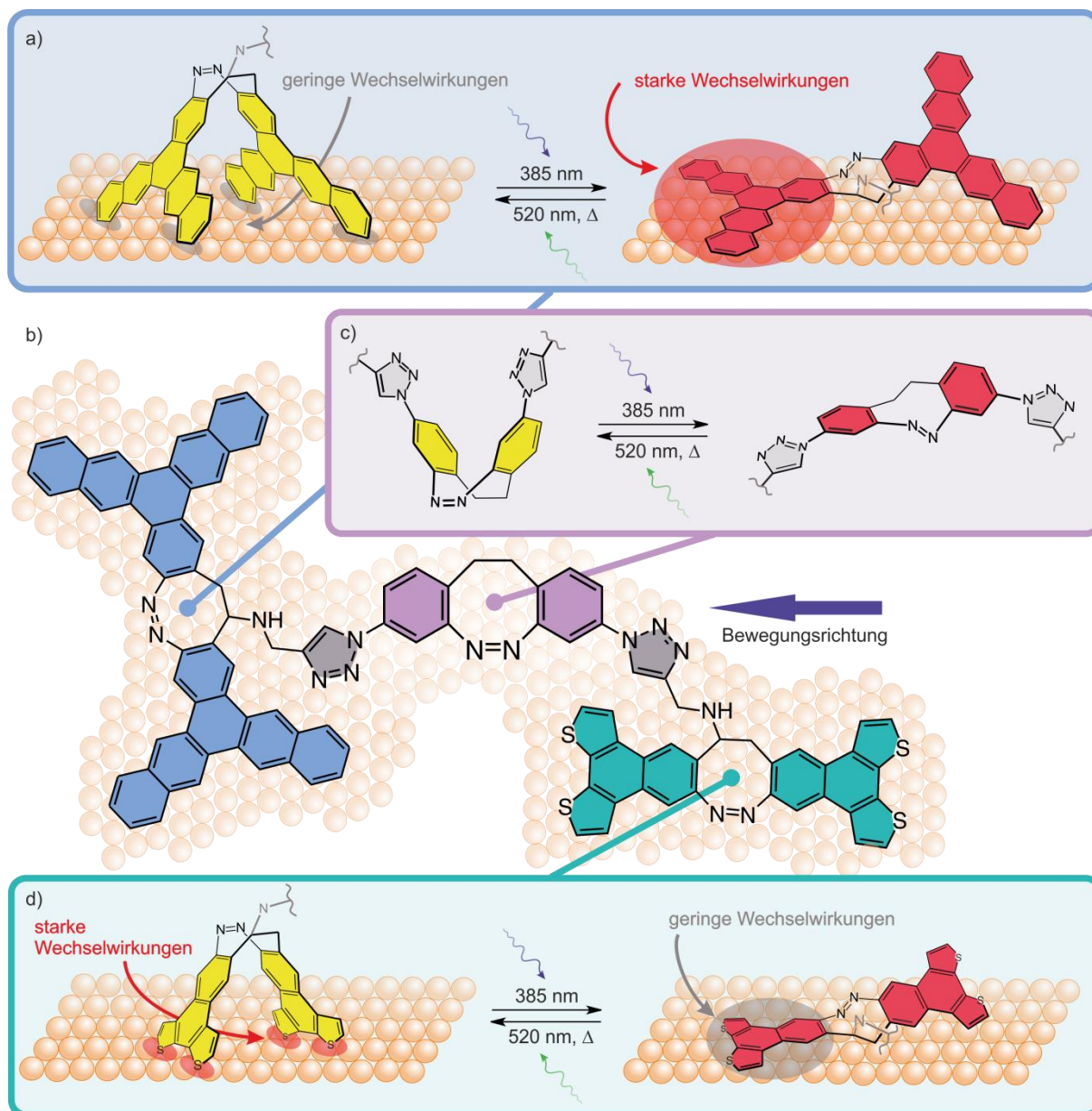


Abb. 10.1: Strukturvorschlag für einen *molecular walker* auf Diazocinbasis (b). Das System besteht grundsätzlich aus drei miteinander verknüpften Untereinheiten: Die beiden „Füße“ (a) und (d) bilden zwei Diazocine, die analog zur Synthese des Triphenyldiazocins hergestellt wurden. Die Verbindungseinheit der beiden „Füße“ wird durch ein Diaziddiazocin mittels CuAAC-Reaktion realisiert (c).

Zwei dieser Diazocine stellen dabei gewissermaßen die „Füße“ dar, die Wechselwirkungen mit einer geeigneten Oberfläche (beispielsweise Cu (111)) eingehen. Beim Designen dieser beiden „Füße“ stellt sich bereits die erste Herausforderung, da sich die Stärke der Wechselwirkungen mit der Oberfläche innerhalb eines bestimmten Bereiches bewegen muss. Diese müssen einerseits stark genug sein, sodass der *molecular walker* nicht aufgrund der Brownschen Molekularbewegung den Kontakt zur Oberfläche verliert, auf der anderen Seite darf die Bindung nicht zu stark sein um überhaupt eine Fortbewegung zuzulassen.^[213]

Das hier vorgestellte Konzept beruht außerdem darauf, dass die beiden „Füße“ in ihren *E*- und *Z*-Formen in der Stärke der Wechselwirkungen zur Oberfläche konträr zueinander sind.

Dank des modularen Syntheseansatzes zur Darstellung des Triphenylendiazocins sowie analoger Derivate lässt sich eine große Bandbreite an Diazocinen realisieren, sodass in Einklang mit theoretischen Berechnungen geeignete, synthetisierbare Strukturen gefunden werden können. Das Beispiel besteht aus einem Pentaphenylendiazocin (s. **Abb. 10.1a**), welches in der *Z*-Form lediglich über die äußeren Kanten schwache Wechselwirkungen eingehen sollte und somit auf der Oberfläche verschiebbar ist. Das nach Photoschaltung mit beispielsweise 385 nm erhaltene *E*-Isomer kann zumindest einseitig flach auf der Oberfläche aufliegen und somit stärkere Wechselwirkungen eingehen. Der zweite „Fuß“ sollte auf gegensätzliche Weise Wechselwirkungen ausüben. Das vorgeschlagene Benzo-Dithiophen-Diazocin (s. **Abb. 10.1d**) kann über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome auf Kupferoberflächen koordinieren. Experimentellen Beobachtungen zufolge findet eine Koordination von Thiophen auf Cu (111) nicht orthogonal sondern abhängig von der Oberflächenbesetzung in einem Winkel von etwa 26 - 44° statt.^[214] Demzufolge ist eine Koordination durch die Benzo-Dithiopheneinheiten in der *Z*-Konfiguration des Diazocins zu erwarten, während die entsprechende *E*-Form nur geringfügige Wechselwirkungen zur Oberfläche ausbildet.

Die beiden „Füße“ sind wiederum über ein weiteres Diazocin miteinander verbunden, um deren alternierende Verschiebung auf der Oberfläche und somit die Fortbewegung zu ermöglichen (s. **Abb. 10.2**). Für diese Verknüpfung bietet es sich an, beispielsweise das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Aziddiazocin **2** zu verwenden und die Vorteile der CuAAC-Reaktion bei der Funktionalisierung von Diazocinen auszunutzen (s. **Abb. 10.1c**). Die dazu nötige Funktionalisierung der beiden als „Füße“ fungierenden Diazocine sollte synthetisch realisierbar sein. Nach literaturbekannter, radikalischer Bromierung der Ethylenbrücke könnte über eine nukleophile Substitution das für die „Click“-Reaktion notwendige Alkin eingeführt werden.^[59b] Die nötigen Vorstufen zur Darstellung des Pentaphenylendiazocins und des Benzo-Dithiophen-Diazocins, sollten synthetisch ebenfalls gut zugänglich sein, die Edukte der entsprechenden Zinnverbindungen sind bereits literaturbekannt.^[215]

Ein großer Vorteil dieses Designansatzes für einen *molecular walker* liegt darin, dass die Ausrichtung der beiden als „Füße“ fungierenden Diazocine auf der Oberfläche für die Richtung der Fortbewegung nahezu unerheblich sein sollte. Sofern sich die Wechselwirkungen der beiden Diazocine mit der Oberfläche jeweils in den *E*- und *Z*-Konfigurationen ausreichend stark unterscheiden, wird die Bewegungsrichtung durch die Orientierung des verknüpfenden Triazoldiazocins definiert. Dem Konzept zufolge wird eine Bewegung in Richtung des Pentaphenylendiazocins erwartet (s. **Abb. 10.2**).

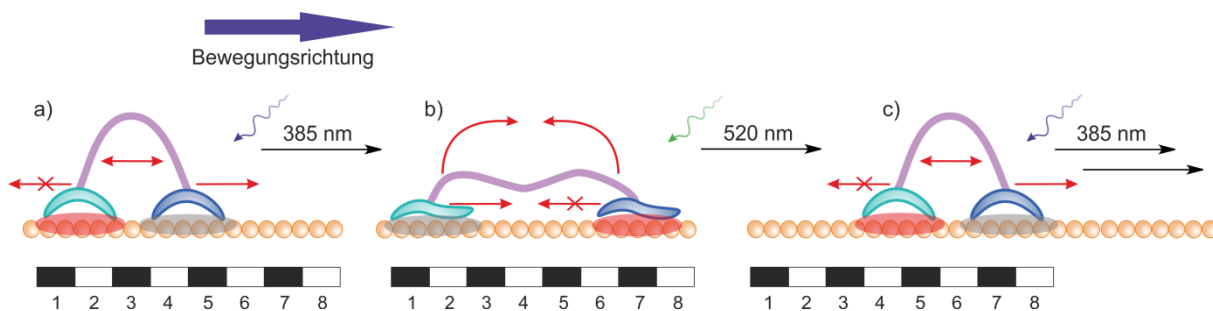


Abb. 10.2: Basierend auf den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der „Füße“ mit der Oberfläche lässt sich mit dem hier vorgestellten Konzept eines *molecular walker* durch alternierende *cis-trans*-Isomerisierung der Diazocineinheiten eine gerichtete Bewegung auf der Oberfläche realisieren.

11. Experimenteller Teil

11.1 Allgemeine Arbeitstechniken

NMR Spektroskopie

Die NMR Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln der Fa. Deutero aufgenommen. Als Referenz wurden die folgenden Lösungsmittelsignale genutzt:

Lösungsmittel	Deuterierungsgrad	¹ H-Signal (ppm)	¹³ C-Signal (ppm)
Aceton-d ₆	99.8 %	2.05 (Quintett)	29.84 (Septett)
Acetonitril-d ₃	99.8 %	1.94 ppm (Singulett)	1.32 (Quartett) 118.26 (Singulett)
Chloroform-d ₁	99.8 %	7.26 (Singulett)	77.16 (Triplett)
DMSO-d ₆	99.8 %	2.60 (Quintett)	39.52 (Septett)
Deuteriumoxid-d ₂	99.9 %	4.79 (Singulett)	
Dichlormethan-d ₂	99.6 %	5.32 (Triplett)	53.84 (Quintett)

Bei der Aufnahme der Spektren weiterer Kerne (P und V), sowie ¹³C-Spektren, wurden diese indirekt auf das ¹H-Spektrum referenziert. Die Multiplizitäten der Signale wurden folgendermaßen abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m), zentrosymmetrisches Multiplett (m_c).

Die Nummerierung der Kerne erfolgte gemäß dem IUPAC-Namen. Für die Zuordnung wurden folgende Abkürzungen für strukturelle Untereinheiten verwendet: Triazol (Trz), Pyridin (Py), Phenyl (Ph) sowie Benzyl (benz). Bei Kernen, die nicht zweifelsfrei einem Signal zugeordnet werden konnten, sind die in Frage kommenden Kerne angegeben und durch „/“ abgetrennt. Bei Überlagerung der Signale mehrerer Kerne sind diese durch „+“ getrennt angegeben.

Die NMR Messungen wurden auf folgenden Geräten durchgeführt: Bruker Avance 200 (¹H-NMR: 200 MHz), Bruker DRX 500 (¹H-NMR: 500 MHz, ¹³C-NMR: 125 MHz, ³¹P-NMR: 202 MHz, ⁵¹V-NMR: 131 MHz) und Bruker AV 600 (¹H-NMR: 600 MHz, ¹³C-NMR: 150 MHz). Paramagnetische NMR-Spektren wurden anhand der Methode von LEHR *et al.* gemessen.^[216] Für eindeutige Zuordnungen der Kerne wurden zusätzlich zweidimensionale Spektren (COSY, HSQC, HMBC) aufgenommen.

Schmelzpunktbestimmung

Für die Schmelzpunktbestimmung wurde ein Melting Point B-560 der Fa. Büchi verwendet.

Massenspektrometrie

Hochaufgelöste EI Massenspektren wurden auf einem AccuTOF GCv 4G der Fa. Jeol gemessen. Hochaufgelöste ESI Massenspektren wurden auf einem Thermo Fischer Q Exactive Plus MS (Hybrid Quadrupole-Orbitrap und ASSY-APCI Probe-ESI (3-4 eV Sprühspannung, Temperatur: 40-50 °C, Harvard syringe Pumpe mit einer Rate von 5-10 µL pro Minute) der Fa. Dynamic Integrated Solutions gemessen.

UV/vis Spektroskopie

UV/vis Spektren wurden auf einem Lambda 14 UV/vis Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer gemessen. Es wurden Quarz-Küvetten mit einer optischen Dicke von 10 mm verwendet.

Stationäre Phasen für Chromatographie

Flash-säulenchromatographische Aufreinigungen wurden auf einer Isolera one der Fa. Biotage® durchgeführt. Dazu wurden Puriflash F0040 HP Kartuschen der Fa. Interchim® mit Kieselgel mit einem Partikeldurchmesser von 30 µm genutzt. R_F-Werte wurden mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie auf ALUGRAM® Xtra SIL G/UV254 mit einer Partikelgröße von 0.2 mm der Fa. Macherey Nagel bestimmt. Für die Detektion wurde eine UV-Lampe der Fa. CAMAG mit einer Wellenlänge von 254 nm verwendet.

Lichtquellen

Die photochemischen Eigenschaften der Diazocine wurden nach Belichtung mit LED-Lichtquellen der Fa. Sahlmann Photochemical Solutions mit einer Wellenlänge von 385 nm (FWHM = 9 nm, P(opt) = 12 X 340 mW) und 520 nm (FWHM = 33 nm, P(opt) = 16 x 200 mW).

Lyophilie

Die Lyophilisierungen wurden mit Hilfe einer Gefriertrocknungsanlage Alpha 2-4 der Fa. Christ durchgeführt.

Infrarotspektroskopie

Für die Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein Gerät der Fa. Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR mit ATR-Einheit verwendet. Die Signalintensitäten werden durch folgende Abkürzungen klassifiziert: w (*weak*, schwache), m (*medium*, mittlere) und s (*strong*, starke) Intensität.

Arbeiten unter Schutzgas

Die Durchführung von Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Dazu wurde die Reaktionsapparatur gegebenenfalls unter Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff befüllt. Die nötigen Reagenzien wurden anschließend im Gegenstrom, beziehungsweise über Septen, zugegeben.

11.2. Verwendete Chemikalien

Chemikalien, die kommerziell erhältlich waren, wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mittels Destillation in einem Rotationsverdampfer aufgereinigt. Dichlormethan, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden, falls durch die Bezeichnung „trocken“ gekennzeichnet, mit Hilfe des PureSolv MD Solvent Purification Systems der Fa. Innovative Technology getrocknet.

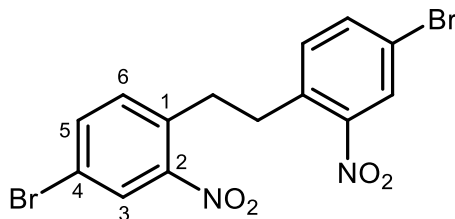
Chemikalie (Reinheit)	Hersteller
1,2-Diod-4-methylbenzol (96 %)	Matrix Scientific
1,2-Dibrom-4-methylbenzol (96 %)	Apollo Scientific
1,2-Dichlor-4-methyl-5-Nitrobenzol	TCI
1,2-Dimethylethylendiamin	TCI
2-(Chloromethyl)pyridin Hydrochlorid (96 %)	TCI
2-(Cyclohexylamino)-ethansulfonsäure (99 %)	Sigma Aldrich
2-(Iodmethyl)pyridin	Laborbestand
2,2'-(Ethan-1,2-diyl)dianilin (95 %)	Santa Cruz Biotech.
2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol (97 %)	Sigman Aldrich
2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethansulfonsäure (99 %)	Sigma Aldrich
2-Amin-4-methyl-Benzoesäure (97 %)	Apollo Scientific
2-Brom-4-methylbenzoesäure (97 %)	Sigma Aldrich
2-Ethynylpyridin (98 %)	Sigma Aldrich
2-Propylamin (99.5 %)	Sigma Aldrich
4-Brom-1-methyl-2-nitrobenzol (97 %)	Apollo Scientific
4-Fluor-1-methyl-2-Nitrobenzol (97 %)	Sigma Aldrich
4-Iod-1-methyl-2-nitrobenzol (96 %)	Apollo Scientific
4-Nitro-o-phenylendiamin	Sigma Aldrich
5-Fluor-1-methyl-2-Nitrobenzol	Sigma Aldrich
Aceton (ACS grade)	Sigma Aldrich
Acetonitril (ACS grade)	Sigma Aldrich
Anilin	Laborbestand
Bariumhydroxid-Octahydrat	TCI
Bis(pyridin-2-ylmethyl)amin	Fisher Scientific
Bis-(tri- <i>tert</i> -butylphosphin)-palladium	Sigma Aldrich
Brom (99 %)	Sigma Aldrich
Celite [®] 545	Laborbestand
Chloressigsäurechlorid	Sigma Aldrich
Chloroform	Laborbestand
cobalt(II) tetrafluoroborate hexahydrate (96 %)	Sigma Aldrich
Cyclohexan	Laborbestand
DCM	Laborbestand

Dicyclohexylcarbodiimid (98 %)	TCI
Diethylether	Laborbestand
Diisopropylethylamin (99 %)	Sigma Aldrich
Dimethylformamid (99.9 %)	Sigma Aldrich
DMSO	Laborbestand
EDTA	Laborbestand
EE	Laborbestand
Essigsäureanhydrid (99 %)	Grüssing
Ethanol	Laborbestand
Salzsäure (37 %)	Grüssing
Isobuten 8 % in DCM	TCI
Kaliumcarbonat	Laborbestand
Kalium- <i>tert</i> -butanolat (97 %)	Merck Milipore
Eisessig	Laborbestand
Kupfer(I)-chlorid (98 %)	Merck Milipore
Kupfer(I)-iodid (98 %)	Merck Milipore
Magnesiumsulfat	Laborbestand
<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (97 %)	Sigma Aldrich
Methanol	Laborbestand
N-(<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl)glycin-N-hydroxysuccinimid-ester	Sigma Aldrich
NaOH	Laborbestand
Natriumascorbat	Laborbestand
Natriumazid (99 %)	Merck Milipore
Natriumchlorid	Laborbestand
Natriumhydrogencarbonat	Laborbestand
Natriumorthovanadat (99.9 %)	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Benzyliminodiessigsäure (98 %)	Sigma Aldrich
n-Hexan	Laborbestand
<i>N</i> -Iodsuccinimid	Laborbestand
<i>o</i> -Phenylendiamin (98 %)	Sigma Aldrich
Palladium(II)-acetat	Sigma Aldrich
Phenylacetylen (98 %)	Sigma Aldrich
Propargylbromid 80 % in Toluol	abcr
Pyridin	Laborbestand
Salpetersäure (100 %)	Merck Milipore
Schwefelsäure (95-97 %)	Laborbestand
<i>tert</i> -Butylnitrit (90 %)	Sigma Aldrich
THF	Laborbestand
Toluol	Laborbestand
Tributylallylzinn (97 %)	Sigma Aldrich
Tributylvinylzinn (97 %)	Sigma Aldrich
Triethylamin (99 %)	Laborbestand

Trifluoressigsäure (99 %)
Trimethylsilylazid (95 %)
Triphenylphosphin (99 %)
Zinknitrat-Hexahydrat (98 %)
Zinkpulver (<45 µm) (97 %)
Zinn(II)-chlorid Dihydrat (98 %)

Alfa Aesar
TCI
TCI
Sigma Aldrich
Merck Milipore
Alfa Aesar

11.3. Synthesen

Synthese von 1,2-Bis(4-brom-2-nitrophenyl)ethan (**7**)

4-Brom-1-methyl-2-nitrobenzol (**5**, 2.00 g, 9.30 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 40 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf -10 °C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat (1.04 g, 9.30 mmol) unter Rühren zugegeben. Nach 30 s wurde Brom (219 μ L, 9.30 mmol) zugetropft und anschließend für weitere 10 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 g Eiswasser gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert, nachdem sämtliches Eis geschmolzen war. Nach mehrfachem Waschen mit deion. Wasser (50 mL) und Trocknen im Luftstrom, wurde das Produkt (**7**, 1.21 g, 2.81 mmol, 30 %) als hellbrauner Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

Smp.: 219 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.12 (d, ⁴*J* = 3.0 Hz, 2H, *H*-3), 7.68 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 3.0 Hz, 2H, *H*-5), 7.30 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, *H*-6), 3.18 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 149.49 (C-2), 136.44 (C-5), 134.60 (C-1), 133.84 (C-6), 127.87 (C-3), 120.70 (C-4), 33.93 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3091 (w), 1524 (s), 1474 (m), 1337 (s), 1172 (w), 1135 (m), 1072 (m), 876 (s), 840 (s), 798 (s), 763 (m), 705 (w), 631 (w), 534 (s) cm⁻¹.

MS (ESI, neg. mode): *m/z* (%) = 427.90 (60) [M]⁻.

MS (ESI, HR, neg. mode): *m/z* (C₁₄H₁₀⁷⁹Br₂N₂O₄) = ber.: 427.90128, gef.: 427.90152, Diff.: 0.57 ppm.

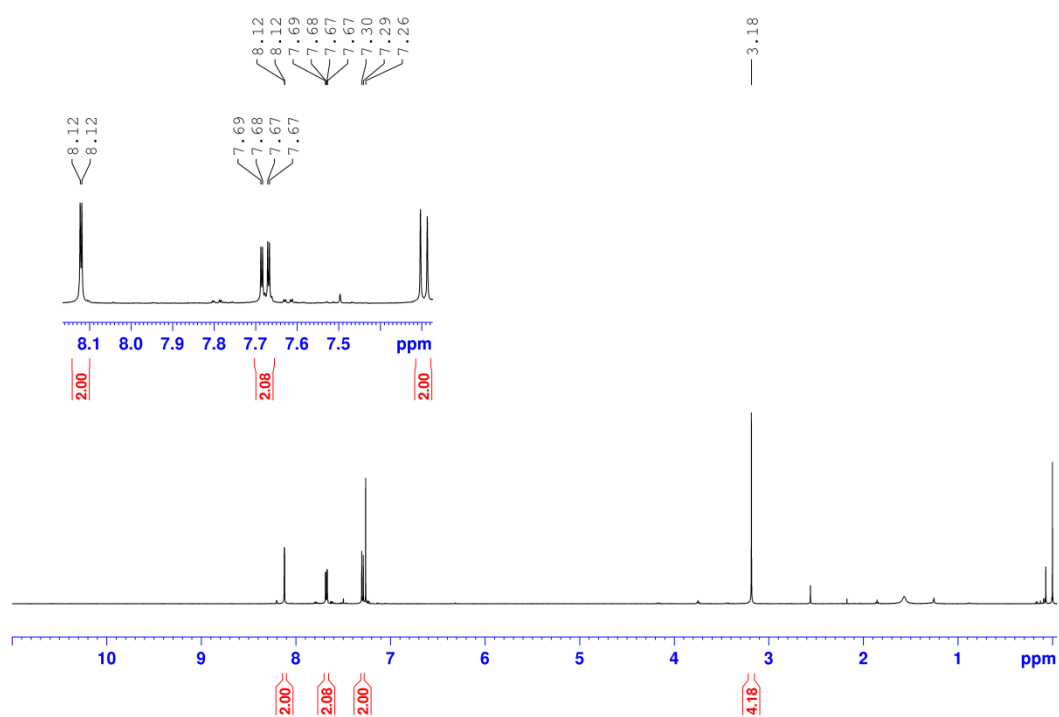


Abb. 11.1: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung 7.

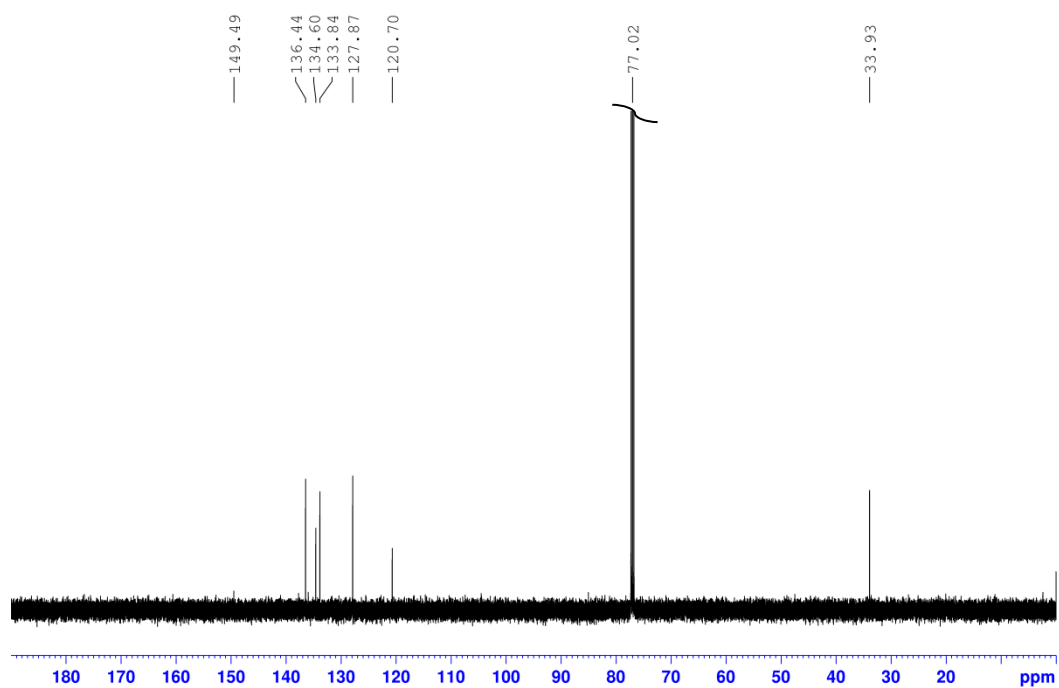
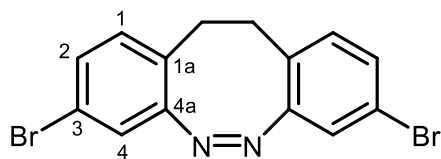


Abb. 11.2: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung 7.

Synthese von 3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (3**)**

1,2-Bis(4-brom-2-aminophenyl)ethan (**9**, 1.42 g, 3.87 mmol) wurde in konz. Essigsäure (Eisessig, 850 mL) gelöst. Unter Rühren wurde portionsweise *m*-Chlorperbenzoesäure (1.34 g, 7.74 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der erhaltene Rückstand in DCM (100 mL) aufgenommen und dreimal mit je 100 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 5 % → 50 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**3**, 673 mg, 1.84 mmol, 48 %) erhalten.

Smp.: 180 °C.

R_f: 0.71 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.17 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2H, *H*-2), 7.01 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 2H, *H*-4), 6.87 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, *H*-1), 2.95-2.68 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 155.95 (C-4a), 131.25 (C-1), 130.41 (C-2), 126.83 (C-1a), 121.80 (C-4), 120.28 (C-3), 31.04 (-C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C-4a ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3043 (w), 1585 (m), 1558 (w), 1465 (m), 1429 (w), 1383 (w), 1159 (w), 1095 (m), 1071 (w), 979 (w), 895 (m), 882 (m), 834 (m), 820 (s), 801 (s), 724 (w), 857 (w), 606 (s), 558 (w), 514 (m) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 363.87 (5) [M]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₀⁷⁹Br₂N₂) = ber.: 363.92107, gef.: 363.92212, Diff.: 2.88 ppm.

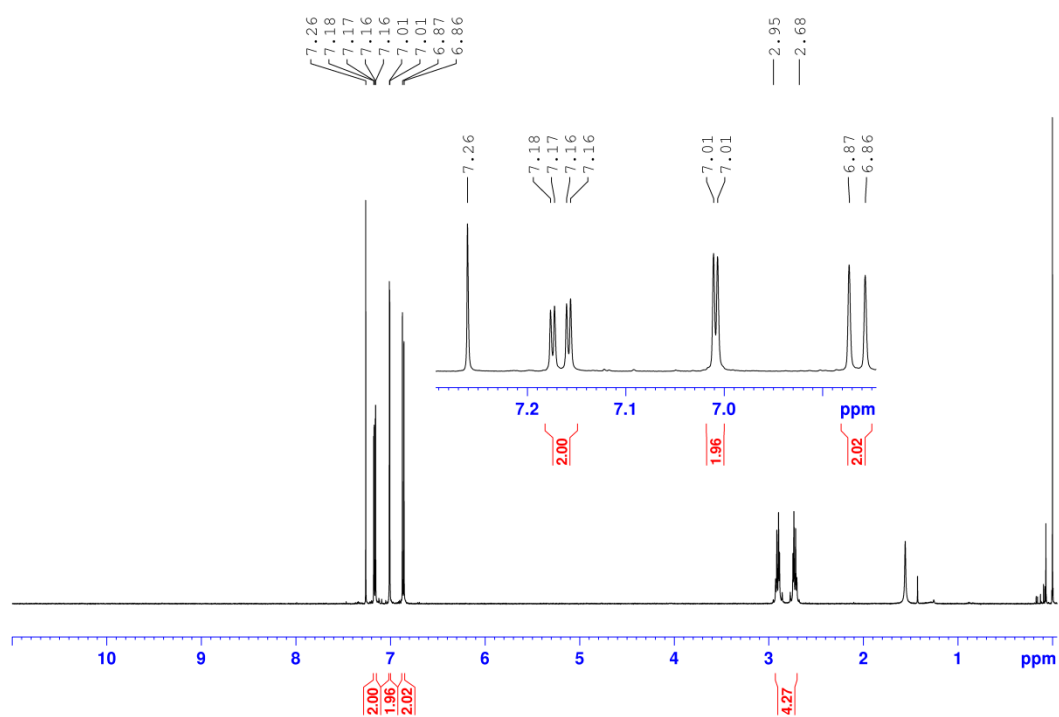


Abb. 11.3: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung 3.

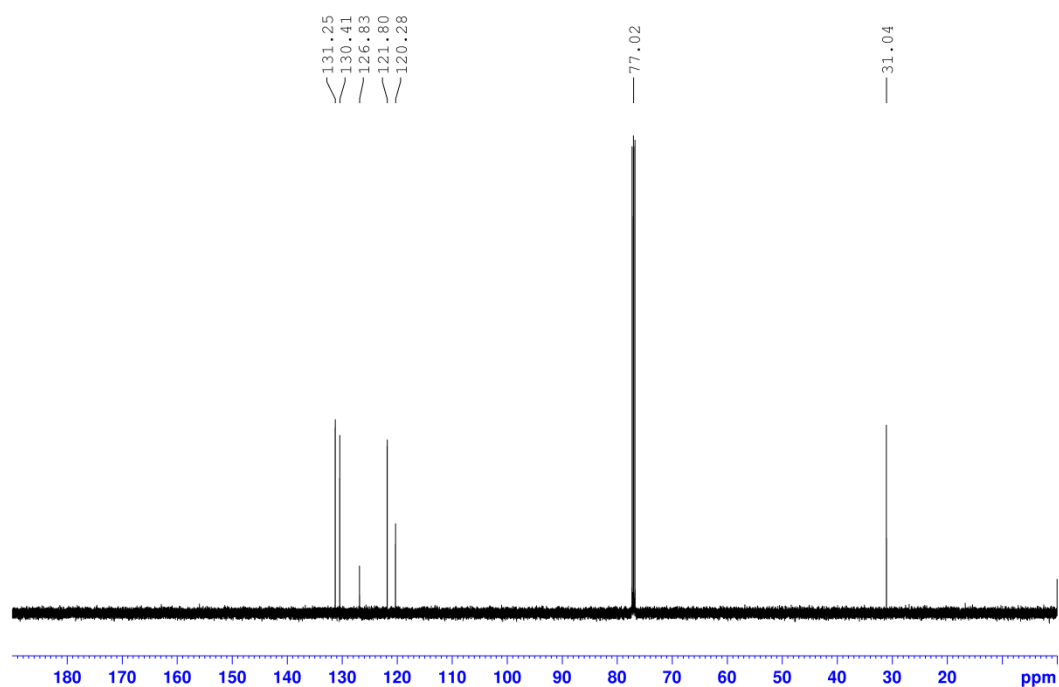
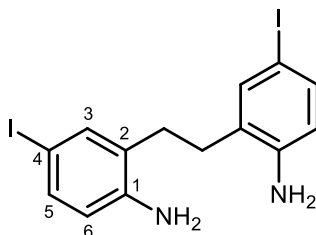


Abb. 11.4: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung 3.

Synthese von 2,2'-(Ethan-1,2-diyl)bis(4-iodanilin) (22**)**

2,2'-(Ethan-1,2-diyl)dianilin (**21**, 1.00 g, 4.71 mmol) wurde in 15 mL DMSO gelöst und mit *N*-Iodsuccinimid (2.17 g, 9.66 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde Dichlormethan (10 mL) und deion. Wasser (60 mL) zugegeben und für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Feststoff wurde daraufhin abfiltriert, mit Dichlormethan (10 mL) und deion. Wasser (10 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein beiger Feststoff (**22**, 1.75 g, 3.77 mmol, 80 %) erhalten.

Smp.: 173 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.30 (d, 4J = 2.2 Hz, 2H, *H*-3), 7.17 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.2 Hz, 2H, *H*-5), 6.47 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, *H*-6), 5.12 (s, 4H, -NH₂), 2.57 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 146.16 (C-1), 136.86 (C-3), 134.81 (C-5), 128.13 (C-2), 117.05 (C-6), 76.94 (C-4), 29.08 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3429 (w), 3350 (w), 2927 (w), 1612 (m), 1566 (w), 1481 (m), 1405 (m), 1270 (s), 1192 (w), 1163 (w), 885 (w), 813 (s), 557 (s) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. mode): m/z (%) = 464.93 (50) [M]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): m/z (C₁₄H₁₅N₂¹²⁷I₂) = ber.: 464.93191, gef.: 464.93169, Diff.: 0.47 ppm.

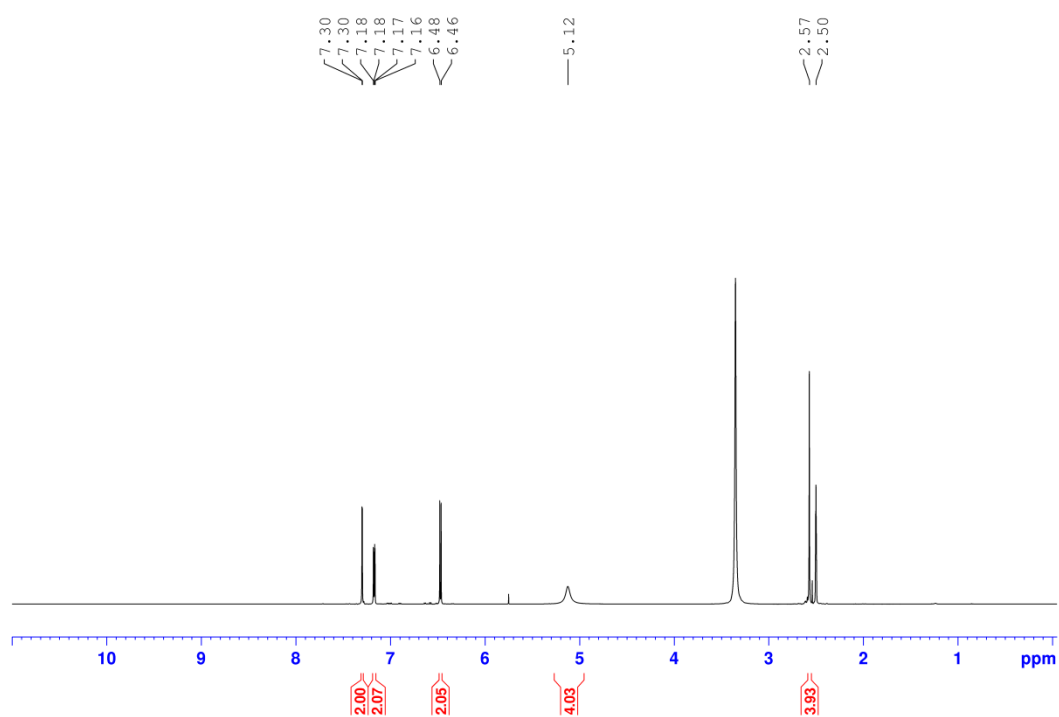


Abb. 11.5: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung **22**.

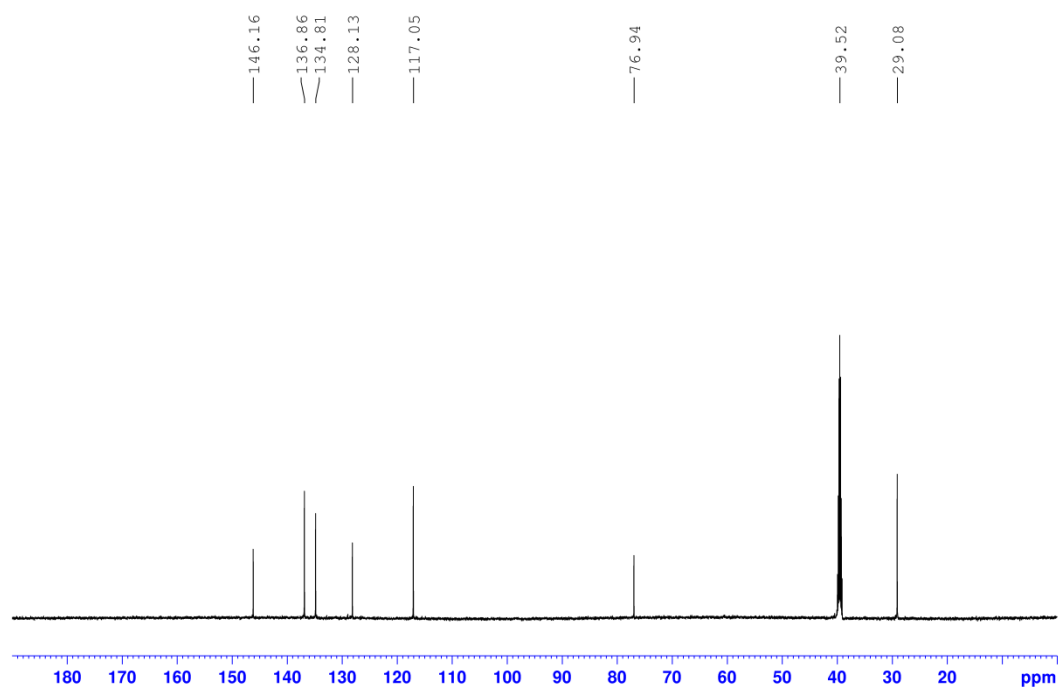
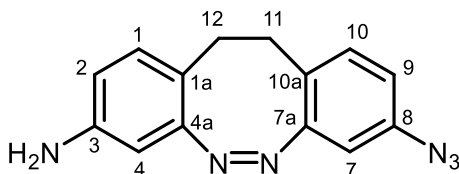


Abb. 11.6: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung **22**.

Synthese von 8-Azid-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3-amin (14) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von N.PIPER)^[93]


Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**3**, 400 mg, 1.08 mmol), Natriumazid (280 mg, 4.32 mmol), Kupfer(I)-iodid (40.0 mg, 216 μ mol), 1,2-Dimethylethylendiamin (28.0 mg, 324 μ mol) und Natriumascorbat (80.0 mg, 404 μ mol) in 40 mL eines entgasten Ethanol-Wasser-Gemisches (7:3) suspendiert und unter Rühren auf 95°C erhitzt. Nach 45 h wurde erneut Natriumazid (280 mg, 4.32 mmol), Kupfer(I)-iodid (40.0 mg, 216 μ mol), 1,2-Dimethylethylendiamin (28.0 mg, 324 μ mol) und Natriumascorbat (80.0 mg, 404 μ mol) zugegeben und unter Rühren für weitere 55 h auf 95 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 30 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % \rightarrow 100 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**14**, 29 mg, 108 μ mol, 10 %) erhalten.

In demselben Reaktionsansatz wurde ebenfalls das Produkt **15** erhalten.

R_f: 0.25 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 6.95 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, *H*-1/*H*-10), 6.74 (d, 3J = 8.2 Hz, 1H, *H*-1/*H*-10), 6.68 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1H, *H*-2/*H*-9), 6.48 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H, *H*-4/*H*-7), 6.36 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1H, *H*-2/*H*-9), 6.18 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H, *H*-4/*H*-7), 2.91 – 2.83 (m, 2H, *H*-11/*H*-12), 2.72 – 2.60 (m, 2H, *H*-11/*H*-12) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 156.31 (C-4a/C-7a), 156.02 (C-4a/C-7a), 144.89 (C-3/C-8), 138.44 (C-3/C-8), 131.03 (C-1/C-10), 130.65 (C-1/C-10), 125.51 (C-1a/C-10a), 117.75 (C-1a/C-10a), 117.50 (C-2/C-9), 114.38 (C-2/C-9), 109.35 (C-4/C-7), 105.05 (C-4/C-7), 31.32 (C-11/C-12), 30.78 (C-11/C-12) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3338 (w), 2927 (w), 2110 (s), 1606 (m), 1487 (s), 1292 (s), 860 (w), 807 (m), 720 (m), 608 (m), 470 (s) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 264.12 (60) [M]⁺, 235.11 (50) [M-N₂]⁺, 207.10 (100) [M-N₃-NH₂]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₂N₆) = ber.: 264.11234, gef.: 264.10811, Diff.: 16.05 ppm.

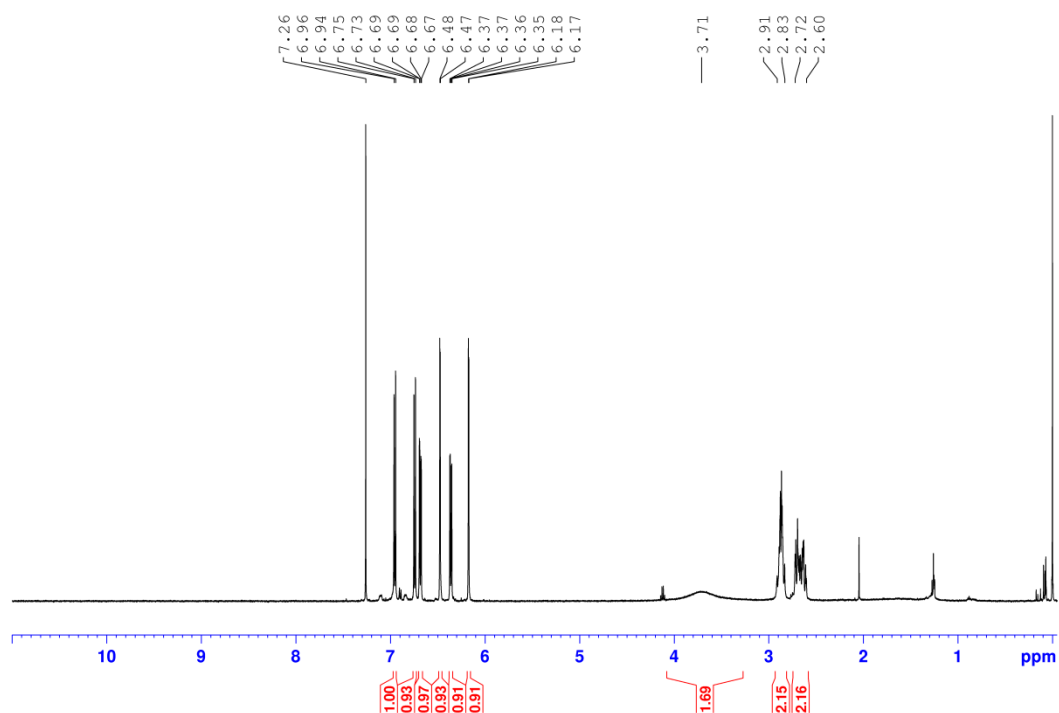


Abb. 11.7: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung 14.

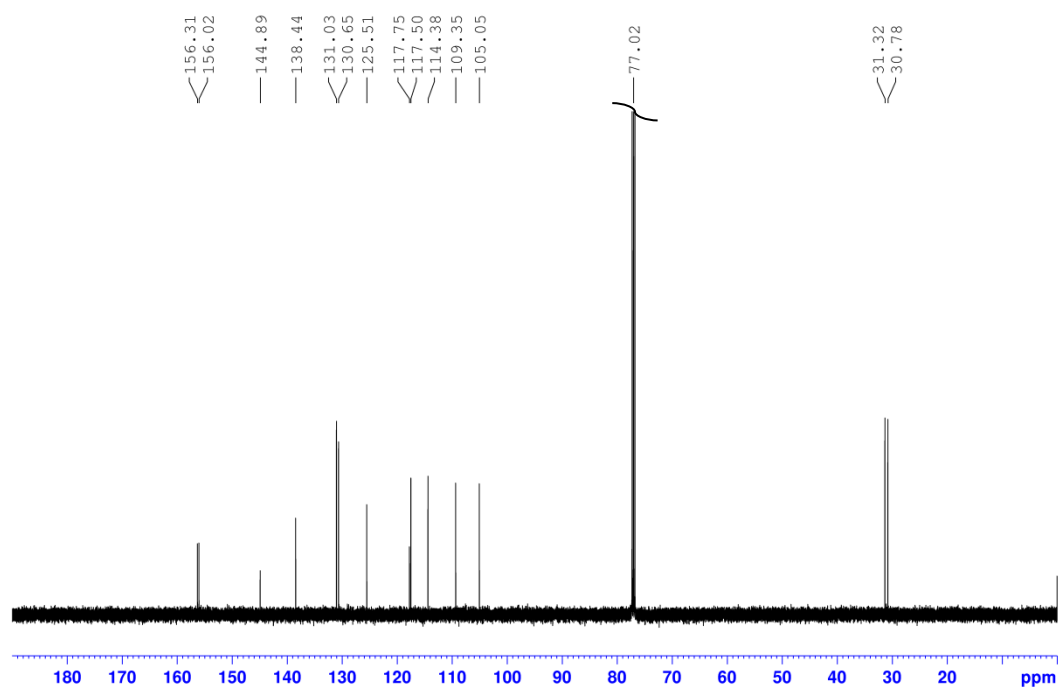
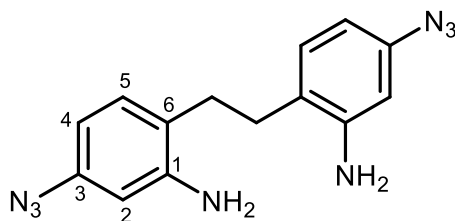


Abb. 11.8: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung 14.

Synthese von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-azidoanilin) (15**)**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**3**, 400 mg, 1.08 mmol), Natriumazid (280 mg, 4.32 mmol), Kupfer(I)-iodid (40.0 mg, 216 μ mol), 1,2-Dimethylethylendiamin (28.0 mg, 324 μ mol) und Natriumascorbat (80.0 mg, 404 μ mol) in 40 mL eines entgasteten Ethanol-Wasser-Gemisches (7:3) suspendiert und unter Rühren auf 95°C erhitzt. Nach 45 h wurde erneut Natriumazid (280 mg, 4.32 mmol), Kupfer(I)-iodid (40.0 mg, 216 μ mol), 1,2-Dimethylethylendiamin (28.0 mg, 324 μ mol) und Natriumascorbat (80.0 mg, 404 μ mol) zugegeben und unter Rühren für weitere 55 h auf 95 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 30 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % \rightarrow 100 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**15**, 23 mg, 86.0 μ mol, 8 %) erhalten.

In demselben Reaktionsansatz wurde ebenfalls das Produkt **14** erhalten.

R_f: 0.18 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 7.00 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, *H*-5), 6.45 (d, ⁴*J* = 3.3 Hz, 2H, *H*-2), 6.29 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 3.3 Hz, 2H, *H*-4), 4.77 (s, 4H, NH₂), 2.77 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 148.34 (C-1), 139.10 (C-3), 131.49 (C-5), 123.8 (C-6), 108.33 (C-4), 105.74 (C-2), 30.53 (-C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Die Signale für C-1 und C-6 sind im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Die Shifts wurden daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3338 (w), 2111 (s), 1622 (m), 1579 (m), 1504 (s), 1464 (m), 1435 (m), 1309 (m), 1251 (s), 1161 (w), 1120 (w), 948 (w), 861 (s), 787 (s), 651 (s) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. Mode): *m/z* (%) = 295.14 (80) [M+H]⁺, 265.03 (20) [M-2NH₂+H]⁺.

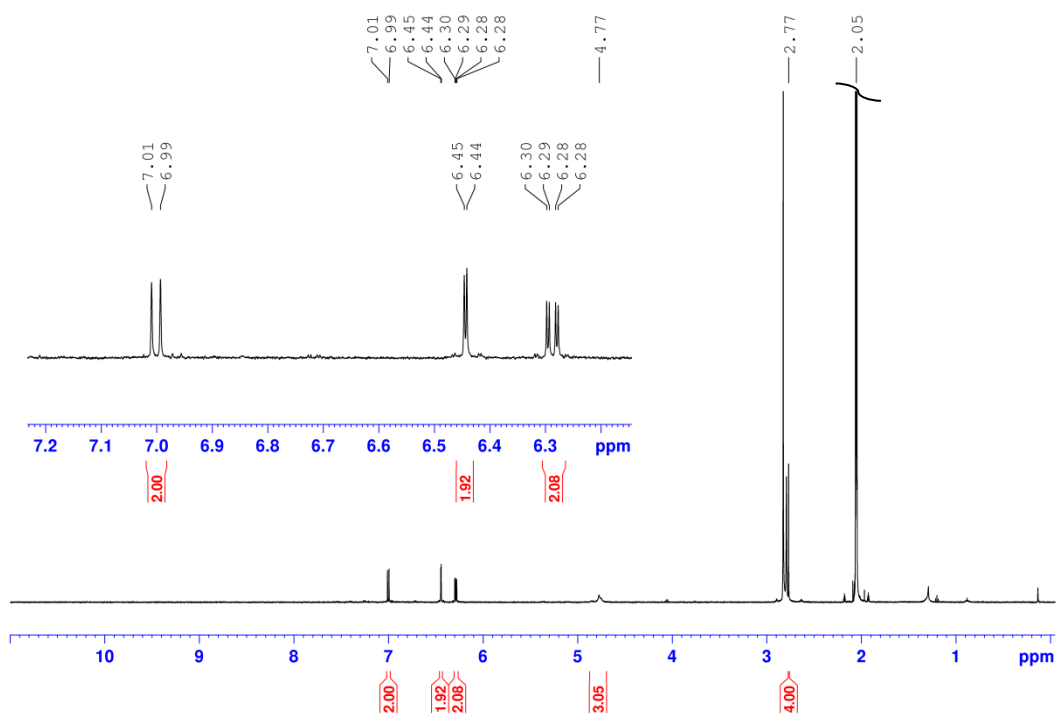


Abb. 11.9: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung 15.

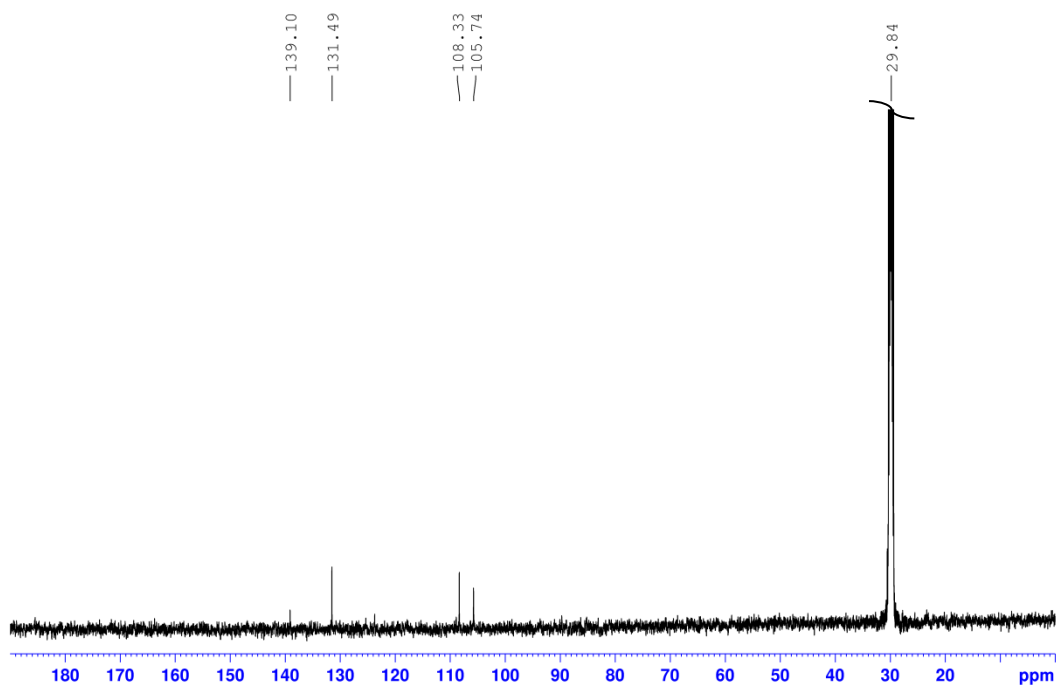
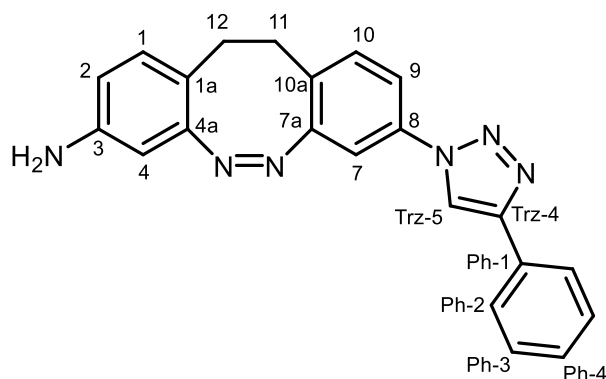


Abb. 11.10: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung 15.

Synthese von 8-(4-Phenyl-1,2,3-triazol-1-yl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3-amin (**16**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 8-Azid-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3-amin (**14**, 22.0 mg, 83.3 μ mol), Phenylacetylen (8.50 mg, 83.3 μ mol), Kupfer(I)-iodid (0.17 mg, 0.83 μ mol), Diisopropylethylamin (0.21 mg, 1.66 μ mol) und Natriumascorbat (0.33 mg, 0.83 μ mol) in 20 mL trockenem Dichlormethan suspendiert und für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde erneut Phenylacetylen (8.50 mg, 83.3 μ mol), Kupfer(I)-iodid (0.17 mg, 0.83 μ mol) und Diisopropylethylamin (0.21 mg, 1.66 μ mol) zugegeben und für weitere 59 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von 30 mL Dichlormethan verdünnt und dreimal mit je 25 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % \rightarrow 40 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**16**, 13 mg, 35.5 μ mol, 43 %) erhalten.

R_f: 0.73 (Cyclohexan/EE, 1:3).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 9.29 (s, 1H, *H*^{Trz-5}), 7.93-7.91 (m, 2H, *H*^{Ph-2}), 7.70 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H, *H*-9), 7.52-7.50 (m, 2H, *H*^{Ph-3}), 7.48 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H, *H*-7), 7.40-7.38 (m, 1H, *H*^{Ph-4}), 7.36 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, *H*-10), 6.75 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, *H*-1), 6.28 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H, *H*-2), 6.07 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H, *H*-4), 5.14 (s, 2H, *NH*₂), 2.90-2.79 (m, 2H, *H*-11), 2.76-2.63 (m, 2H, *H*-12) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 155.74 (C-7a), 155.59 (C-4a), 147.39 (C-3), 147.19 (C^{Trz-4}), 134.72 (C-8), 131.35 (C-10), 130.29 (C-1), 130.03 (C^{Ph-1}), 129.34 (C-10a), 128.90 (C^{Ph-3}), 128.18 (C^{Ph-4}), 125.21 (C^{Ph-2}), 119.39 (C^{Trz-5}), 117.87 (C-9), 113.88 (C-1a), 113.22 (C-2), 109.64 (C-7), 102.66 (C-4), 30.82 (C-11), 29.78 (C-12) ppm.

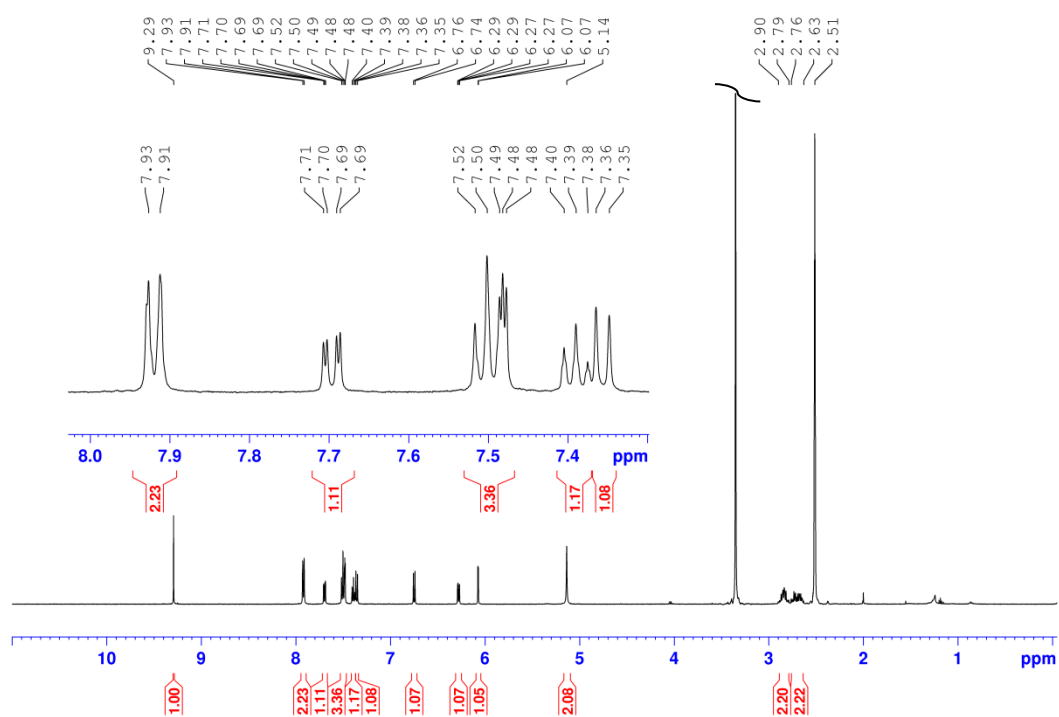


Abb. 11.11: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung 16.

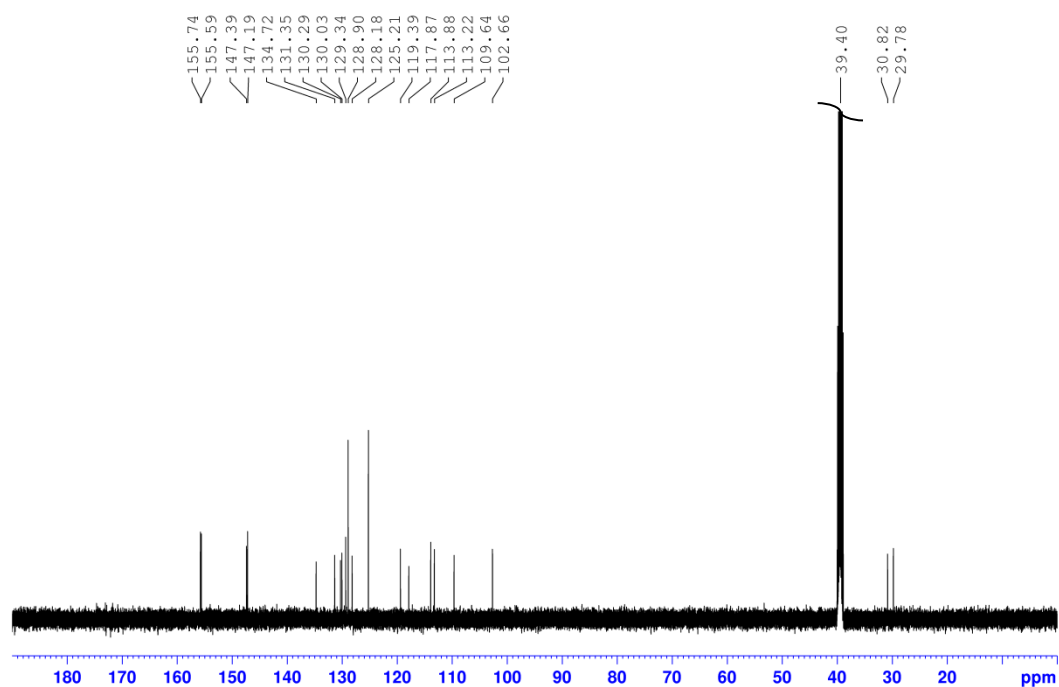
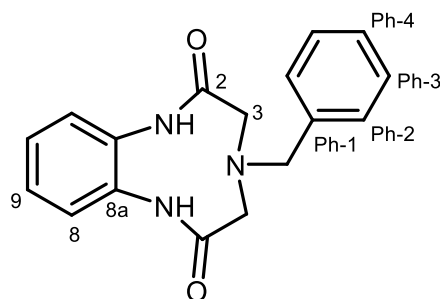


Abb. 11.12: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung 16.

Synthese von 4-Benzyl-1,4,5,7-tetrahydro-benzo[*b*][1,4,7]triazonin-2,6-dion (45)



o-Phenylendiamin (**37**, 960 mg, 8.96 mmol), *N*-Benzyliminodiessigsäure (**39**, 2.00 g, 8.96 mmol) und Dicyclohexylcarbodiimid (3.70 g, 17.9 mmol) wurden in 100 mL Pyridin gelöst und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 15 mL Ethylacetat versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde für 72 h bei -15 °C gelagert und der entstandene Feststoff anschließend erneut abfiltriert und mit wenig Ethylacetat gewaschen. Nach entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das gelbliche Öl mit wenig Ethylacetat eben in Lösung gebracht und mit einigen Tropfen *n*-Hexan versetzt. Der entstandene Feststoff wurde unter vermindertem Druck abfiltriert. Es wurde ein farbloser Feststoff (**45**, 120 mg, 407 µmol, 5 %) erhalten.

Smp.: 203 °C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 9.75 (s, 2H, NH), 7.48-7.46 (m, 2H, *H*-8), 7.37-7.34 (m, 2H, *H*^{Ph-2}), 7.32-7.29 (m, 2H, *H*^{Ph-3}), 7.27-7.24 (m, 1H, *H*^{Ph-4}), 7.18-7.15 (m, 2H, *H*-9), 3.81 (s, 2H, *H*^{benz}), 3.39 (s, 4H, *H*-3) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 169.49 (C-2), 137.27 (C^{Ph-1}), 130.24 (C-8a), 129.20 (C^{Ph-2}), 128.18 (C^{Ph-3}), 127.25 (C^{Ph-4}), 125.10 (C-9), 124.86 (C-8), 58.61 (C^{benz}), 57.31 (C-3) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C^{Ph-1} ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3262 (w), 2934 (w), 2117 (w), 1669 (s), 1598 (m), 1515 (s), 1448 (s), 1298 (m), 989 (w), 959 (w), 750 (s), 698 (s), 519 (m) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 295.12 (10) [M]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₇H₁₇N₃O₂) = ber.: 295.13208, gef.: 295.13176, Diff.: 1.07 ppm.

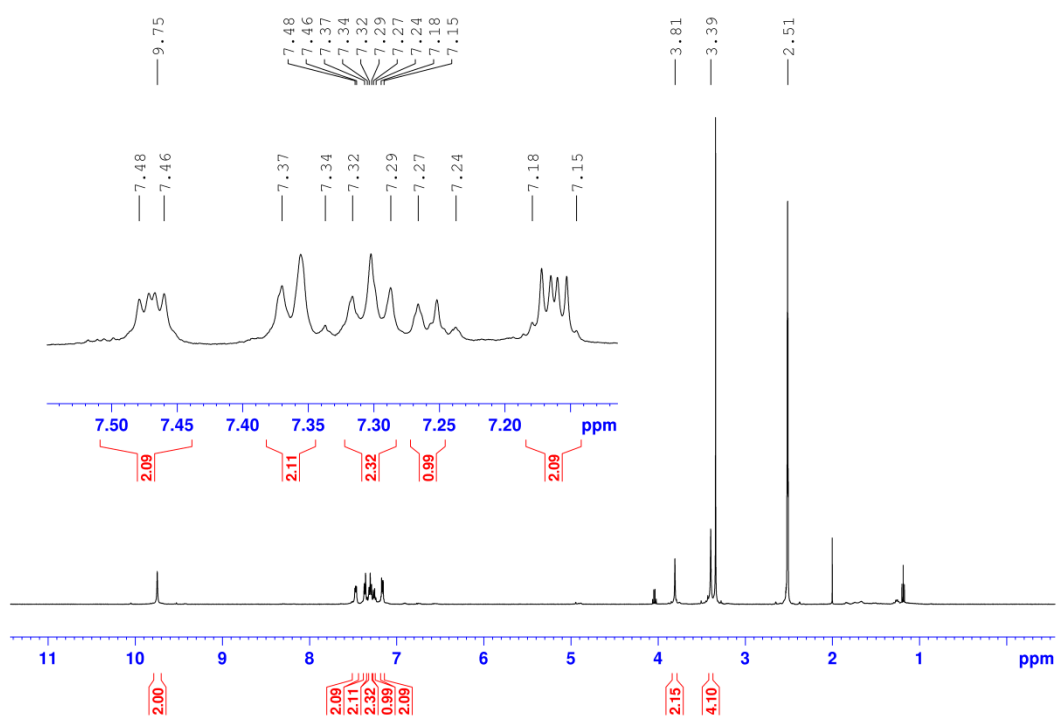


Abb. 11.13: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung 45.

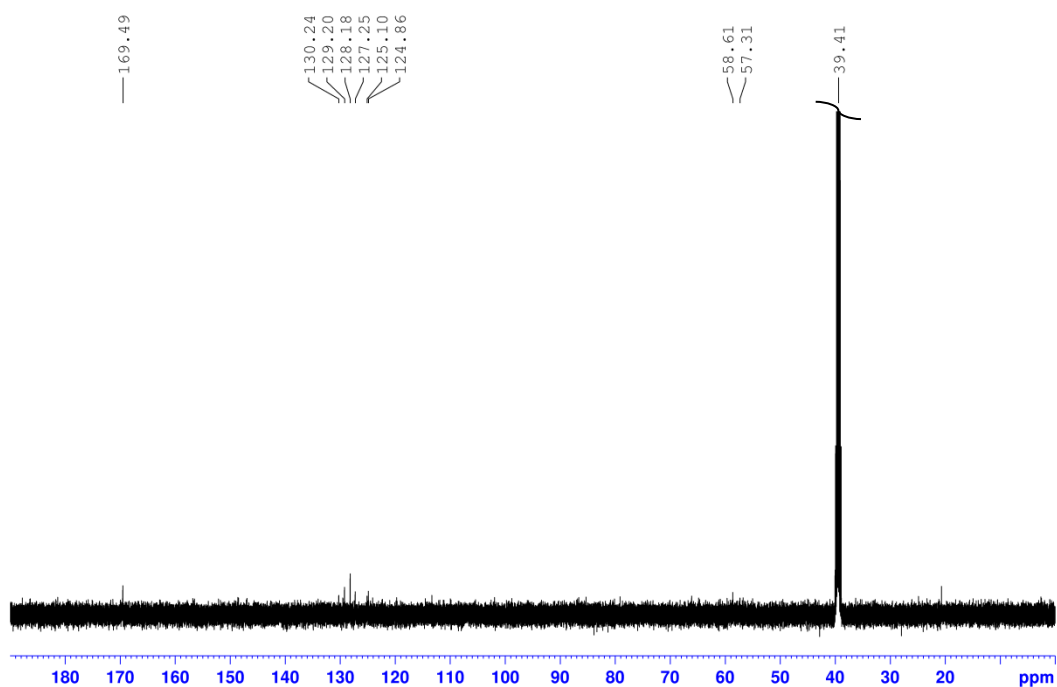
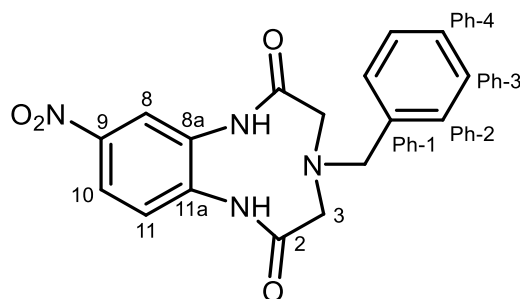


Abb. 11.14: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung 45.

Synthese von 4-Benzyl-9-nitro-1,4,5,7-tetrahydro-benzo[*b*][1,4,7]triazonin-2,6-dion (47)

4-Nitro-*o*-phenyldiamin (1.37 g, 8.96 mmol), *N*-Benzyliminodiessigsäure (**39**, 2.00 g, 8.96 mmol) und Dicyclohexylcarbodiimid (3.70 g, 17.9 mmol) wurden in 100 mL Pyridin gelöst und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 15 mL Ethylacetat versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde für 72 h bei -15 °C gelagert und der entstandene Feststoff anschließend erneut abfiltriert und mit wenig Ethylacetat gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 5 % → 25 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**47**, 305 mg, 895 µmol, 10 %) erhalten.

Smp.: 208 °C.

R_f 0.57 (Dichlormethan/Methanol, 8:1).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 7.99 (dd, ³*J* = 9.2 Hz, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H, *H*-10), 7.75 (d, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H, *H*-8), 7.41-7.32 (m, 5H, *H*^{Ph-2}, *H*^{Ph-3}, *H*^{Ph-4}), 6.75 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 1H, *H*-11), 6.75 (s, 2H, NH), 3.83 (s, 2H, *H*^{benz}), 3.67 (d, ²*J* = 16.5 Hz, 2H, *H*^{eq./ax.-3}), 3.60 (d, ²*J* = 16.5 Hz, 2H, *H*^{eq./ax.-3}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 170.11 (C-2), 152.41 (C-11a), 135.92 (C^{Ph-1}), 135.27 (C-9), 129.35 (C^{Ph-2}, C^{Ph-3}, C^{Ph-4}), 128.42 (C^{Ph-2}, C^{Ph-3}, C^{Ph-4}), 127.63 (C^{Ph-2}, C^{Ph-3}, C^{Ph-4}), 126.98 (C-8), 126.09 (C-10), 117.13 (C-8a), 113.96 (C-11), 58.87 (C^{benz}), 54.85 (C-3) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3364 (m), 1694 (m), 1633 (s), 1586 (w), 1516 (w), 1486 (m), 1336 (w), 1299 (s), 1246 (s), 1179 (m), 1156 (m), 1145 (m), 1121 (w), 1088 (m), 1018 (w), 955 (w), 913 (w), 824 (s), 707 (m), 651 (w), 628 (s), 564 (m) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. Mode): *m/z* (%) = 341.12 (50) [M]⁺, 249.98 (20) [M-C₇H₆]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): *m/z* (C₁₇H₁₇N₄O₄) = ber.: 341.12443, gef.: 341.12444, Diff.: 0.02 ppm.

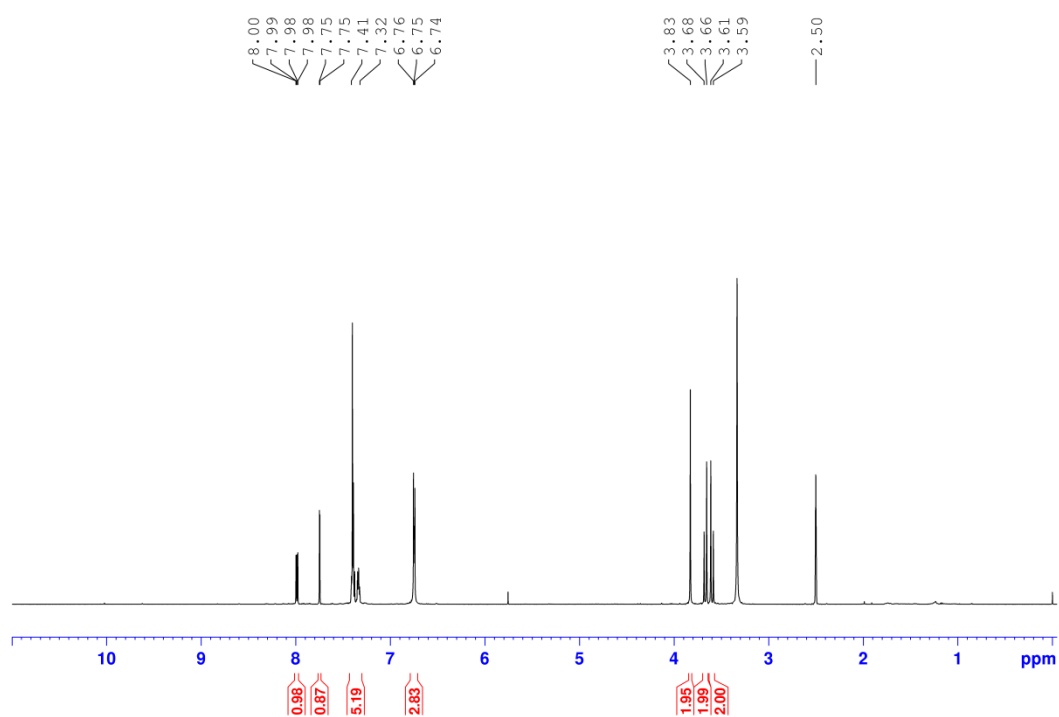


Abb. 11.15: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung **47**.

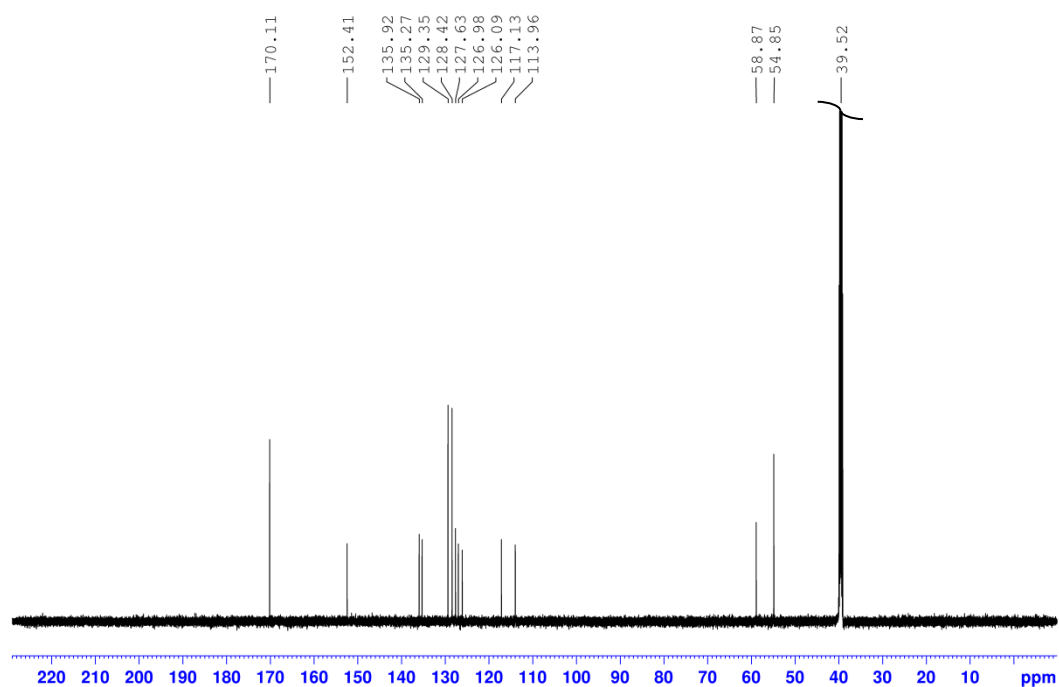
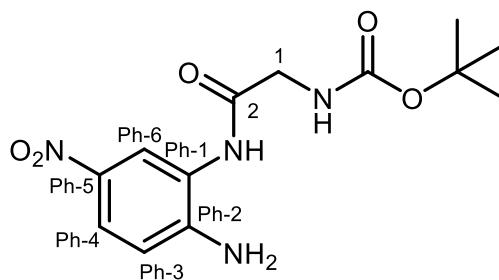


Abb. 11.16: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung **47**.

Synthese von *tert*-Butyl(2-((2-amino-5-nitrophenyl)amino)-2-oxoethyl)carbamat (**42**)



4-Nitro-*o*-phenyldiamin (**38**, 1.00 g, 6.53 mmol) wurde in 150 mL absolutem Dichlormethan gelöst und unter Rühren Triethylamin (1.99 mL, 14.37 mmol) zugegeben. Anschließend wurde N-(*tert*-Butyloxycarbonyl)glycin-N-hydroxysuccinimid-ester (**41**, 1.80 g, 6.60 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren für 17 h auf 55 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 5 % → 20 %) gereinigt. Aufgrund noch enthaltener Verunreinigungen wurde das Produkt abermals mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, EE: 50 % → 80 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**42**, 1.39 g, 4.48 mmol, 68 %) erhalten.

Smp.: 184 °C.

R_f: 0.72 (Dichlormethan/Methanol, 6:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 8.17-8.16 (m, 1H, *H*^{Ph-6}), 7.92 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H, *H*^{Ph-4}), 6.88 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1H, *H*^{Ph-4}), 3.93 (s, 2H, *H*-1), 1.44 (s, 9H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 169.79 (C-2/-NHCO₂-), 157.37 (C-2/-NHCO₂-), 150.64 (C^{Ph-2}), 138.02 (C^{Ph-1}), 124.21 (C^{Ph-4}), 123.86 (C^{Ph-6}), 122.39 (C^{Ph-5}), 114.81 (C^{Ph-3}), 79.72 (-C(CH₃)₃), 45.18 (C-1), 28.58 (-C(CH₃)₃) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3496 (w), 3387 (w), 3347 (w), 2979 (w), 1678 (m), 1622 (m), 1586 (w), 1525 (m), 1478 (m), 1294 (s), 1274 (s), 1157 (s), 1097 (m), 1052 (w), 958 (w), 934 (w), 906 (m), 862 (w), 838 (w), 788 (w), 752 (w), 579 (m) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 310.11 (5) [M]⁺, 254.06 (7) [M-C(CH₃)₃]⁺, 236.04 (70) [M-OC(CH₃)₃-2H]⁺, 180.03 (100) [M-CH₂NHBoc-H]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₃H₁₈N₄O₅) = ber.: 310.12772, gef.: 310.12737, Diff.: 1.11 ppm.

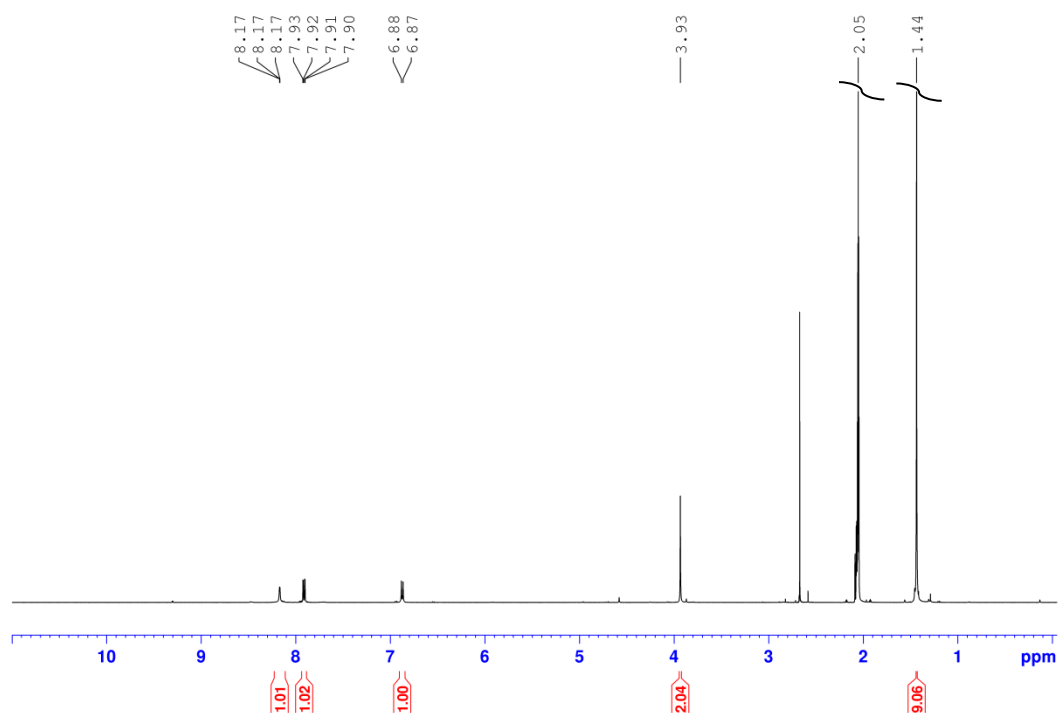


Abb. 11.17: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **42**.

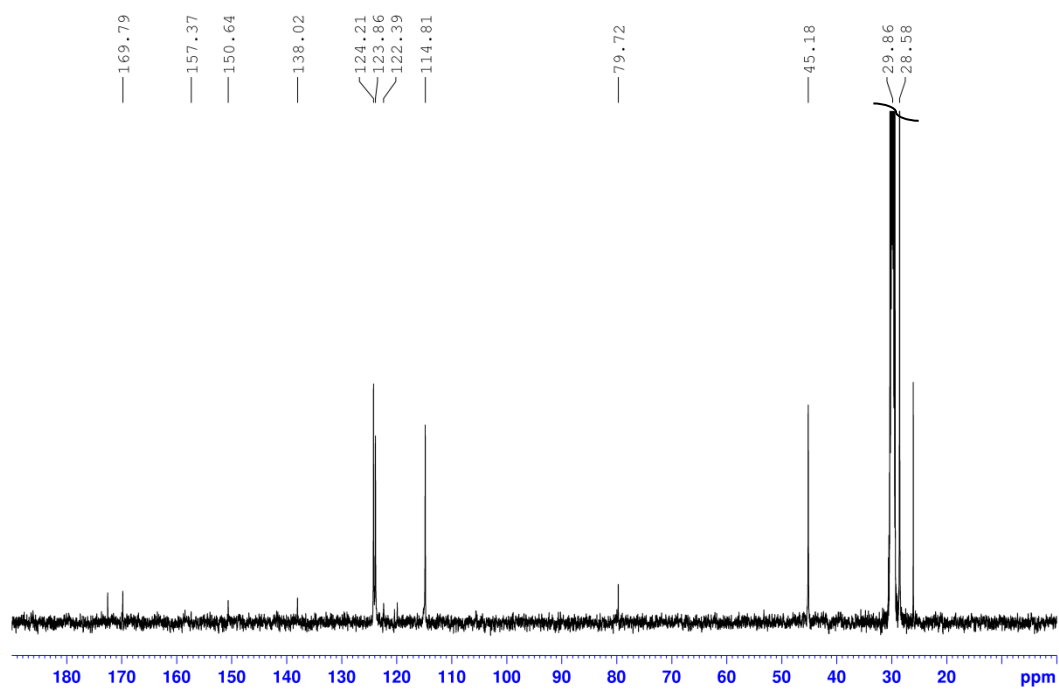
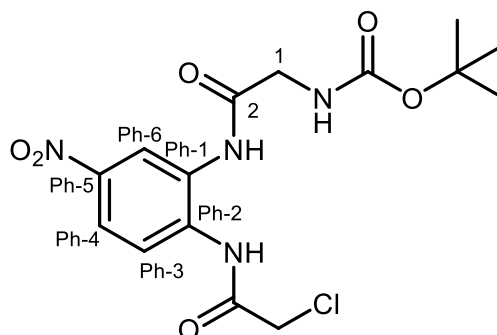


Abb. 11.18: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **42**.

Synthese von *tert*-Butyl(2-((2-(2-chloracetamido)-5-nitrophenyl)amino)-2-oxoethyl)carbamat (44)


tert-Butyl(2-((2-amino-5-nitrophenyl)amino)-2-oxoethyl)carbamate (**42**, 150 mg, 484 μ mol) und Triethylamin (42.0 μ L, 532 μ mol) wurden in 20 mL absolutem Toluol suspendiert und auf 70 °C erhitzt. Zu der Reaktionslösung wurde Chloressigsäurechlorid (**43**, 201 μ L, 1.45 mmol) zugetropft und anschließend unter Rühren für 6 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Chloroform und 20 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 70 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 5 % \rightarrow 20 % + 1 % Triethylamin) gereinigt. Aufgrund noch enthaltener Verunreinigungen wurde das Produkt abermals mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 10 % \rightarrow 30 % + 1 % Ammoniak) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**44**, 21.0 mg, 53.2 μ mol, 11 %) erhalten.

Smp.: 88 °C.

R_f: 0.32 (Cyclohexan/Ethylacetat, 2:1).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 9.98 (s, 1H, 1-NH), 9.73 (s, 1H, 2-NH), 8.48 (d, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1H, *H*^{Ph-6}), 8.07 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ⁴*J* = 2.5 Hz, 1H, *H*^{Ph-4}), 7.94 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1H, *H*^{Ph-3}), 7.17 (t, ³*J* = 6.0 Hz, 1H, NHBoc), 4.41 (s, 2H, -CH₂Cl), 3.84 (d, ³*J* = 6.0 Hz, 2H, *H*-1), 1.41 (s, 9H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 169.34 (C-2), 165.57 (-C(O)CH₂Cl), 156.04 (-NHC(O)O-), 143.63 (C^{Ph-5}), 135.91 (C^{Ph-2}), 130.32 (C^{Ph-1}), 124.42 (C^{Ph-3}), 120.24 (C^{Ph-4}), 119.55 (C^{Ph-6}), 78.32 (-C(CH₃)₃), 43.88 (C-1), 43.37 (-CH₂Cl), 28.21 (-C(CH₃)₃) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3267 (w), 2983 (w), 1674 (s), 1595 (w), 1506 (s), 1423 (w), 1367 (m), 1343 (s), 1281 (s), 1252 (s), 1159 (s), 1086 (m), 1051 (w), 823 (m), 744 (m) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 386.09 (0.5) [M]⁺, 330.03 (10) [M-OC(CH₃)₃+H]⁺, 256.01 (50) [M-CH₂NHBoc]⁺.

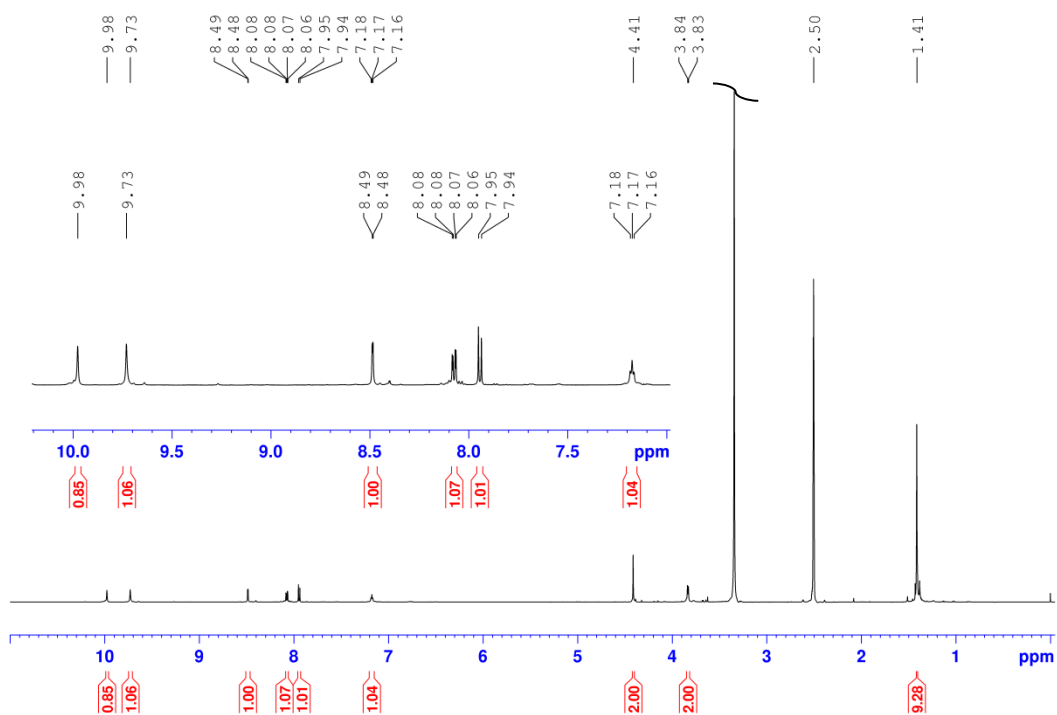


Abb. 11.19: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung **44**.

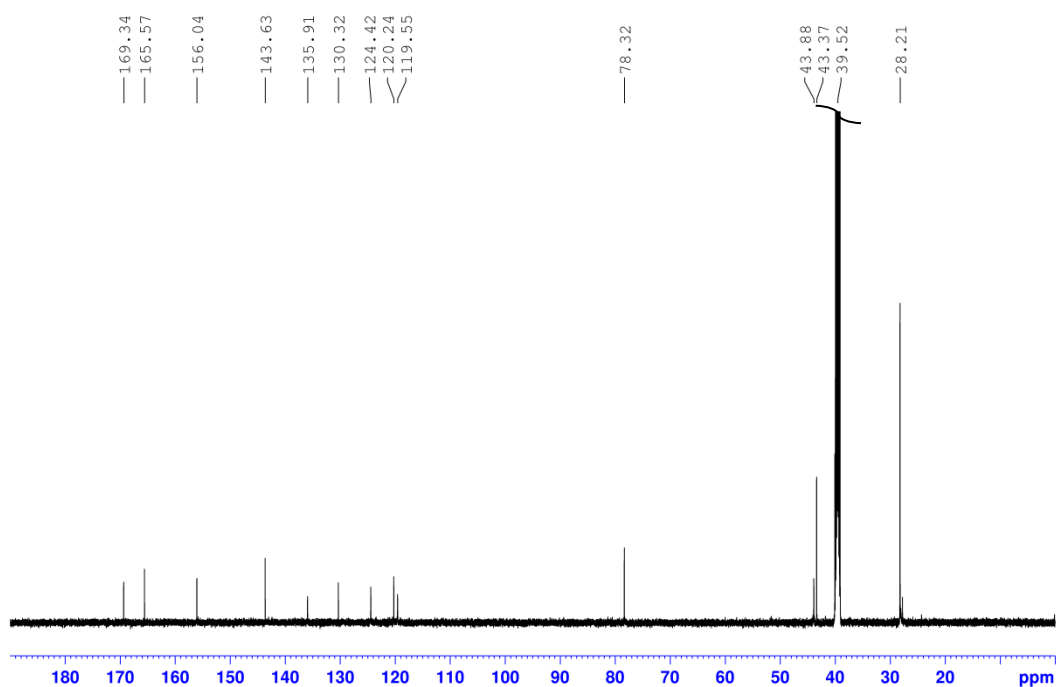
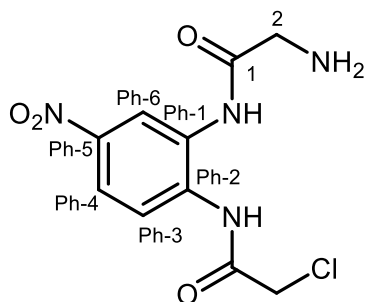


Abb. 11.20: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung **44**.

Synthese von 2-Amino-*N*-(2-(2-chloracetamido)-5-nitrophenyl)acetamid (36)

tert-Butyl(2-((2-(2-chloroacetamido)-5-nitrophenyl)amino)-2-oxoethyl) carbamat (**44**, 520 mg, 135 μ mol) wurde in 10 mL absolutem Dichlormethan gelöst. Unter Rühren wurde Trifluoressigsäure (166 μ L, 2.16 mmol) zur Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde für 16 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, mehrfach mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl (**36**, 30 mg, 105 μ mol, 78 %) erhalten, welches aufgrund der geringen Stabilität nicht weiter aufgereinigt wurde.

R_f: 0.41 (Dichlormethan/Methanol/NH₃, 80:8:1).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 10.22 (s, 1H, 1-NH/2-NH), 10.09 (s, 1H, 1-NH/2-NH), 8.49 (d, ⁴*J* = 2.6 Hz, *H*^{Ph-6}), 8.13 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1H, *H*^{Ph-4}), 7.97 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1H, *H*^{Ph-3}), 7.27-7.14 (m, 2H, -NH₂), 4.42 (s, 2H, CH₂Cl), 3.85 (d, ³*J* = 5.0 Hz, *H*-2) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der Instabilität der Verbindung konnten keine weiteren analytischen Ergebnisse erhalten werden.

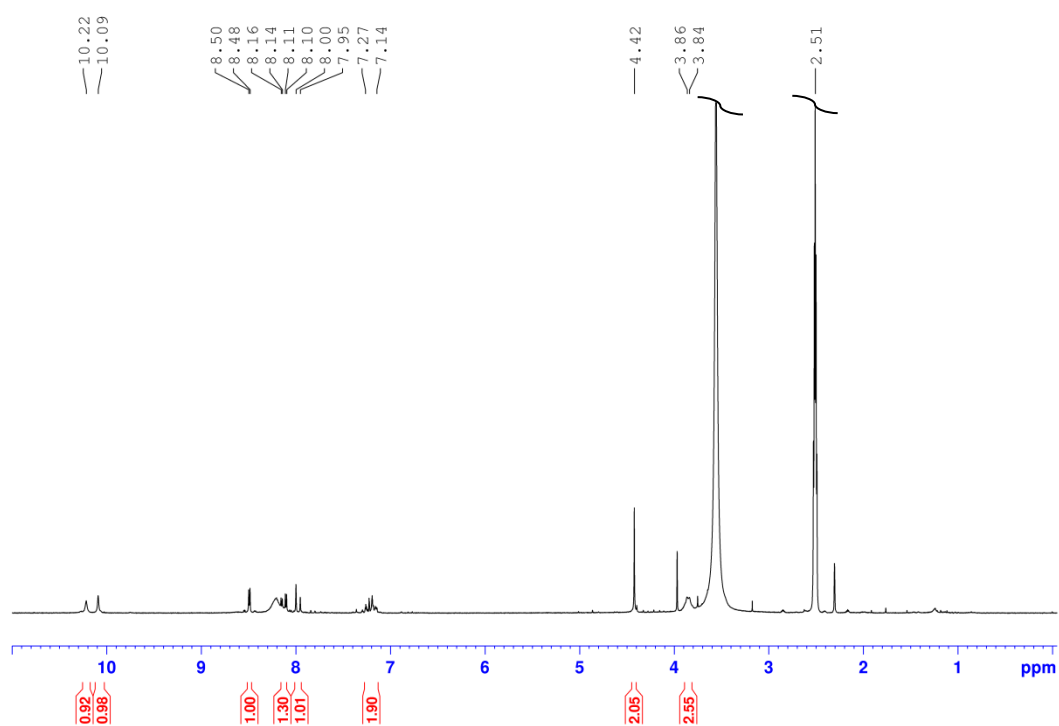
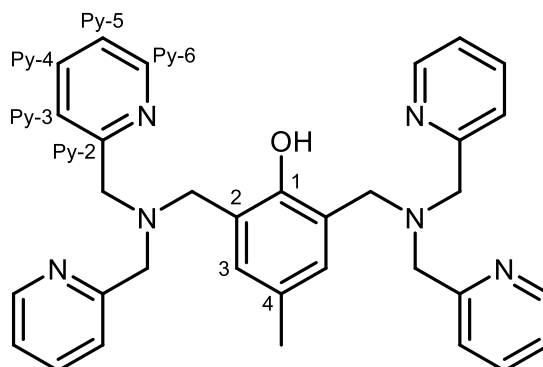


Abb. 11.21: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, DMSO-d_6 , 298 K) der Verbindung **36**.

Synthese von 2,6-Bis((bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl)-4-methylphenol (76)

Bis(pyridin-2-ylmethyl)amin (**75**, 1.20 mL, 6.67 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 15 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst, unter Rühren mit Triethylamin (1.83 mL, 13.2 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde 2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol (**74**, 684 mg, 3.33 mmol) gelöst in 35 mL absolutem Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemp. gerührt und der entstandene Feststoff anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit jeweils 30 mL ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, woraufhin ein gelbliches Öl erhalten wurde. Das Rohprodukt wurde mit 25 mL siedendem Diethylether und 20 mL n-Hexan versetzt und für 5 d bei -20 °C gelagert. Der gebildete gelbliche Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat für insgesamt drei Fällungsvorgänge verwendet. Es wurde ein gelber Feststoff (**76**, 1.39 g, 2.62 mmol, 79 %) erhalten.

Smp.: 100 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.54 (m_c, 4H, *H*^{Py-6}), 7.61 (td, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 4H, *H*^{Py-5}), 7.51 (m_c, 4H, *H*^{Py-3}), 7.15 (m_c, 4H, *H*^{Py-4}), 7.02 (s, 2H, *H*-3), 4.00 (s, 8H, -CH₂Py), 3.90 (s, 4H, *H*^{benz}), 2.23 (s, 3H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 153.85 (C-1), 149.19 (C-3), 148.89 (C^{Py-6}), 136.70 (C^{Py-5}), 130.64 (C-2), 127.60 (C-4), 123.26 (C^{Py-3}), 122.24 (C^{Py-4}), 59.31 (-CH₂Py), 55.02 (C^{benz}), 20.50 (-CH₃) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C-1, C-2, C-3 und C-4 ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen. Das Signal für C^{Py-2} ist nicht erkennbar.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3007 (w), 2924 (w), 2820 (w), 1588 (s), 1570 (m), 1473 (s), 1430 (s), 1362 (m), 1297 (w), 1233 (m), 1135 (m), 1126 (m), 1048 (w), 1001 (w), 980 (m), 872 (w), 790 (w), 754 (s), 734 (m), 608 (w) cm⁻¹.

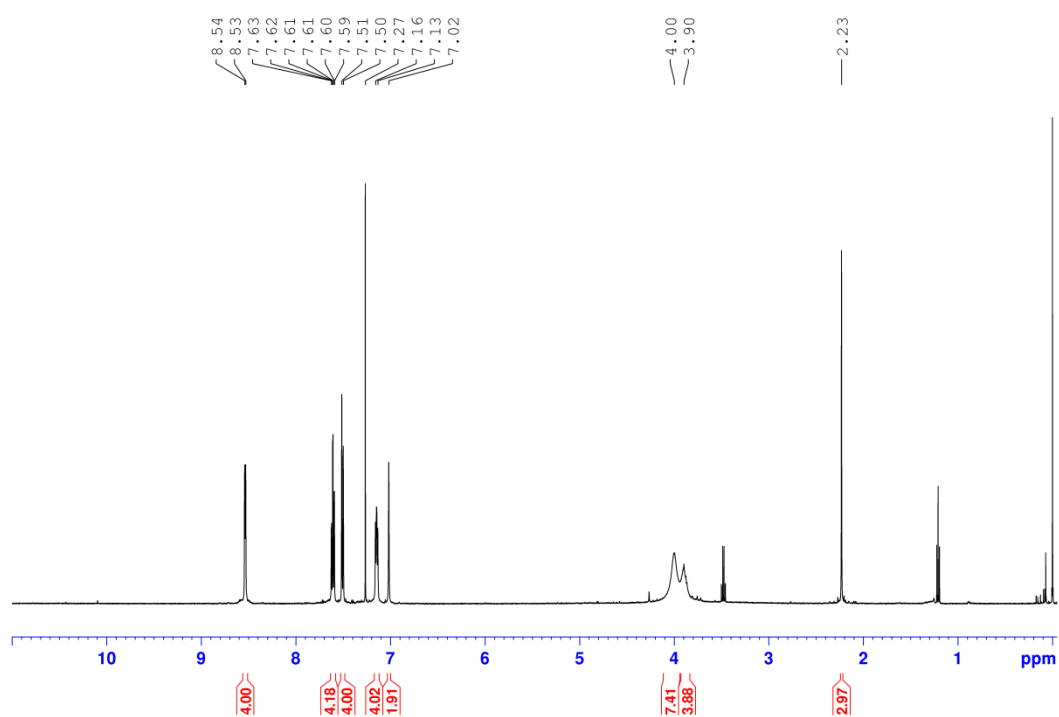


Abb. 11.22: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **76**.

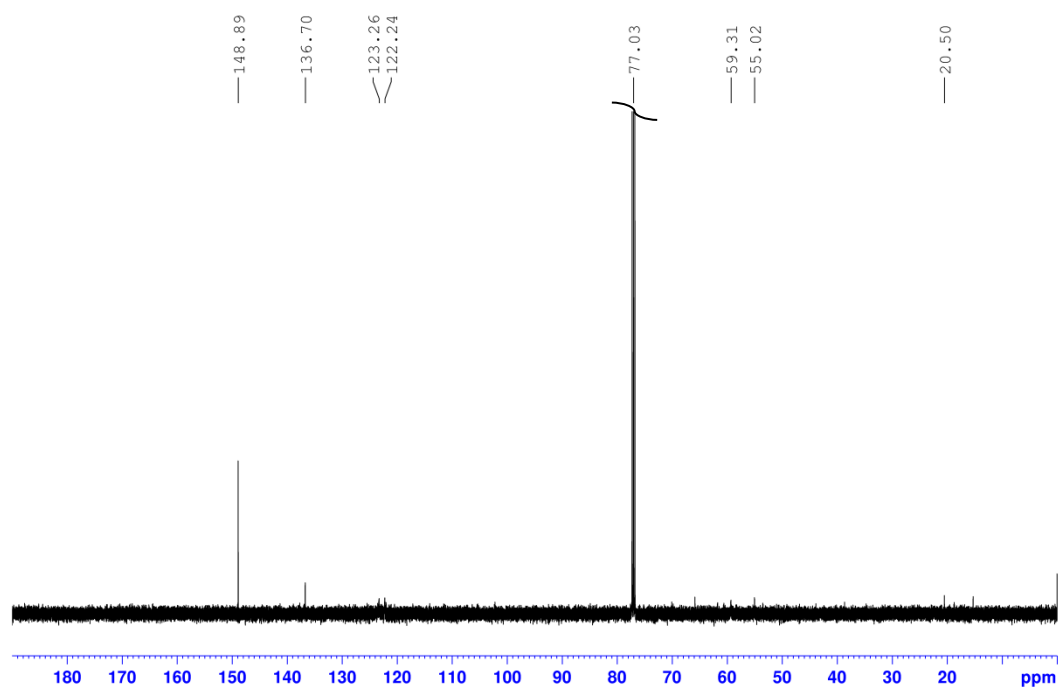
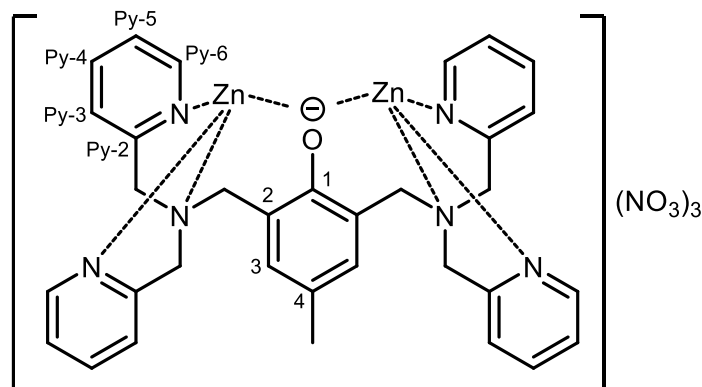


Abb. 11.23: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **76**.

Synthese von $\text{Zn}_2[2,6\text{-Bis}((\text{bis}(\text{pyridine-2-ylmethyl})\text{amino})\text{methyl})\text{-4-methylphenol}](\text{NO}_3)_3$ (72**)**


2,6-Bis((bis(pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl)-4-methylphenol (**76**, 1.34 g, 2.53 mmol) wurde in 50 mL absolutem Methanol gelöst und mit Zinknitrat-Hexahydrat (1.50 g, 5.05 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend aus deion. Wasser liophylisiert. Es wurde ein farbloser Feststoff (**72**, 1.95 g, 2.50 mmol, quant.) erhalten.

Smp.: 189 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 298 K): δ = 8.85-8.17 (m, 4H, $H^{\text{Py-6}}$), 8.05-7.63 (m, 4H, $H^{\text{Py-4}}$), 7.57-6.92 (m, 8H, $H^{\text{Py-3}}$, $H^{\text{Py-5}}$), 6.54 (s, 2H, $H\text{-3}$), 4.39-3.90 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{Py}$), 3.81-3.24 (m, 4H, H^{benz}), 1.86 (s, 3H, $-\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O , 298 K): δ = 158.53 ($\text{C}^{\text{Py-2}}$), 155.15 (C-1), 146.83 ($\text{C}^{\text{Py-6}}$), 140.48 ($\text{C}^{\text{Py-4}}$), 132.63 (C-3), 127.97 (C-4), 124.10 ($\text{C}^{\text{Py-3}}$), 123.98 (C-2), 123.74 ($\text{C}^{\text{Py-4}}$), 59.22 ($-\text{CH}_2\text{Py}$), 58.12 (C^{benz}), 18.79 ($-\text{CH}_3$) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3081 (w), 1609 (m), 1575 (w), 1438 (m), 1376 (m), 1287 (s), 1157 (m), 1102 (m), 1055 (w), 1023 (m), 865 (w), 827 (w), 763 (s), 729 (w), 648 (w), 569 (w) cm^{-1} .

MS (ESI, pos. mode): m/z (%) = 731.06 (70) $[\text{M}-(\text{NO}_3)_3+2\text{Cl}]^+$, 347.05 (100) $[\text{M}-(\text{NO}_3)_3+\text{Cl}]^{2+}$.

MS (MALDI, CCA): m/z (%) = 1073 (100) $[\text{M}+\text{CCA}+\text{K}]^+$, 1034 (40) $[\text{M}+\text{CCA}]^+$.

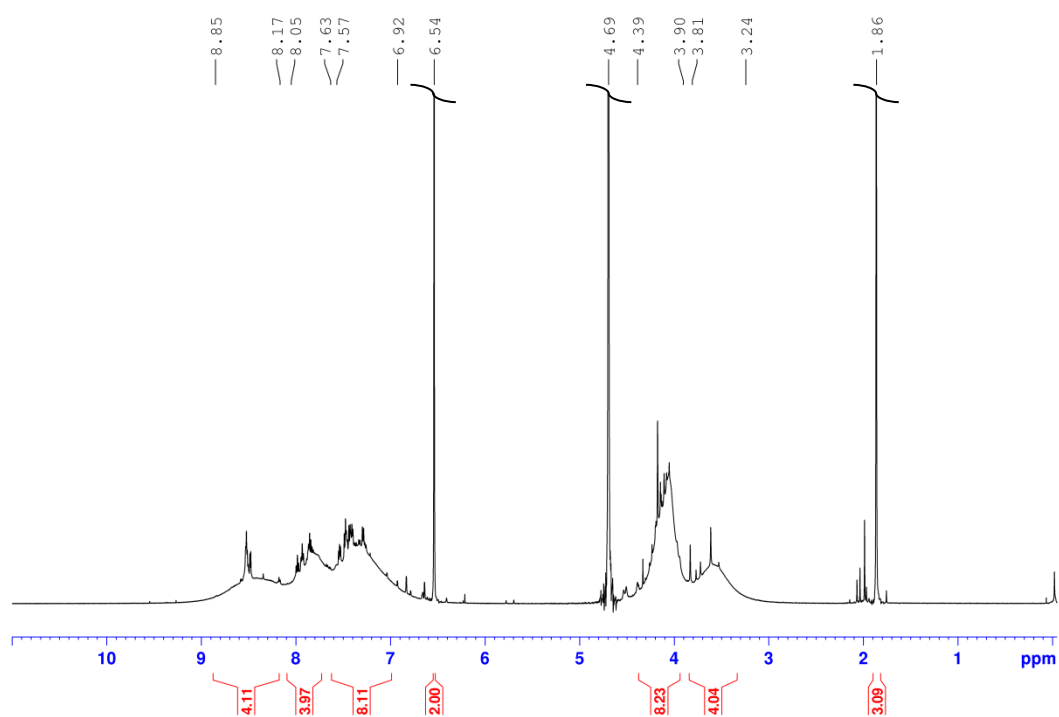


Abb. 11.24: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, D₂O, 298 K) der Verbindung **72**.

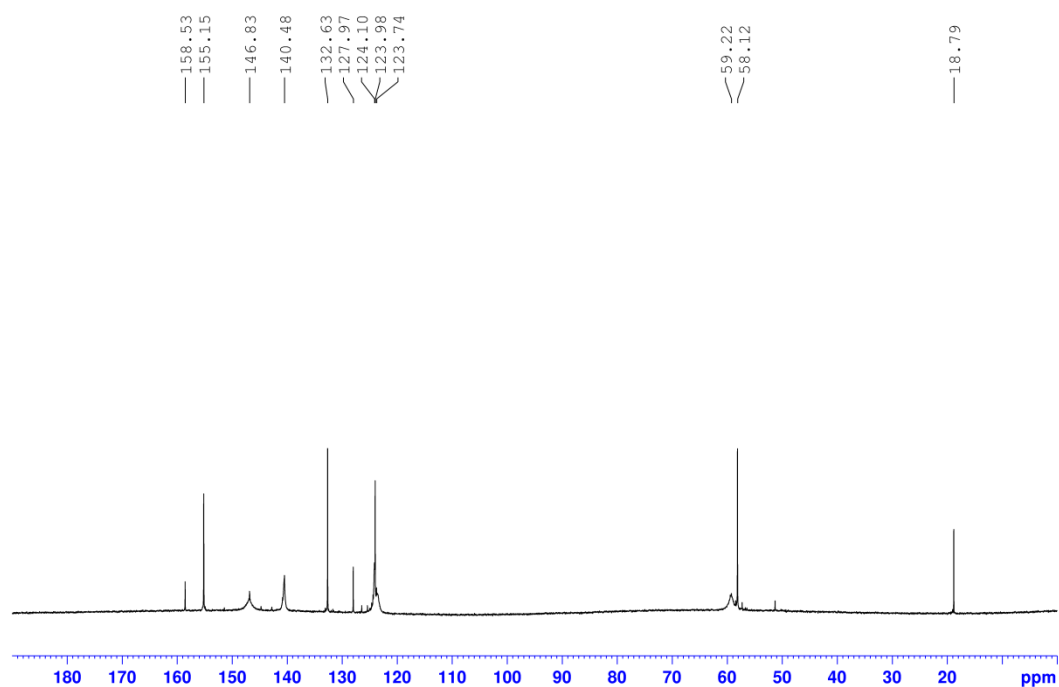
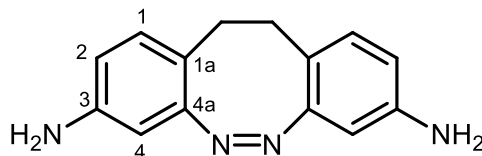


Abb. 11.25: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, D₂O, 298 K) der Verbindung **72**.

Synthese von 11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diamin (79) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von N. PIPER)^[93]

8-Azid-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3-amin (**14**, 128 mg, 480 μmol) wurde in einem Gemisch aus 12.5 mL Tetrahydrofuran und 12.5 mL Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von Triphenylphosphin (126 mg, 480 μmol) und 190 μL deion. Wasser wurde das Reaktionsgemisch für 19 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der erhaltene Rückstand dreimal mit je 20 mL Toluol kodestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % \rightarrow 60 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**79**, 46.0 mg, 192 μmol , 40 %) erhalten.

Smp.: 186 °C.

R_f: 0.81 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 6.70 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, *H*-1), 6.28 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 2.3 Hz, 2H, *H*-2), 6.02 (d, 4J = 2.3 Hz, 2H, *H*-4), 5.42 (s, 4 H, -NH₂), 2.61-2.53 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 155.75 (C-4a), 146.09 (C-3), 130.11 (C-1), 115.53 (C-1a), 113.11 (C-2), 103.35 (C-4), 30.33 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3326 (w), 3122 (w), 2923 (w), 1609 (s), 1568 (w), 1498 (s), 1455 (w), 1435 (w), 1299 (s), 1271 (m), 1244 (w), 1169 (w), 928 (w), 886 (w), 859 (m), 811 (s), 659 (s), 617 (s), 487 (s) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): m/z (%) = 238.12 [M]⁺, 209.10 [M-2NH₂].

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): m/z (C₁₄H₁₄N₄) = ber.: 238.12185, gef.: 238.12172, Diff.: 0.51 ppm.

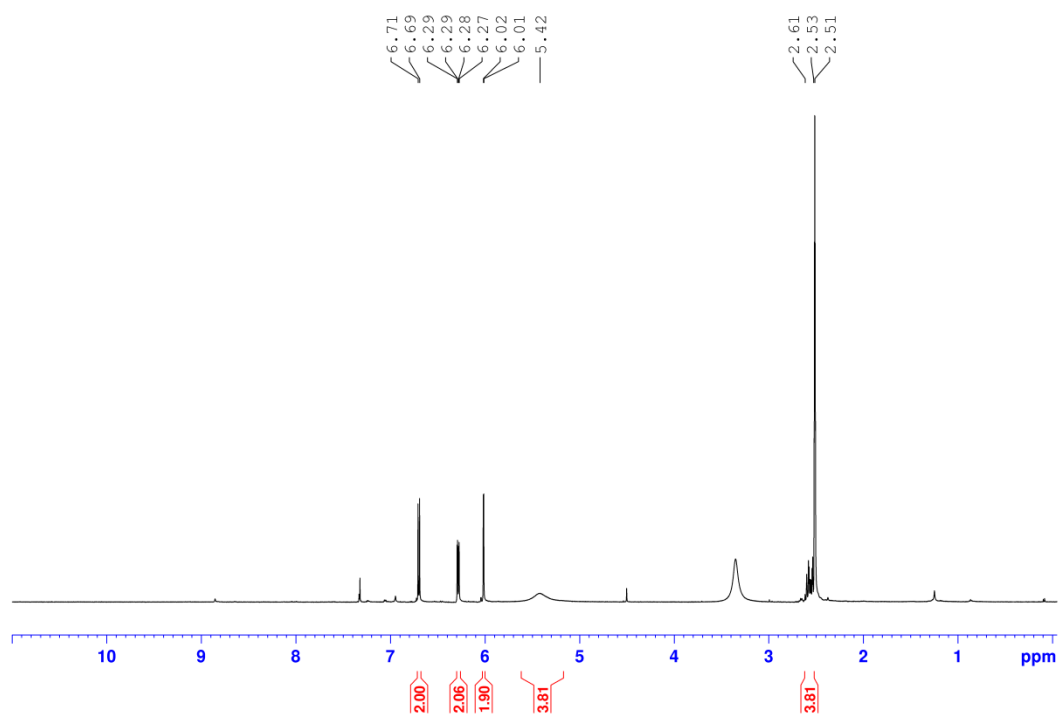


Abb. 11.26: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung **79**.

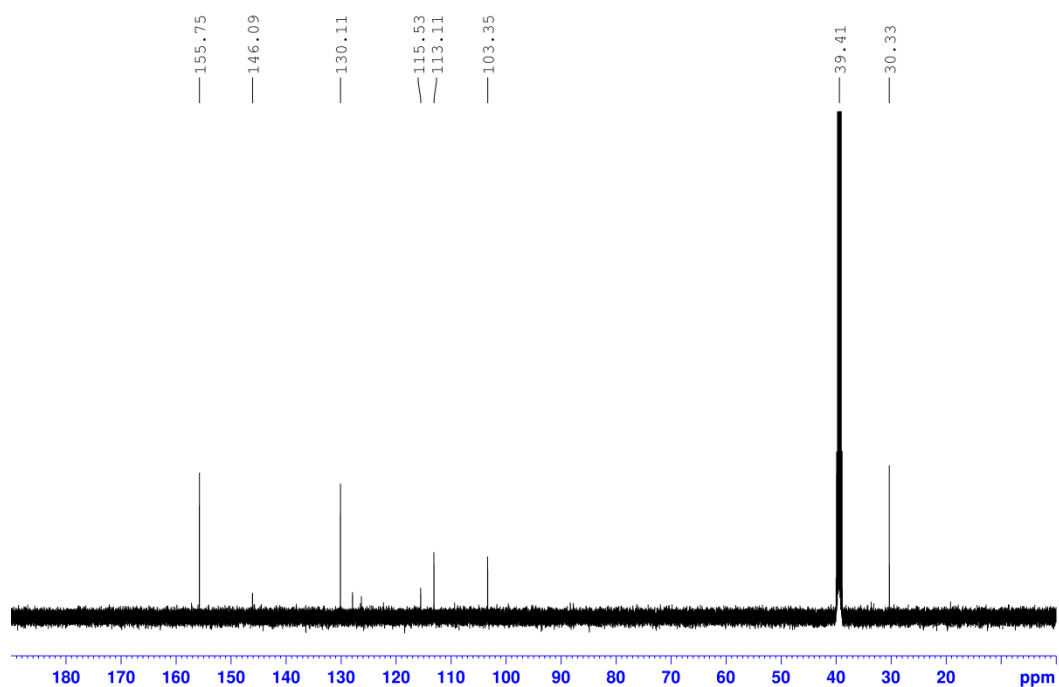
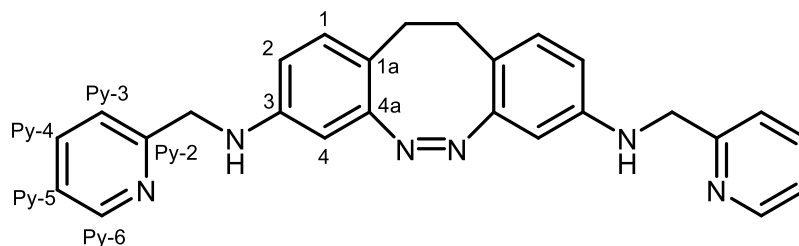


Abb. 11.27: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) der Verbindung **79**.

Synthese von Bis(pyridin-2-ylmethyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diamin (80**) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von N.PIPER)^[93]**



11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diamin (**79**, 37.0 mg, 157 μ mol) wurde zusammen mit 2-(Iodmethyl)pyridin (205 mg, 790 μ mol) in 10 mL Ethanol und 3 mL deion. Wasser gelöst und für 6 h auf 70 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit je 25 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Chloroform/2-Propylamin, 4:1) gereinigt. Es wurde ein schwach gelbes Öl (**80**, 15 mg, 35.7 μ mol, 40 %) erhalten.

Smp.: 163 °C.

R_f: 0.50 (Chloroform/2-Propylamin, 4:1).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 8.54-9.53 (m, 2H, H^{Py-6}), 7.66-7.63 (td, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H^{Py-4}), 7.28-7.27 (m, 2H, H^{Py-3}), 7.19-7.16 (m, 2H, H^{Py-5}), 6.78 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, H-1), 6.38 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, H-2), 6.09 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 2H, H-4), 4.34 (s, 4H, -NHCH₂-), 2.79-2.56 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 158.37 (C^{Py-2}), 156.78 (C-4a), 149.49 (C^{Py-6}), 147.01 (C-3), 136.90 (C^{Py-4}), 130.87 (C-1), 122.50 (C^{Py-5}), 122.01 (C^{Py-3}), 117.54 (C-1a), 112.25 (C-2), 102.83 (C-4), 49.36 (-NHCH₂-), 31.38 (-C₂H₄-) ppm.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): m/z (%) = 420.25 [M]⁺, 392.24 [M-N₂]⁺, 328.20 [M-C₆H₆N].

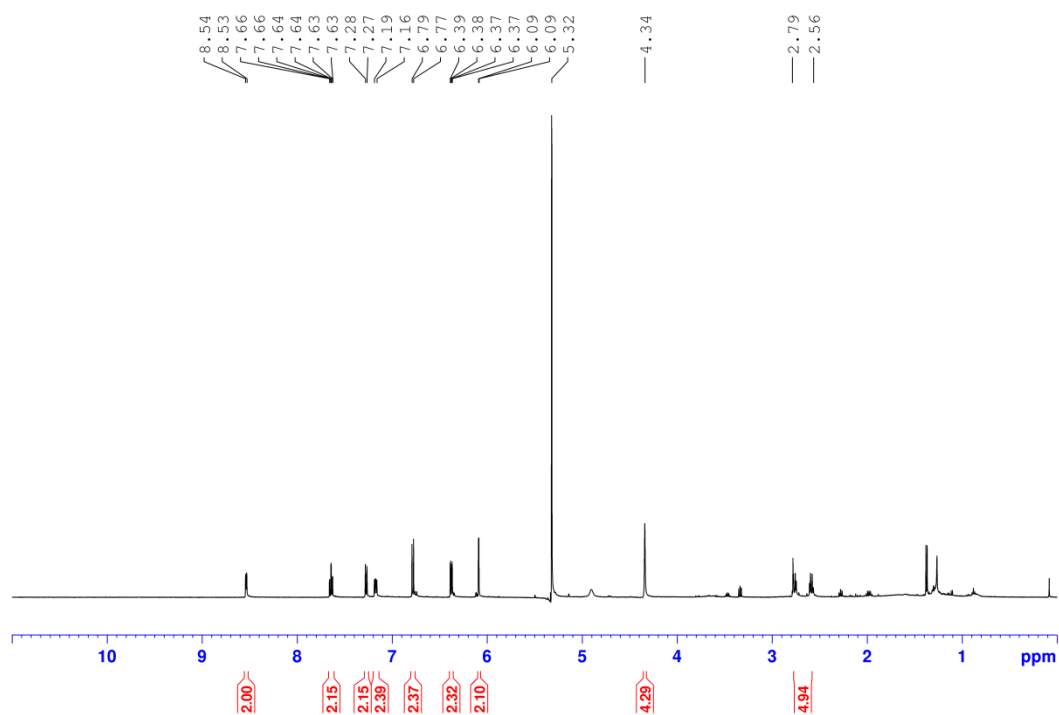


Abb. 11.28: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) der Verbindung 80.

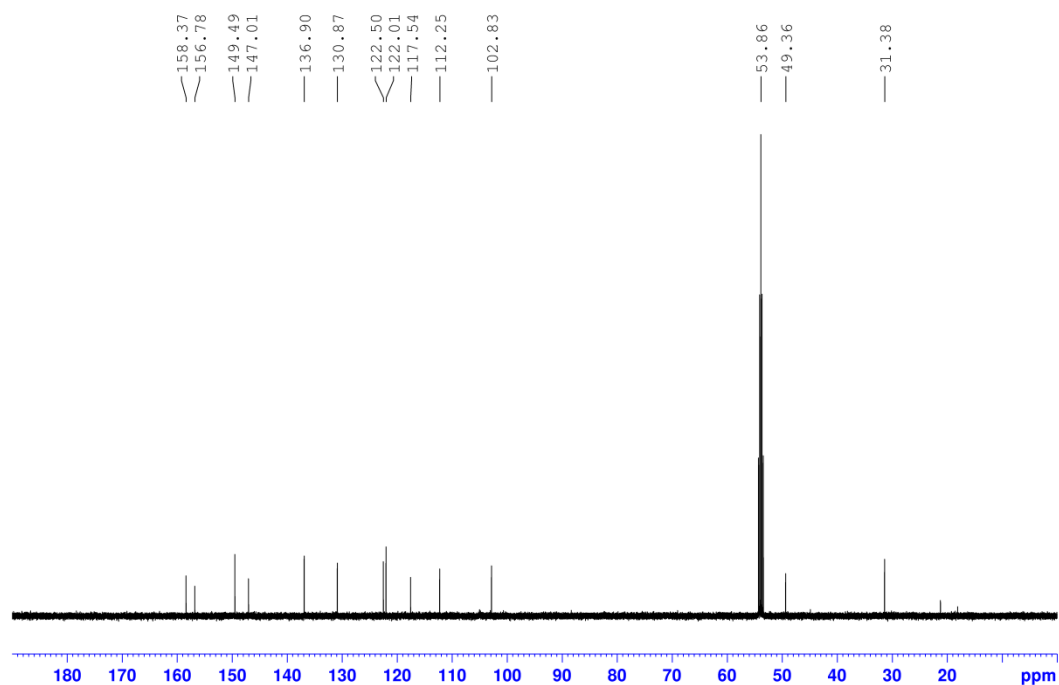
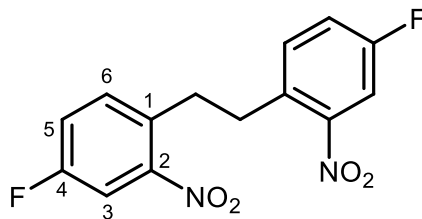


Abb. 11.29: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) der Verbindung 80.

Synthese von 1,2-Bis(4-fluor-2-nitrophenyl)ethan (82)

4-Fluor-1-methyl-2-Nitrobenzol (**83**, 950 mg, 6.11 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 30 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf -10 °C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat (892 mg, 7.95 mmol) unter Rühren zugegeben. Nach 30 s wurde Brom (140 µL, 6.11 mmol) zugetropft und anschließend für weitere 10 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 g Eiswasser gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert, nachdem sämtliches Eis geschmolzen war. Nach mehrfachem Waschen mit deion. Wasser (150 mL) und Trocknen im Luftstrom, wurde das Produkt (**82**, 850 mg) als hellbrauner Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

Smp.: 141 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.72 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 1H, *H*-3/*H*-3'), 7.70 (d, ⁴J = 2.6 Hz, 1H, *H*-3/*H*-3'), 7.42 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, *H*-6/*H*-6'), 7.40 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, *H*-6/*H*-6'), 7.30 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, *H*-5/*H*-5'), 3.21 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 161.77 (C-4/C-4'), 159.78 (C-4/C-4'), 149.25 (C-2), 134.01 (C-6/C-6'), 131.75 (C-6/C-6'), 131.72 (C-1/C-1'), 120.92 (C-1/C-1'), 120.75 (C-5/C-5'), 112.49 (C-3/C-3'), 112.28 (C-3/C-3'), 33.94 (-C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C-2 ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 1590 (w), 1530 (s), 1495 (s), 1342 (s), 1313 (m), 1279 (w), 1234 (s), 1186 (w), 943 (m), 879 (m), 843 (s), 814 (s), 755 (m), 679 (w), 583 (w), 539 (m) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 308.06 (10) [M]⁺, 274.27 (30) [M-2F]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): *m/z* (C₁₄H₁₁O₄N₂F₂) = ber.: 309.06814, gef.: 309.06787, Diff.: 0.88 ppm.

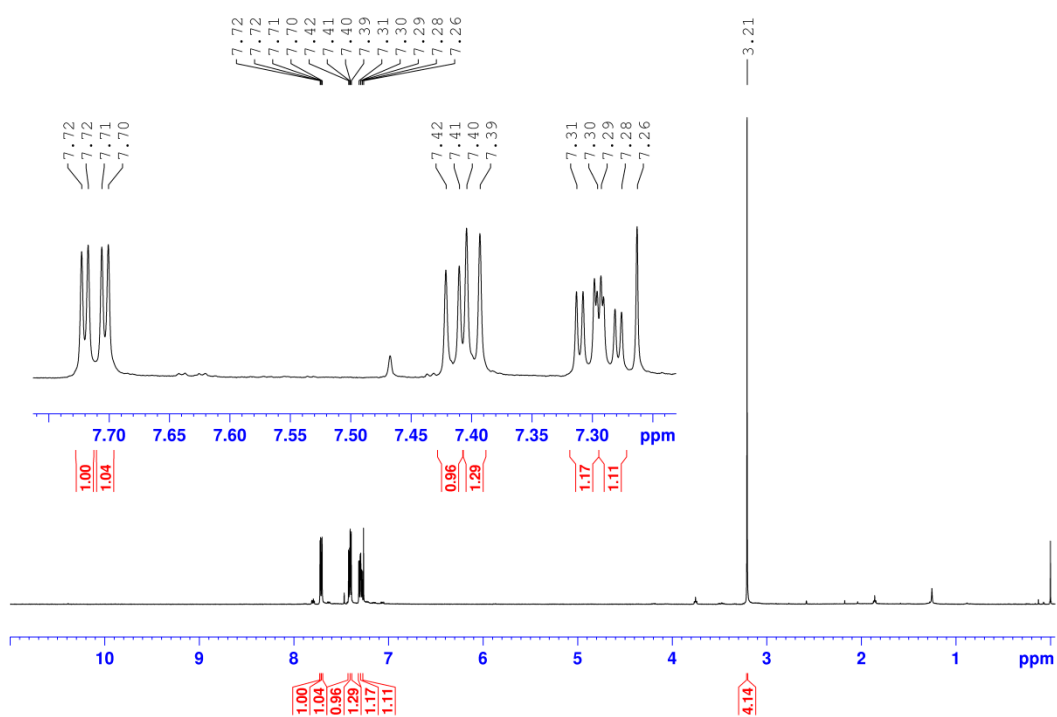


Abb. 11.30: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **82**.

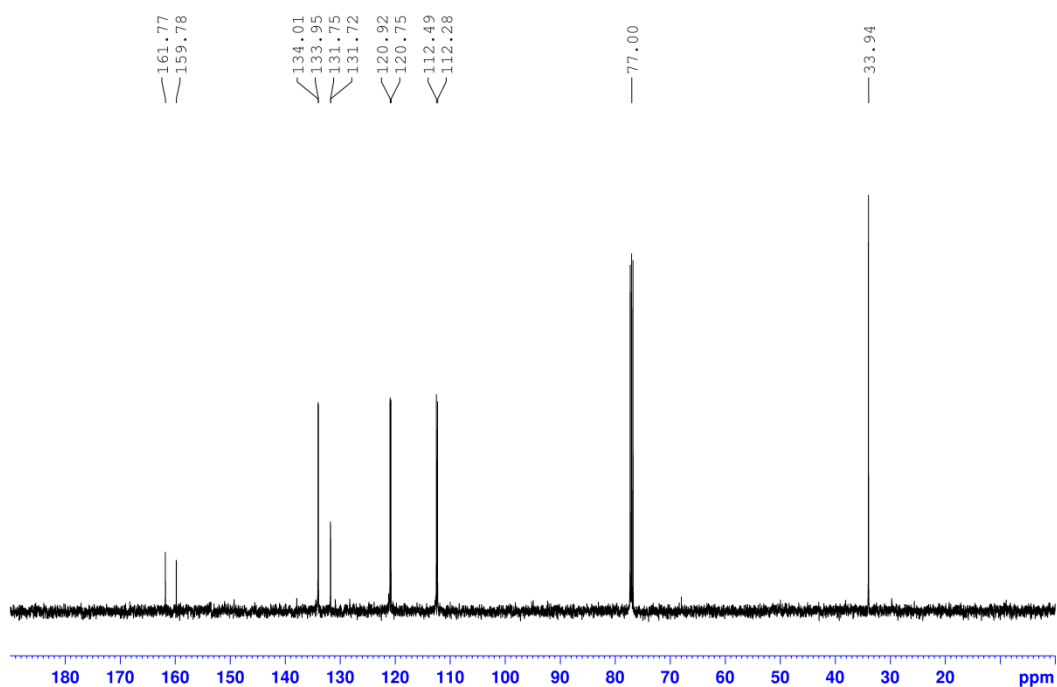
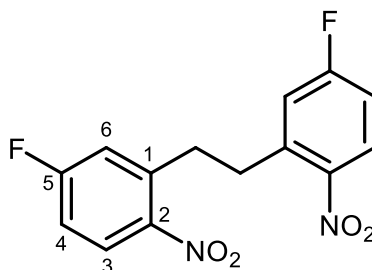


Abb. 11.31: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **82**.

Synthese von 1,2-Bis(5-fluor-2-nitrophenyl)ethan (88)

5-Fluor-1-methyl-2-Nitrobenzol (**87**, 1.00 g, 6.45 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 25 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf -10 °C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat (940 mg, 8.38 mmol) unter Rühren zugegeben. Nach 30 s wurde Brom (150 µL, 6.45 mmol) zugetropft und anschließend für weitere 10 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 250 g Eiswasser gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert, nachdem sämtliches Eis geschmolzen war. Nach mehrfachem Waschen mit deion. Wasser (150 mL) und Trocknen im Luftstrom, wurde das Produkt (**88**, 720 mg) als hellbrauner Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

Smp.: 136 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 8.13 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, *H*-3/*H*-3'), 8.11 (d, ³J = 8.8 Hz, 1H, *H*-3/*H*-3'), 7.32-7.28 (m, 4H, *H*-4/*H*-4', *H*-6/*H*-6'), 3.35 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 166.23 (C-5/C-5'), 164.55 (C-5/C-5'), 146.70 (C-2), 140.09 (C-1/C-1'), 140.03 (C-1/C-1'), 128.83 (C-3/C-3'), 128.76 (C-3/C-3'), 119.62 (C-6/C-6'), 119.46 (C-6/C-6'), 115.79 (C-4/C-4'), 115.63 (C-4/C-4'), 34.10 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 1620 (w), 1586 (m), 1516 (s), 1481 (m), 1347 (s), 1279 (m), 1150 (w), 1072 (w), 961 (m), 950 (w), 886 (m), 841 (m), 828 (s), 758 (s), 697 (m), 614 (s) cm⁻¹.

MS (ESI, neg. mode): *m/z* (%) = 308.06 (100) [M]⁻, 273.05 (40) [M-2F]⁻.

MS (ESI, HR, neg. mode): *m/z* (C₁₄H₁₀O₄N₂F₂) = ber.: 308.06141, gef.: 308.06188, Diff.: 1.52 ppm.

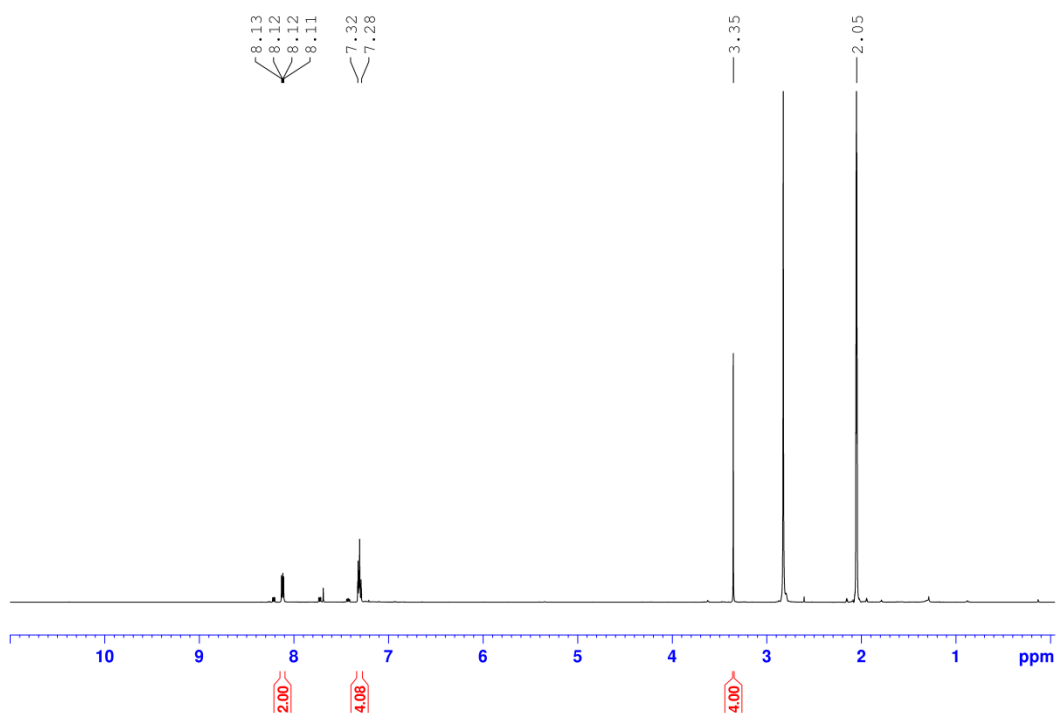


Abb. 11.32: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **88**.

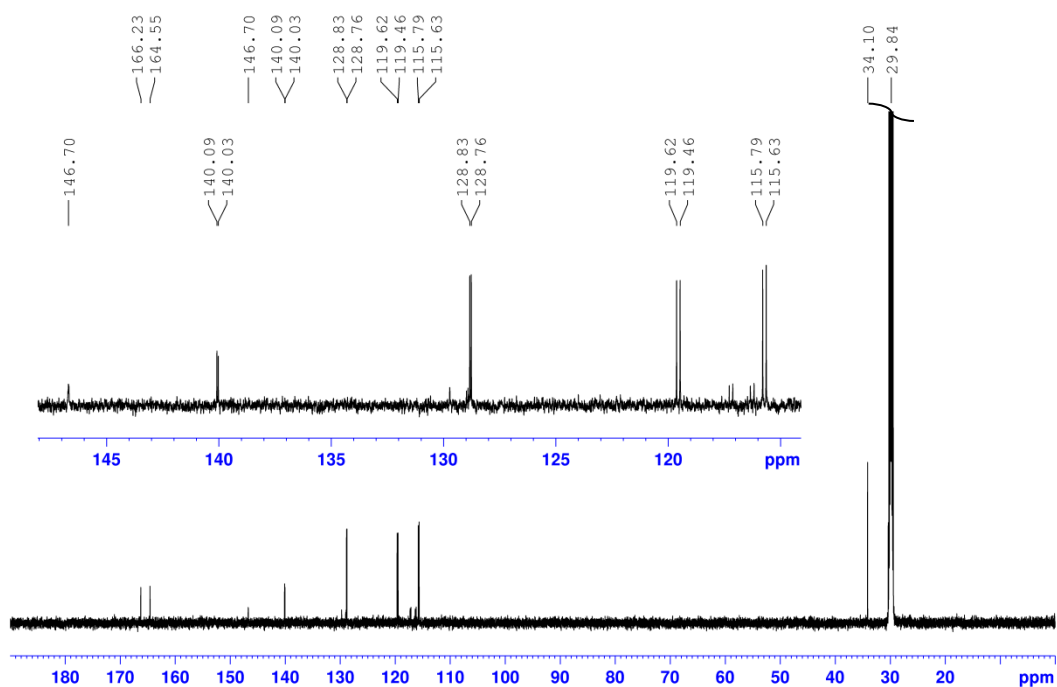
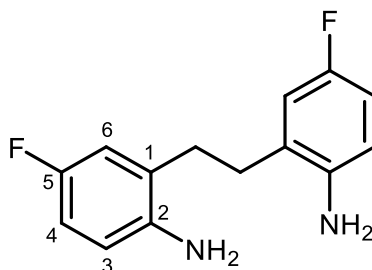


Abb. 11.33: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **88**.

Synthese von 1,2-Bis(5-fluor-2-aminophenyl)ethan (89**)**

1,2-Bis(5-fluor-2-nitrophenyl)ethan (**88**, 314 mg, 1.02 mmol) wurde in Ethylacetat (50 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde portionsweise Zinn(II)-chlorid Dihydrat (1.84 g, 8.15 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 h zum Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. für 15 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit wässr. NaOH-Lösung (40 %-ig, ~50 mL) neutralisiert und der gebildete Feststoff durch Lagerung bei -10 °C für 2 h ausgefroren, anschließend unter vermindertem Druck abfiltriert und mit Ethylacetat (50 mL) gewaschen. Die Phasen des Filtrates wurden separiert und die wässr. Phase dreimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % → 80 %) gereinigt. Es wurde ein gelblicher Feststoff (**89**, 200 mg, 806 µmol, 79 %) erhalten.

Smp.: 165 °C.

R_f 0.21 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 6.83 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, *H*-6/*H*-6'), 6.82 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, *H*-6/*H*-6'), 6.72-6.69 (m, 4H, *H*-3, *H*-3', *H*-4, *H*-4'), 4.43 (s, 4H, -NH₂), 2.80 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Aufgrund schlechter Löslichkeit konnte kein zufriedenstellendes ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3412 (w), 3316 (w), 3213 (w), 1596 (w), 1496 (s), 1446 (s), 1255 (s), 1201 (m), 1145 (s), 1067 (w), 957 (s), 876 (s), 818 (s), 718 (s), 564 (m), 516 (s) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 249.12 (35) [M]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): *m/z* (C₁₄H₁₅N₂F₂) = ber.: 249.11978, gef.: 249.11955, Diff.: 0.93 ppm.

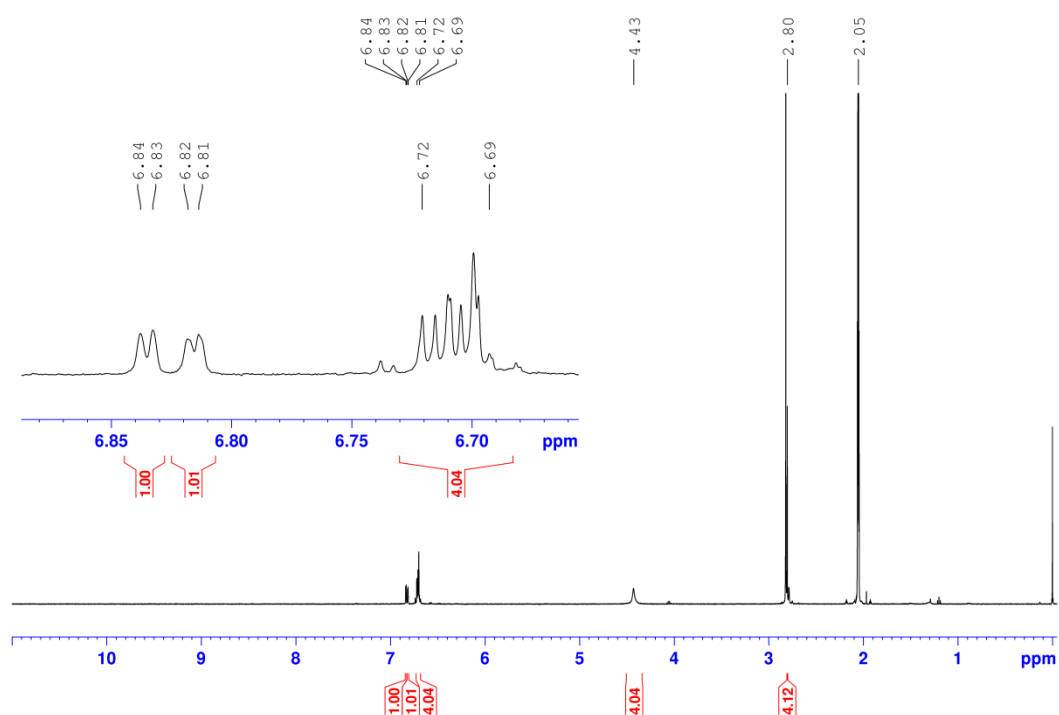
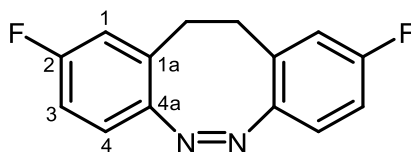


Abb. 11.34: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **89**.

Synthese von 2,9-Difluor-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (86**)**

1,2-Bis(5-fluor-2-aminophenyl)ethan (**89**, 112 mg, 400 μmol) wurde in konz. Essigsäure (Eisessig, 50 mL) gelöst. Unter Rühren wurde portionsweise *m*-Chlorperbenzoesäure (138 mg, 800 μmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der erhaltene Rückstand in DCM (70 mL) aufgenommen und dreimal mit je 30 mL ges., wässr. NaCl-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % \rightarrow 80 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**86**, 60 mg, 245 μmol , 61 %) erhalten.

R_f: 0.71 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): δ = dd, 6.97 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.7 Hz, 1H, *H*-3/*H*-3'), 6.96 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.7 Hz, 1H, *H*-3/*H*-3'), 6.92 (d, 4J = 2.7 Hz, 1H, *H*-1/*H*-1'), 6.90 (d, 4J = 2.7 Hz, 1H, *H*-1/*H*-1'), 6.88 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, *H*-4/*H*-4'), 6.86 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, *H*-4/*H*-4'), 2.91-2.89 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Aufgrund schlechter Löslichkeit konnte kein zufriedenstellendes ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2900 (w), 1583 (w), 1480 (m), 1237 (m), 1155 (w), 957 (w), 896 (w), 819 (m), 801 (s), 705 (w), 632 (m), 544 (s) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 244.07 (60) [M]⁺, 215.06 (100) [M-N₂-H]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₀F₂N₂) = ber.: 244.08120, gef.: 244.08116, Diff.: 0.18 ppm.

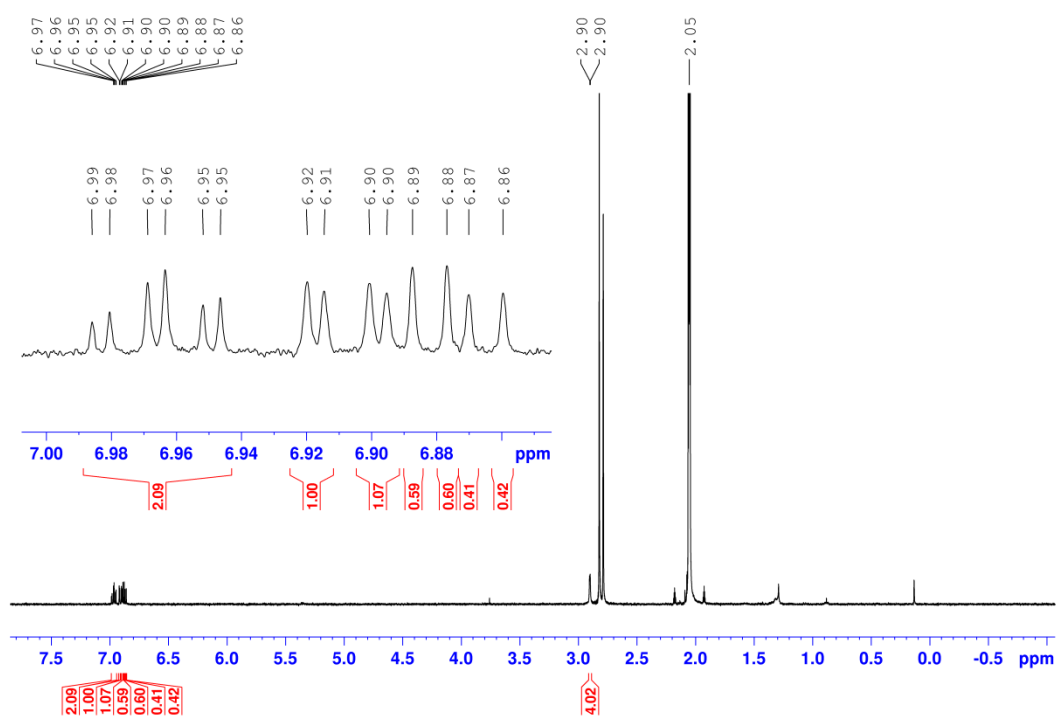
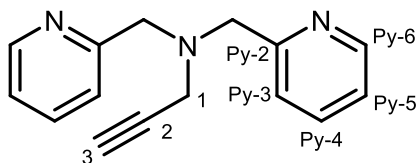


Abb. 11.35: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **86**.

Synthese von Bis(pyridin-2-ylmethyl)prop-2-yn-1-amin (94**)**

Kaliumcarbonat (1.30 g, 9.40 mmol) und Bis(pyridin-2-ylmethyl)amin (**75**, 502 mg, 2.50 mol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 mL trockenem THF suspendiert/gelöst. Unter Rühren wurde anschließend Propargylbromid (**97**, 330 μ L, 2.93 mmol) zugetropft und für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Kaliumcarbonat filtriert, mit 20 mL EE gewaschen und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 10 %) gereinigt. Es wurde ein braunes Öl (**94**, 1.00 g, 4.20 mmol, 45 %) erhalten.

R_f: 0.61 (Dichlormethan/Methanol, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.58-8.56 (m, 2H, H^{Py-6}), 7.68 (td, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.8 Hz, 2H, H^{Py-4}), 7.54 (m, 2H, H^{Py-3}), 7.18 (m, 2H, H^{Py-5}), 3.94 (s, 4H, $-CH_2Py$), 3.44 (d, 2H, $H-1$), 2.31-2.30 (m, 1H, $H-3$) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 158.54 (C^{Py-2}), 149.10 (C^{Py-6}), 136.71 (C^{Py-4}), 123.31 (C^{Py-3}), 122.23 (C^{Py-5}), 78.23 ($C-2$), 73.75 ($C-3$), 59.32 ($-CH_2Py$), 42.60 ($C-1$) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3294 (w), 3056 (w), 2837 (w), 1672 (m), 1590 (s), 1570 (m), 1474 (m), 1433 (s), 1362 (w), 1149 (w), 1125 (w), 995 (m), 752 (s), 622 (m) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. mode): m/z (%) = 238.13 (7) [$M+H$]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): m/z (C₁₅H₁₆N₃) = ber.: 238.13387, gef.: 238.13359, Diff.: 1.21 ppm.

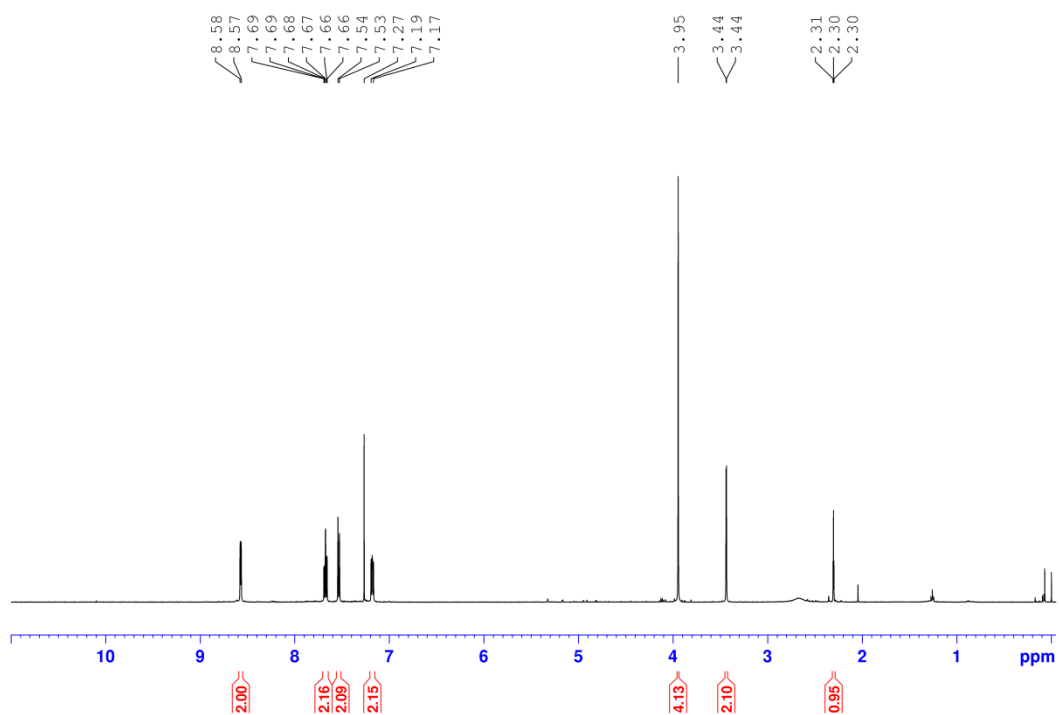


Abb. 11.35: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **94**.

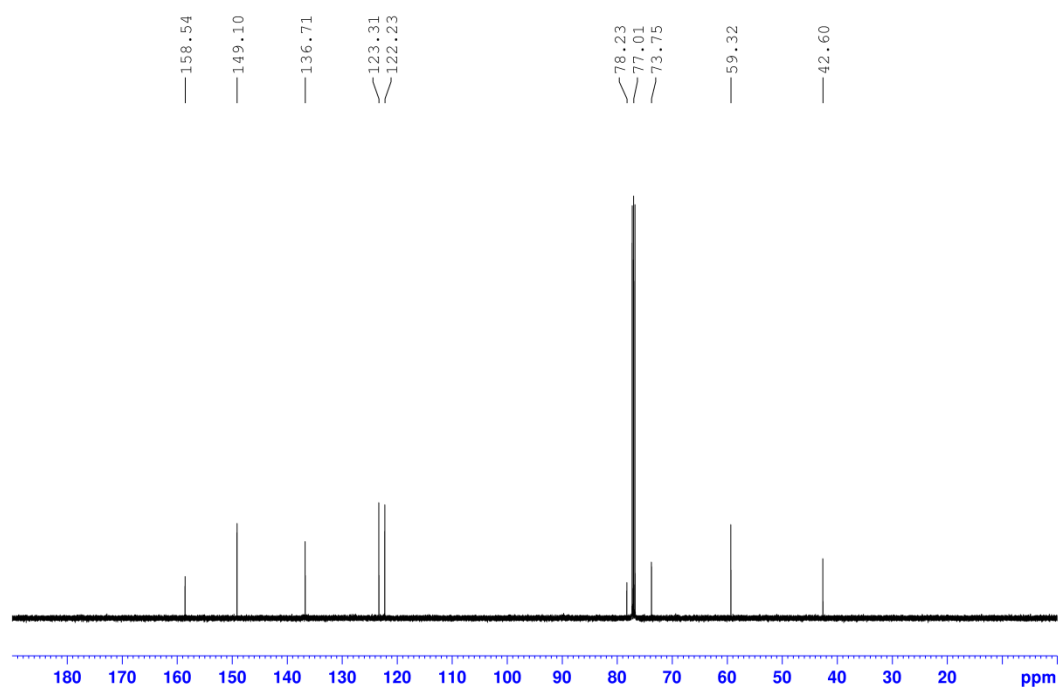
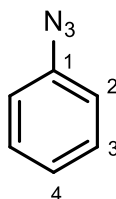


Abb. 11.36: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **94**.

Synthese von Phenylazid (93)

Anilin (**96**, 730 μL , 8.00 mmol) wurde in 10 mL Acetonitril gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde zunächst *tert*-Butylnitrit (1.43 mL, 12.0 mmol) gefolgt von Trimethylsilylazid (1.59 mL, 12.0 mmol) zugetropft. Nach Rühren für 1.5 h bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt Säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 5 %) gereinigt. Es wurde ein schwach gelbliches Öl (**93**, 520 mg, 4.37 mmol, 55 %) erhalten.

R_f: 0.82 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.37-7.33 (m, 2H, *H*-3), 7.16-7.13 (1H, *H*-4), 7.05-7.02 (2H, *H*-2) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 139.98 (C-1), 129.75 (C-3), 124.87 (C-4), 119.02 (C-2) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2927 (w), 2121 (m), 1596 (s), 1499 (s), 1340 (s), 1304 (s), 1111 (m), 755 (m), 690 (m) cm⁻¹.

Anmerkung: Aufgrund der Instabilität der Verbindung konnten keine massenspektrometrischen Analysen erhalten werden.

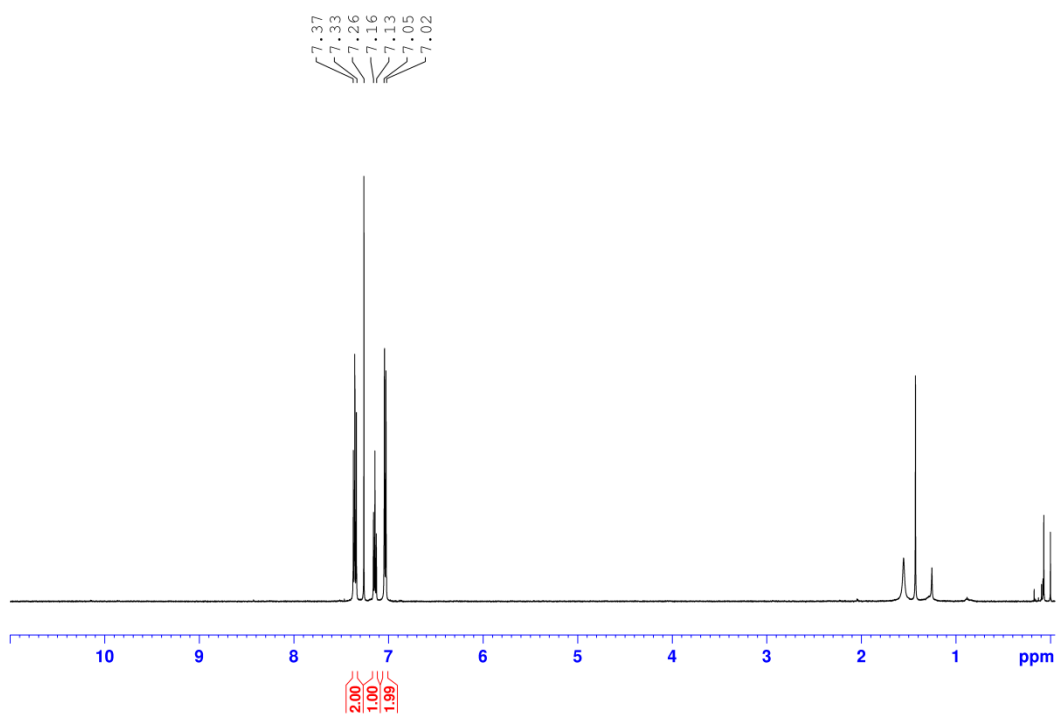


Abb. 11.37: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **93**.

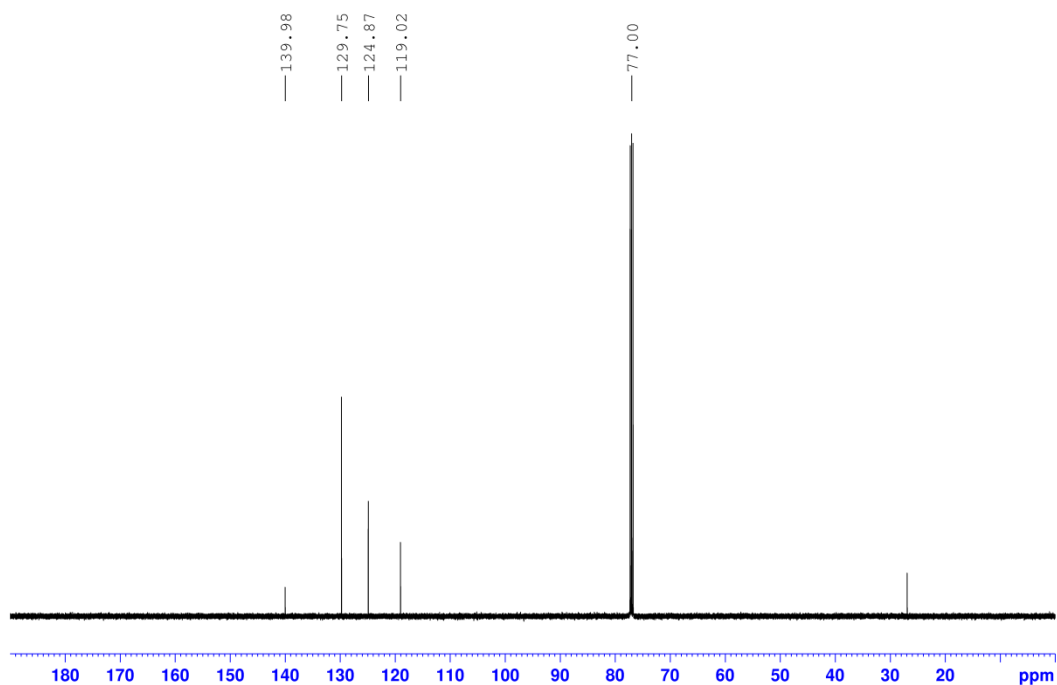
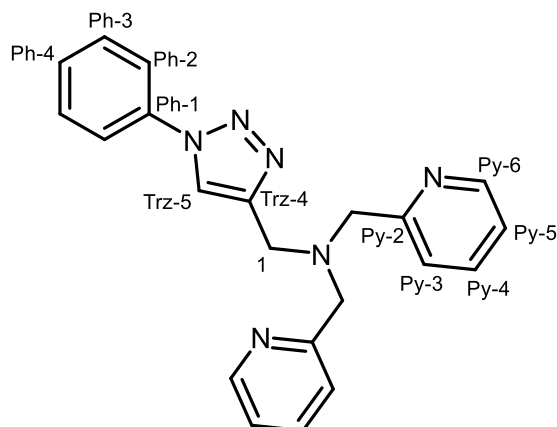


Abb. 11.38: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **93**.

Synthese von 1-(1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-yl)-bis(pyridin-2-ylmethyl)methanamin (**92**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden Phenylazid (**93**, 350 mg, 2.94 mmol), Bis(pyridin-2-ylmethyl)prop-2-yn-1-amin (**94**, 319 mg, 1.35 mmol), Kupfer(I)-iodid (70.0 mg, 368 μ mol), Diisopropylethylamin (92.1 μ L, 542 μ mol) und Natriumascorbat (50.0 mg, 252 μ mol) in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst/suspendiert und für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 15 mL einer ges. wässr. EDTA-Lösung (pH = 9) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässr. Phase dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 3 % \rightarrow 20 %) gereinigt. Es wurde ein braunes Öl (**92**, 350 mg, 983 μ mol, 33 %) erhalten.

R_f: 0.80 (Dichlormethan/Methanol, 5:1).

¹H-NMR (500 MHz, MeCN-d₃, 298 K): δ = 8.50-8.49 (m, 2H, H^{Py-6}), 8.26 (s, 1H, H^{Trz-5}), 7.81-7.79 (m, 2H, H^{Ph-2}), 7.72 (td, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.8 Hz, 2H, H^{Py-4}), 7.61 (d, 3J = 7.8 Hz, 2H, H^{Py-3}), 7.59-7.55 (m, 2H, H^{Ph-3}), 7.49-7.46 (m, 1H, H^{Ph-4}), 7.21-7.18 (m, 2H, H^{Py-5}), 3.88 (s, 2H, $H-1$), 3.84 (s, 4H, $-CH_2Py$) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, MeCN-d₃, 298 K): δ = 160.62 (C^{Py-2}), 149.96 (C^{Py-6}), 146.42 (C^{Trz-4}), 138.33 (C^{Ph-1}), 137.45 (C^{Py-4}), 130.81 (C^{Ph-3}), 129.59 (C^{Ph-4}), 123.97 (C^{Py-3}), 123.08 (C^{Py-5}), 122.91 (C^{Trz-5}), 121.45 (C^{Ph-2}), 60.56 ($-CH_2Py$), 49.61 ($C-1$) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2825 (w), 1671 (w), 1590 (m), 1569 (w), 1501 (m), 1473 (w), 1432 (m), 1228 (w), 1043 (m), 991 (w), 755 (s), 690 (m), 614 (w) cm⁻¹.

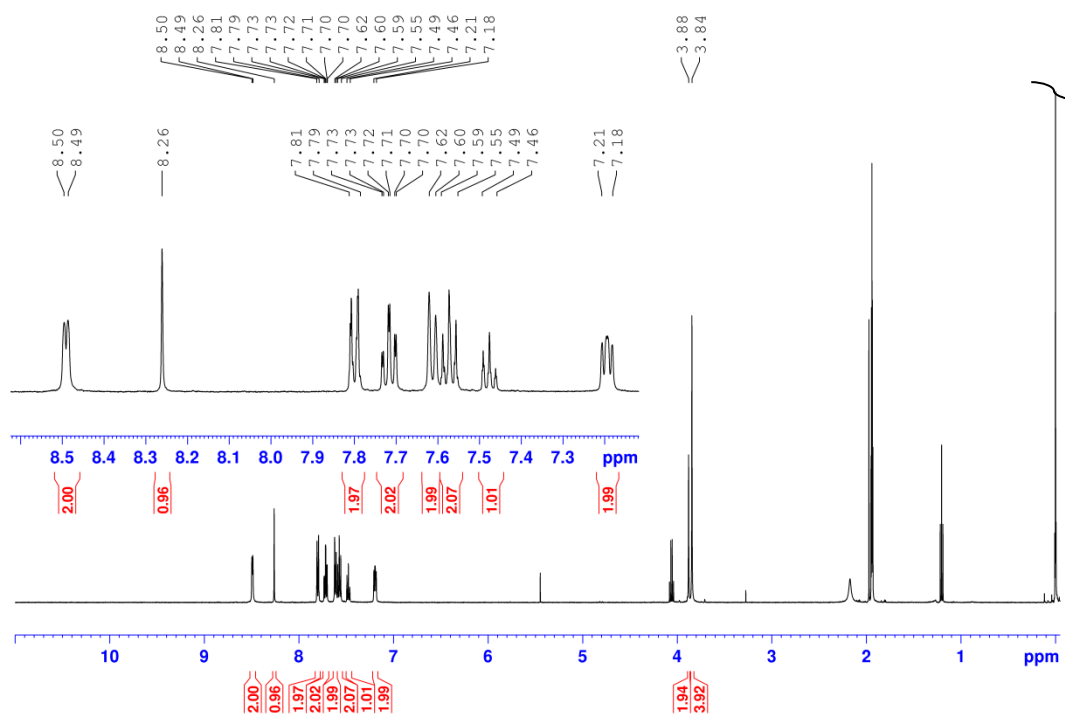


Abb. 11.39: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, MeCN-d₃, 298 K) der Verbindung **92**.

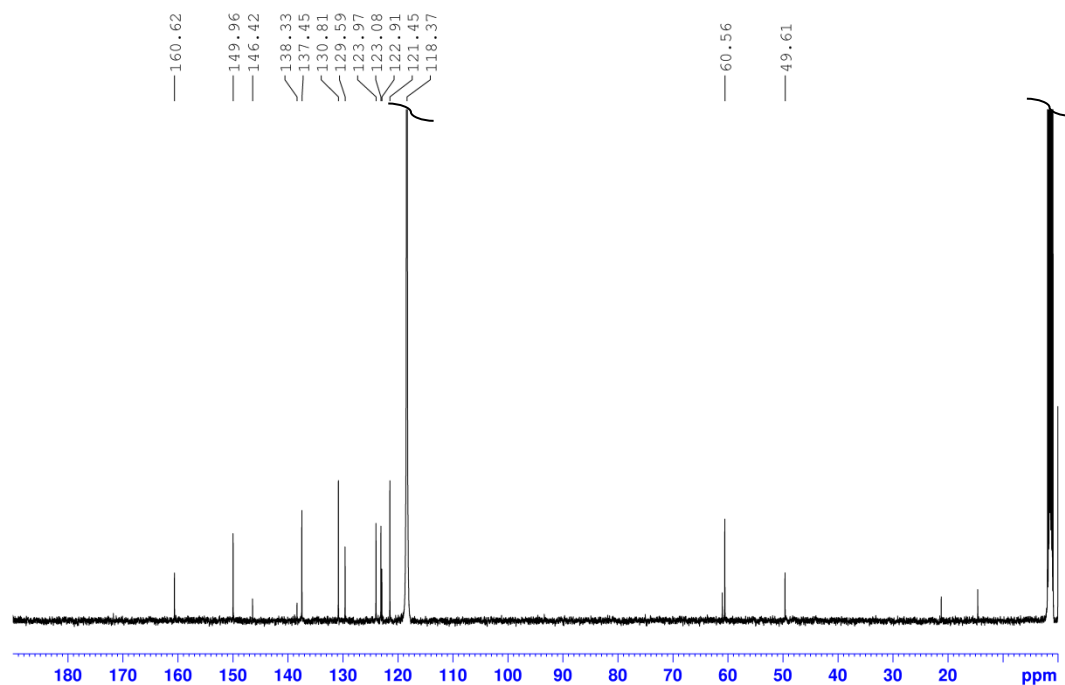
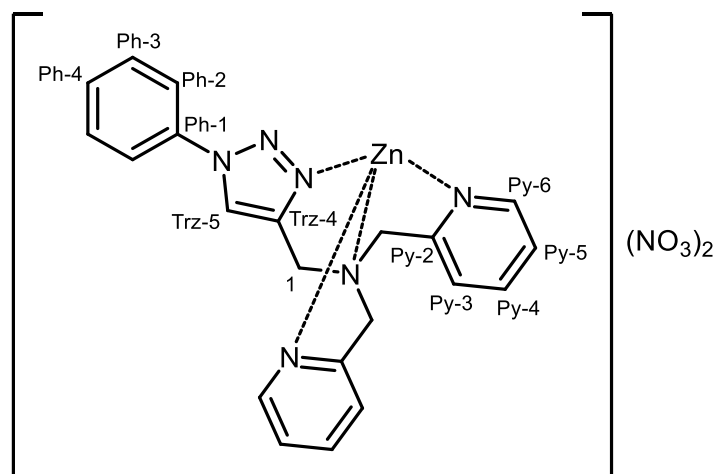


Abb. 11.40: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, MeCN-d₃, 298 K) der Verbindung **92**.

**Synthese von
methanamin](NO₃)₂ (95)**
Zn[1-(1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-yl)-bis(pyridin-2-ylmethyl)]


1-(1-Phenyl-1,2,3-triazol-4-yl)-bis(pyridin-2-ylmethyl)methanamin (**92**, 50.0 mg, 140 μ mol) wurde in 20 mL absolutem Methanol gelöst und mit Zinknitrat-Hexahydrat (42.0 mg, 140 μ mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend aus deion. Wasser liophilisiert. Es wurde ein bräunlicher Feststoff (**95**, 67.0 mg, 140 μ mol, quant.) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 298 K): δ = 8.59-8.58 (m, 2H, H^{Py-6}), 8.26 (s, 1H, H^{Trz-5}), 7.96 (td, 2H, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.9 Hz, 2H, H^{Py-4}), 7.55-7.43 (m, 9H, H^{Py-5} , H^{Py-3} , H^{Ph-2} , H^{Ph-3} , H^{Ph-4}), 4.35 (d, 2H, -CH₂Py(äq./ax.)), 4.24 (d, 2H, -CH₂Py(äq./ax.)), 4.11 (s, 2H, $H-1$) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, D₂O, 298 K): δ = 154.50 (C^{Py-2}), 147.61 (C^{Py-6}), 143.42 (C^{Trz-4}), 141.25 (C^{Py-4}), 135.79 (C^{Ph-1}), 130.12 (C^{Ph-2}/C^{Ph-3}), 129.93 (C^{Ph-2}/C^{Ph-3}), 125.04 (C^{Py-3}/C^{Py-5}), 124.68 (C^{Py-3}/C^{Py-5}), 123.13 (C^{Trz-5}), 121.09 (C^{Ph-4}), 58.37 (-CH₂Py), 49.40 (C-1) ppm.

MS (ESI, pos. mode): m/z (%) = 482.09 (1) [M]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): m/z (%) = (C₂₁H₂₀O₃N₇⁶⁴Zn) = ber.: 482.09136, gef.: 482.09128, Diff.: 0.18 ppm.

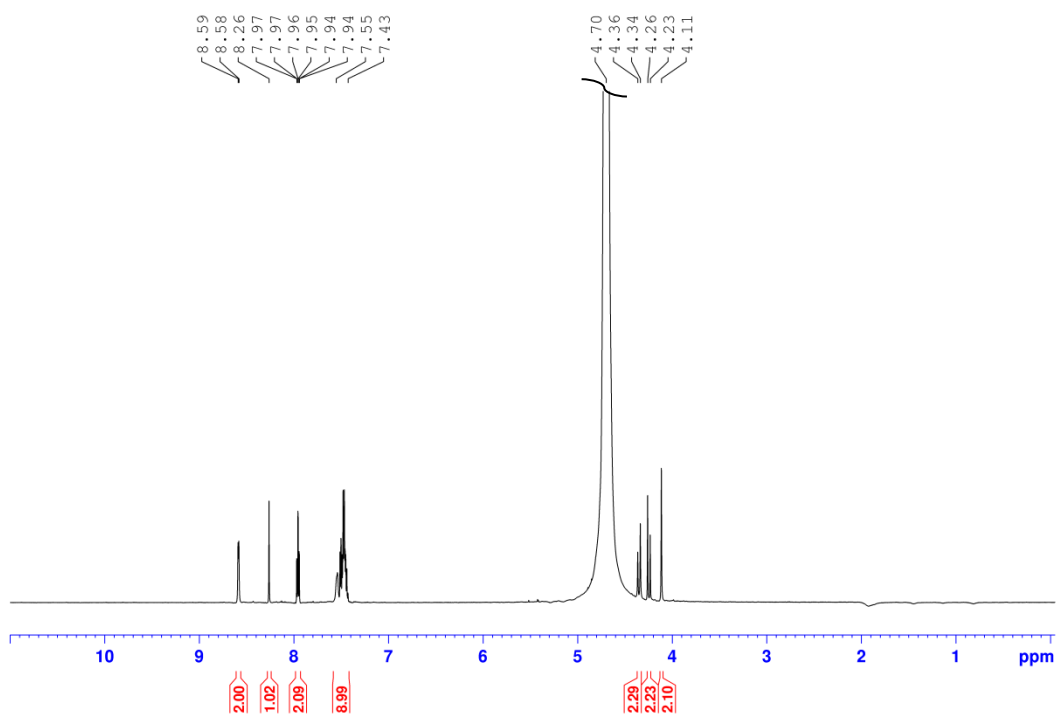


Abb. 11.41: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, D₂O, 298 K) der Verbindung **95**.

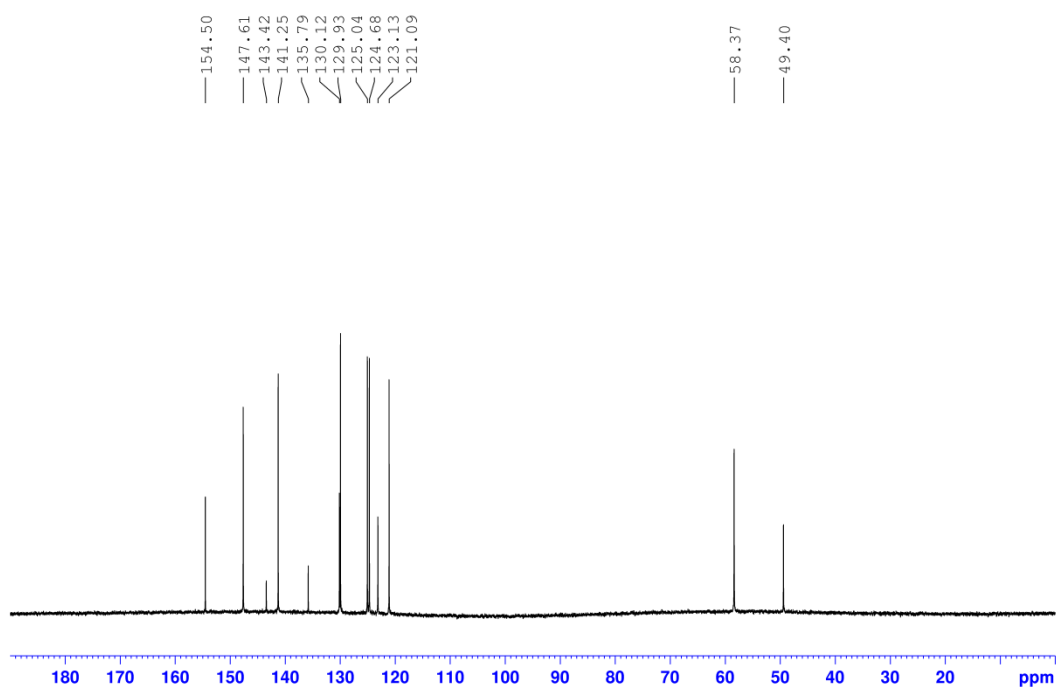
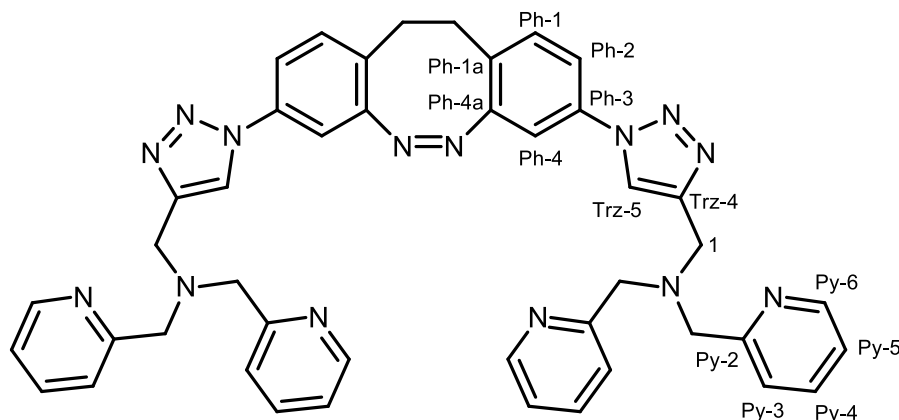


Abb. 11.42: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, D₂O, 298 K) der Verbindung **95**.

Synthese von 1,1'-((11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diyl)bis(1,2,3-triazol-1,4-diyl)bis(bis)pyridin-2-ylmethyl)methanamin (98)


Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3,8-Diazido-11,12-dihydrodibenzo[1,2]diazocin (**2**, 200 mg, 689 μ mol), Bis(pyridin-2-ylmethyl)prop-2-yn-1-amin (**94**, 425 mg, 1.80 mmol), Kupfer(I)-iodid (526 mg, 2.76 mmol), Diisopropylethylamin (60.0 μ L, 345 μ mol) und Natriumascorbat (250 mg, 1.26 μ mol) in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst/suspendiert und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 50 mL einer ges. wässr. EDTA Lösung (pH = 9) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässr. Phase dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol: 3 % \rightarrow 20 %) gereinigt. Es wurde ein gelb-brauner Feststoff (**98**, 363 mg, 475 μ mol, 69 %) erhalten.

In demselben Reaktionsansatz wurde ebenfalls das Produkt **99** erhalten.

R_f: 0.64 (Dichlormethan/Methanol, 10:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.56-8.54 (m, 4H, H^{Py-6}), 8.28 (s, 2H, H^{Trz-5}), 7.69 (td, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.7 Hz, 4H, H^{Py-4}), 7.58 (d, 3J = 7.7 Hz, 4H, H^{Py-3}), 7.52 (dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 2.3 Hz, 2H, H^{Ph-2}), 7.34 (d, 4J = 2.3 Hz, 2H, H^{Ph-4}), 7.20-7.17 (m, 6H, H^{Ph-1} , H^{Py-5}), 4.02 (s, 4H, $H-1$), 3.97 (s, 8H, $-CH_2Py$), 3.12-2.85 (m, 4H, $-C_2H_4-$) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 157.57 (C^{Py-2}), 155.78 (C^{Ph-3}), 148.69 (C^{Py-6}), 144.17 (C^{Trz-4}), 137.24 (C^{Py-4}), 135.79 (C^{Ph-4a}), 131.31 (C^{Ph-1}), 128.30 (C^{Ph-1a}), 123.90 (C^{Py-3}), 122.59 (C^{Py-5}), 121.96 (C^{Trz-5}), 119.16 (C^{Ph-2}), 110.92 (C^{Ph-4}), 58.97 ($-CH_2Py$), 48.63 (C-1), 31.21 ($-C_2H_4-$) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 1590 (m), 1570 (w), 1504 (w), 1473 (w), 1433 (s), 1226 (w), 1045 (s), 812 (w), 760 (s), 616 (m) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. mode): m/z (%) = 765.36 (90) [M+H]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): m/z (%) = (C₄₄H₄₁N₁₄) = ber.: 765.36331, gef.: 765.36260, Diff.: 0.94 ppm.

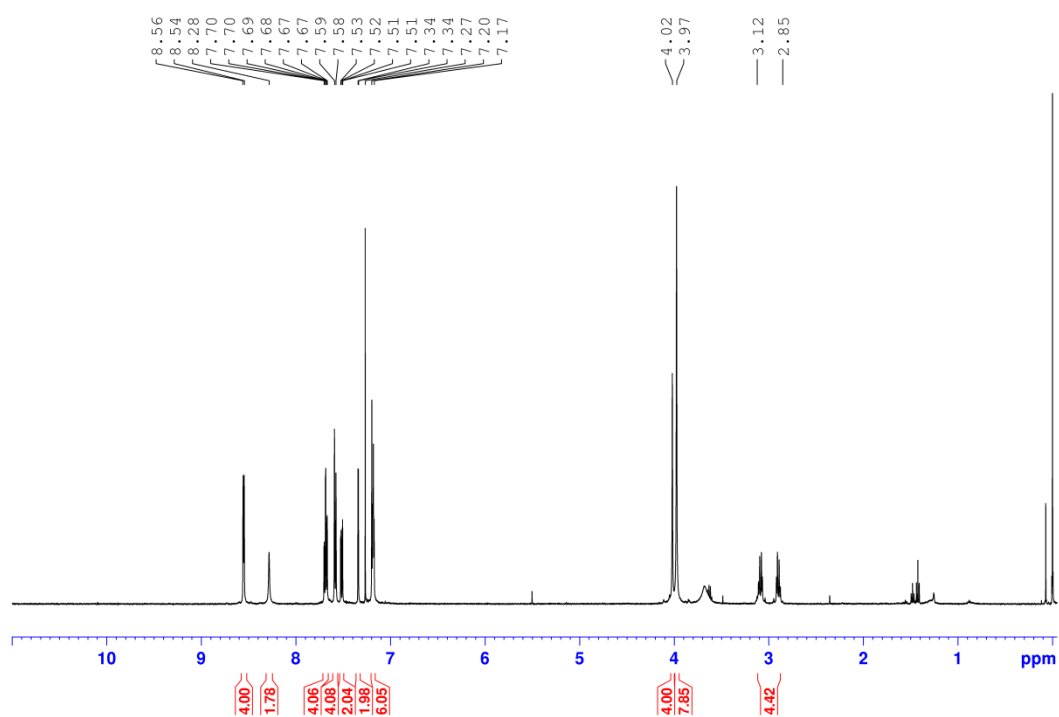


Abb. 11.43: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **98**.

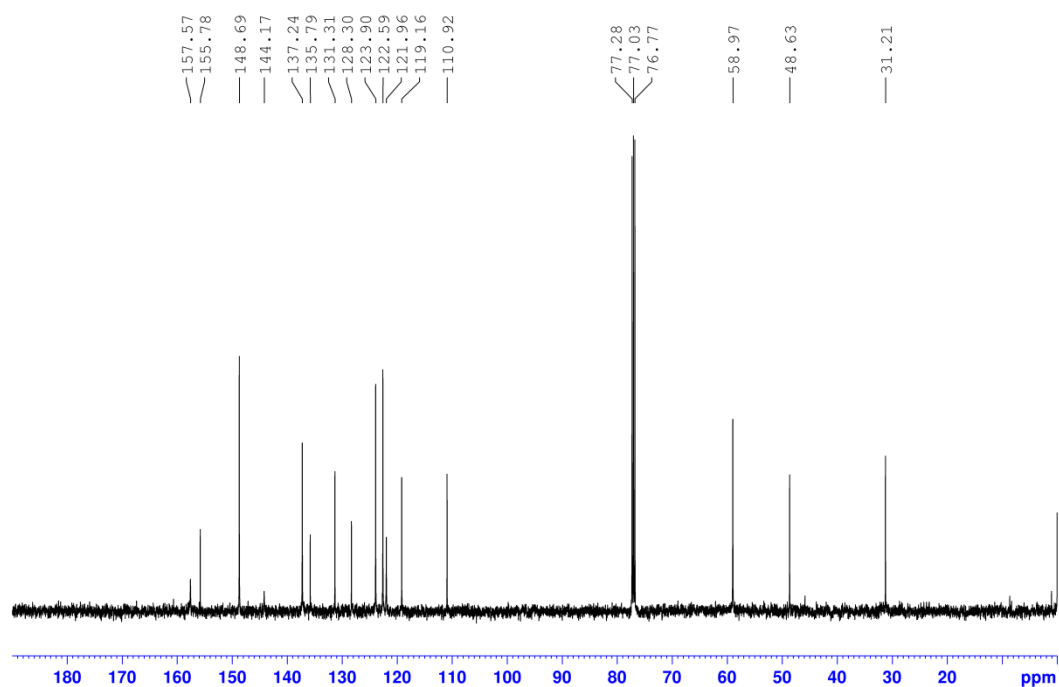


Abb. 11.44: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **98**.

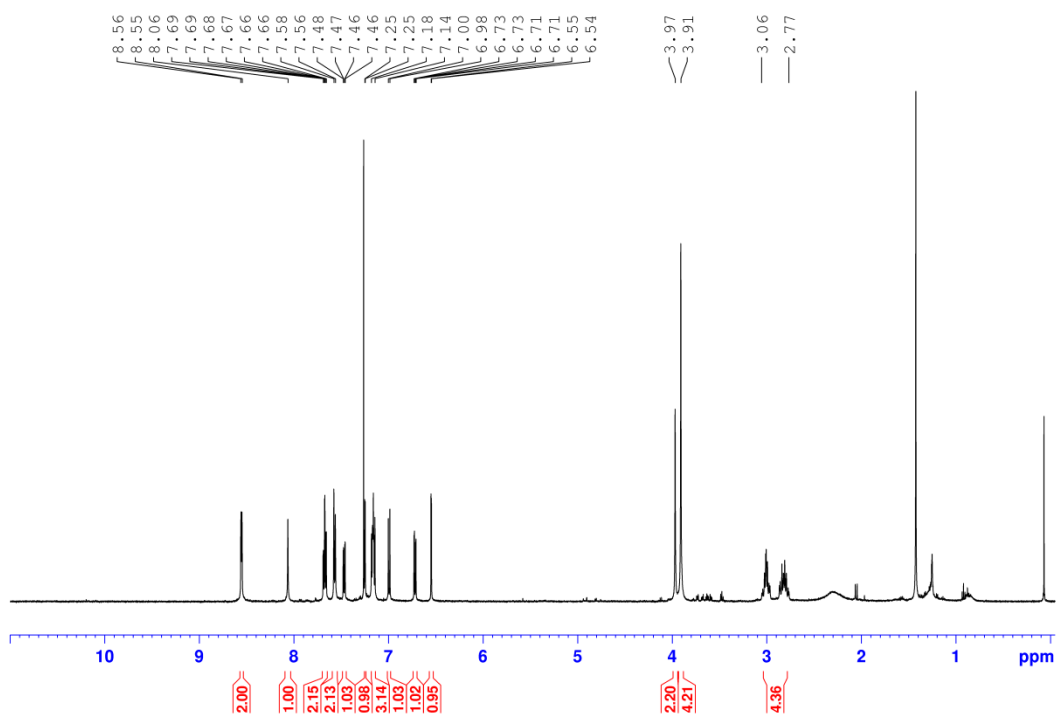


Abb. 11.45: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **99**.

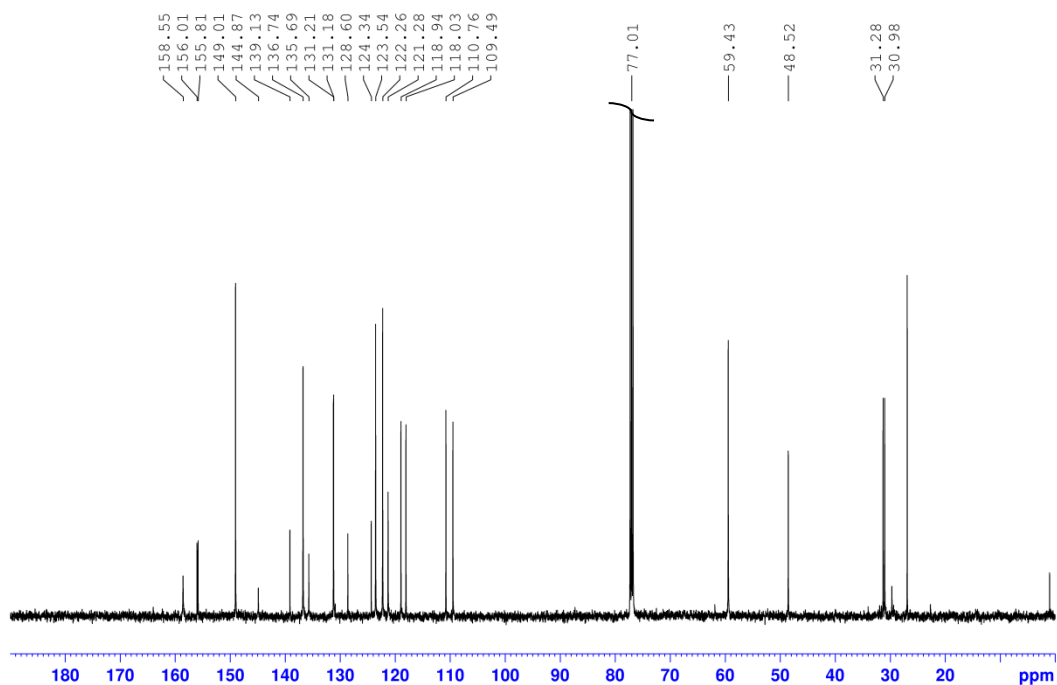
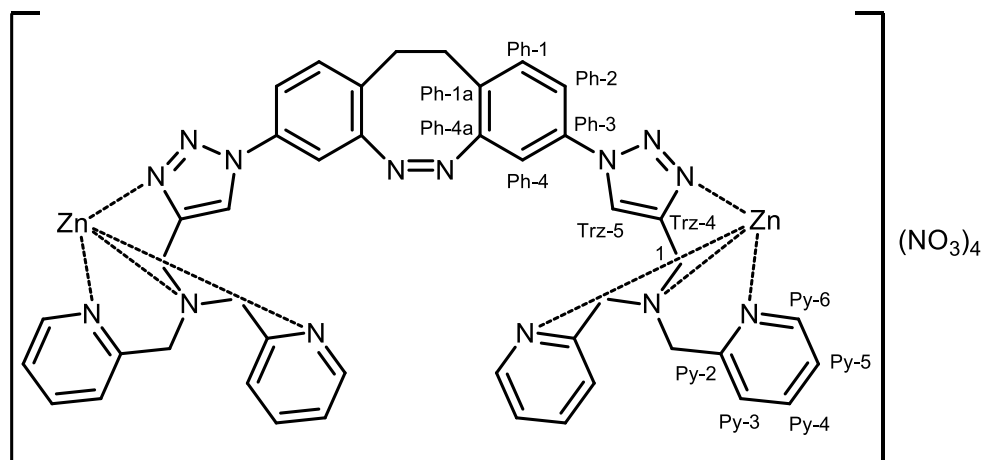


Abb. 11.46: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **99**.

Synthese von $\text{Zn}_2[1,1'-((11,12\text{-Dihydrodibenzo}[c,g][1,2]\text{diazocin-3,8-diyl})\text{bis}(1,2,3\text{-triazol-1,4-diyl})\text{bis}(\text{bis})\text{pyridin-2-ylmethyl})\text{methanamin}] (\text{NO}_3)_4$ (91**)**



1,1'-((11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diyl)bis(1,2,3-triazol-1,4-diyl)bis(bis)pyridin-2-ylmethyl)methanamin (**98**, 327 mg, 428 μmol) wurde in 100 mL absolutem Methanol gelöst und mit Zinknitrat-Hexahydrat (255 mg, 856 μmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend aus deion. Wasser liophylysiert. Es wurde ein bräunlicher Feststoff (**91**, 488 mg, 428 μmol , quant.) erhalten.

Smp.: 248 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O , 298 K): δ = 9.90-8.89 (m, 4H, $H^{\text{Py-6}}$), 8.59 (s, 2H, $H^{\text{Trz-5}}$), 8.24-8.21 (m, 4H, $H^{\text{Py-4}}$), 7.80-7.76 (m, 8H, $H^{\text{Ph-3}}$, $H^{\text{Ph-3}}$), 7.69-7.67 (m, 2H, $H^{\text{Ph-2}}$), 7.53-7.51 (m, 4H, $H^{\text{Ph-3}}$, $H^{\text{Ph-4}}$), 4.67 (d, 2J = 16.2 Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{Py}(\text{äq./ax.})$), 4.55 (dd, 2J = 16.2 Hz, 4J = 4.2 Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{Py}(\text{äq./ax.})$), 4.44 (s, 4H, $H-1$), 3.16 (s, 4H, $-\text{C}_2\text{H}_4-$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O , 298 K): δ = 154.54 ($\text{C}^{\text{Ph-4a}}$), 154.36 ($\text{C}^{\text{Py-2}}$), 147.53 ($\text{C}^{\text{Py-6}}$), 143.24 ($\text{C}^{\text{Trz-4}}$), 141.08 ($\text{C}^{\text{Py-4}}$), 134.39 ($\text{C}^{\text{Ph-3}}$), 131.83 ($\text{C}^{\text{Ph-1}}$), 130.71 ($\text{C}^{\text{Ph-1a}}$), 124.90 ($\text{C}^{\text{Py-4}}$), 124.59 ($\text{C}^{\text{Py-3}}$), 122.98 ($\text{C}^{\text{Trz-5}}$), 119.84 ($\text{C}^{\text{Ph-2}}$), 110.95 ($\text{C}^{\text{Ph-4}}$), 58.17 ($-\text{CH}_2\text{Py}$), 49.13 (C-1), 30.19 ($-\text{C}_2\text{H}_4-$) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3077 (w), 1610 (w), 1472 (m), 1441 (m), 1292 (s), 1057 (w), 1026 (m), 813 (w), 766 (m) cm^{-1} .

MS (ESI, pos. mode): m/z (%) = 483.07 (30) $[\text{M}-(\text{NO}_3)_4+2\text{Cl}]^{2+}$.

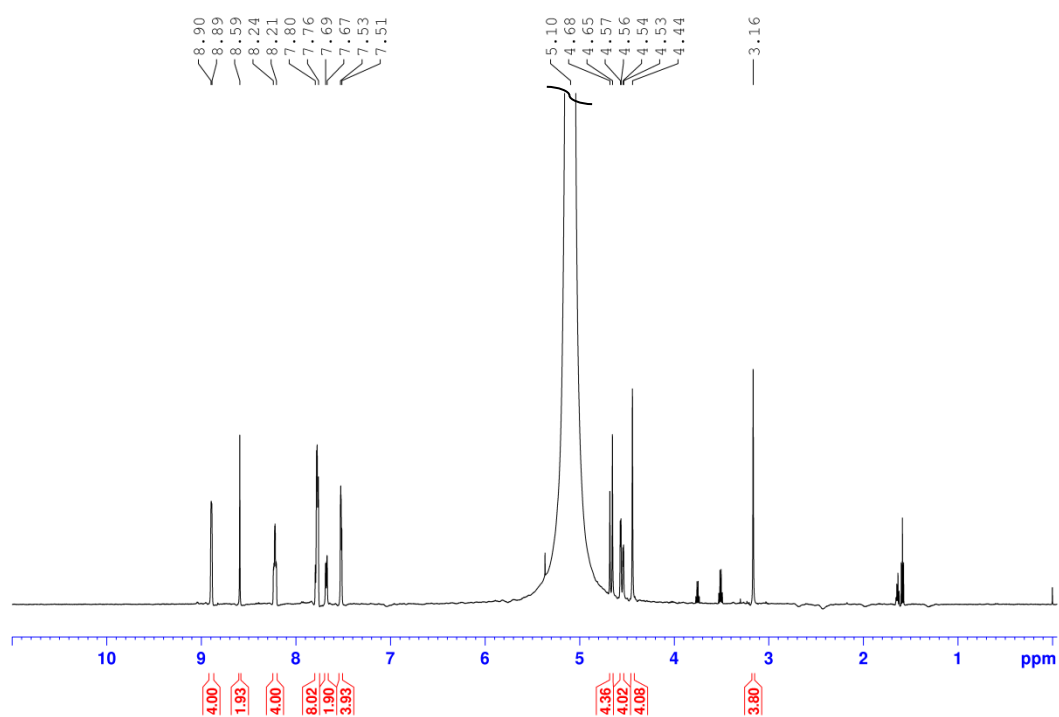


Abb. 11.47: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, D₂O, 298 K) der Verbindung **91**.

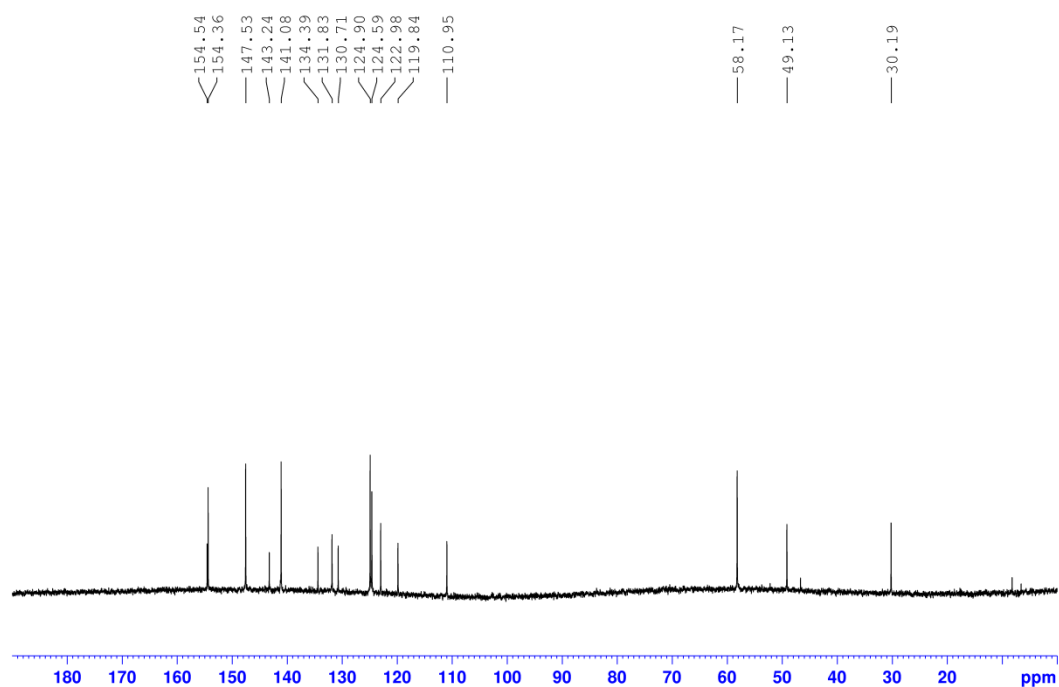
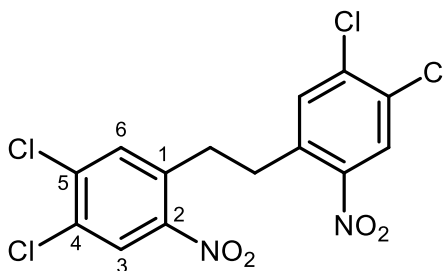


Abb. 11.48: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, D₂O, 298 K) der Verbindung **91**.

Synthese von 1,2-Bis(4,5-dichlor-2-nitrophenyl)ethan (64)

1,2-Dichlor-4-methyl-5-Nitrobenzol (**59**, 1.50 g, 7.32 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 20 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf -10 °C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat (821 mg, 7.32 mmol) unter Rühren zugegeben. Nach 30 s wurde Brom (0.17 mL, 7.32 mmol) zugetropft und anschließend für weitere 10 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 300 g Eiswasser gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert, nachdem sämtliches Eis geschmolzen war. Nach mehrfachem Waschen mit deion. Wasser (150 mL) und Trocknen im Luftstrom, wurde das Produkt (**64**, 1.31 g) als hellbrauner Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

Smp.: 147 °C.

R_f: 0.81 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.15 (s, 2H, *H*-3), 7.57 (s, 2H, *H*-6), 3.21 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 147.15 (C-2), 138.51 (C-5), 135.38 (C-1), 133.75 (C-6), 132.12 (C-4), 127.00 (C-3), 33.80 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 1751 (w), 1602 (w), 1555 (w), 1517 (s), 1458 (m), 1340 (s), 1204 (w), 1160 (w), 939 (m), 894 (m), 832 (w), 763 (w), 716 (w), 681 (w), 530 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): *m/z* (%) = 408.91 (30) [M]⁺, 316.92 (20) [M-2NO₂+H]⁺, 281.95 (32) [M-2NO₂-Cl+H]⁺, 245.98 (35) [M-2NO₂-2Cl]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₇³⁵Cl₃³⁷Cl₁N₂O₄) = ber.: 408.91304, gef.: 408.91345, Diff.: 0.41 ppm.

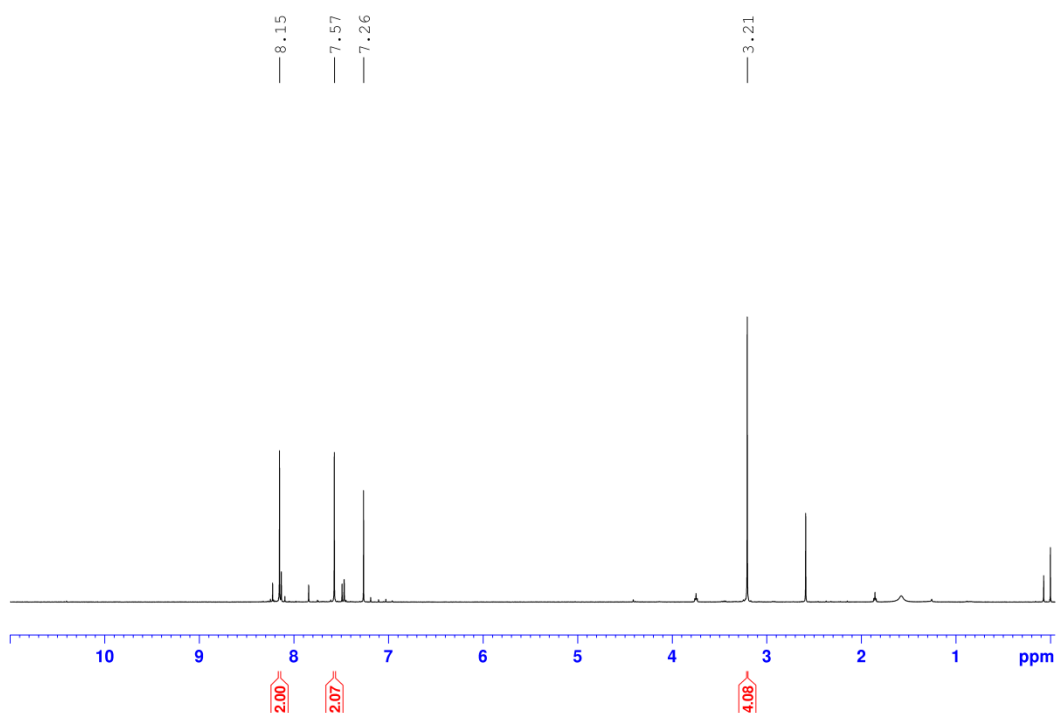


Abb. 11.49: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **64**.

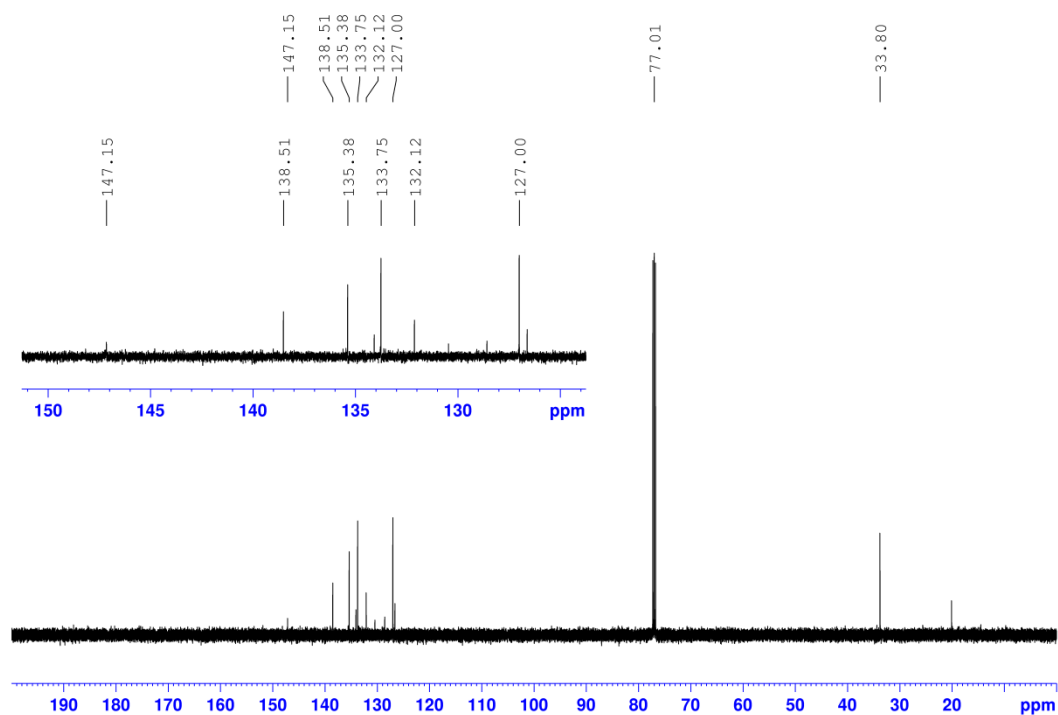
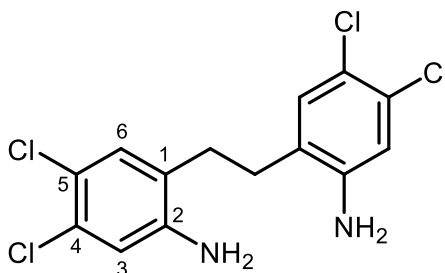


Abb. 11.50: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **64**.

Synthese von 1,2-Bis(4,5-dichlor-2-aminophenyl)ethan (67)

1,2-Bis(4,5-dichlor-2-nitrophenyl)ethan (**65**, 550 mg, 1.35 mmol) wurde in Ethylacetat (150 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde portionsweise Zinn(II)-chlorid Dihydrat (3.05 g, 13.5 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 h zum Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. für 15 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit wässr. NaOH-Lösung (40 %-ig, ~70 mL) neutralisiert und der gebildete Feststoff durch Lagerung bei -10 °C für 18 h ausgefroren, anschließend unter vermindertem Druck abfiltriert und mit Ethylacetat (30 mL) gewaschen. Die Phasen des Filtrates wurden separiert und die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % → 60 %) gereinigt. Es wurde ein schwach gelblicher Feststoff (**67**, 141 mg, 0.410 mmol, 30 %) erhalten.

Smp.: 224 °C.

R_f 0.31 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 7.18 (s, 2H, *H*-6), 6.90 (s, 2H, *H*-3), 4.98 (s, 4H, -NH₂), 2.79 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der Instabilität der Verbindung in Lösung konnten keine weiteren NMR spektroskopischen Messungen ohne signifikante Verunreinigungen erhalten werden.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3482 (w), 3396 (m), 1734 (w), 1617 (s), 1560 (m), 1483 (s), 1392 (m), 1303 (m), 1196 (w), 1138 (w), 1119 (m), 946 (s), 887 (s), 853 (s), 802 (w), 680 (s) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): *m/z* (%) = 347.97 (10) [M]⁺, 173.98 (100) [M-C₇H₇Cl₂N]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₂³⁵Cl₄¹⁴N₂) = ber.: 347.97546, gef.: 347.97540, Diff.: 0.17 ppm.

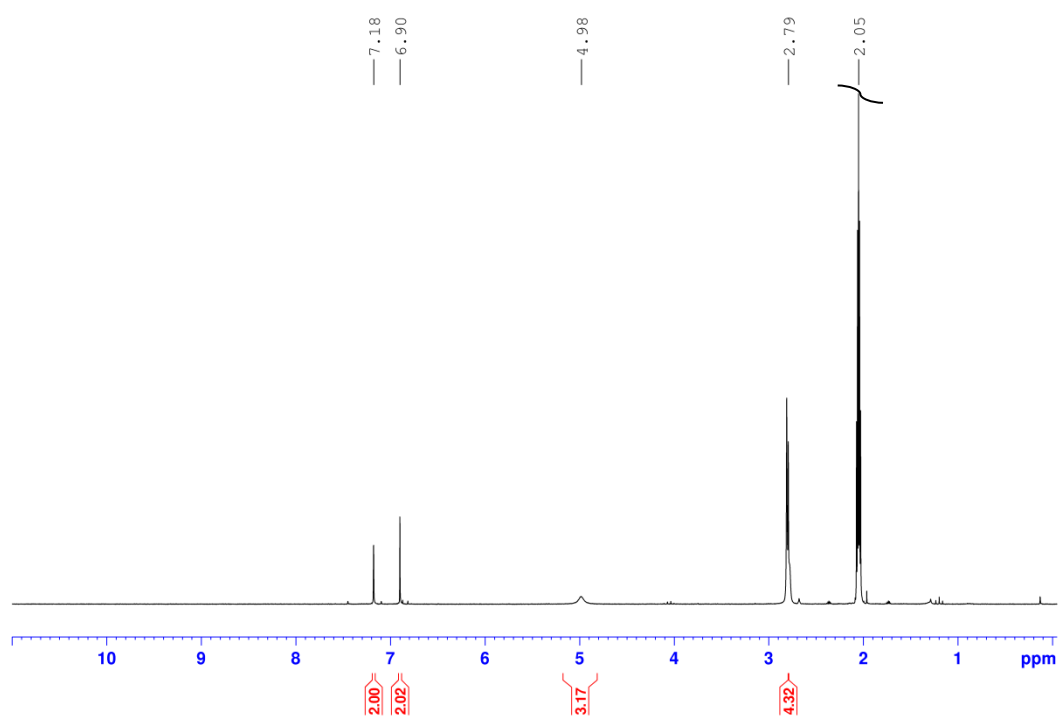
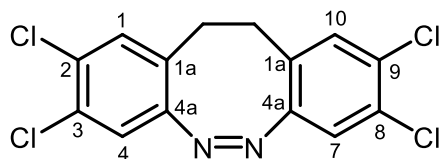


Abb. 11.51: ^1H -NMR Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **67**.

Synthese von 2,3,8,9-Tetrachlor-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (58**)**

1,2-Bis(4,5-dichlor-2-aminophenyl)ethan (**67**, 247 mg, 710 μmol) wurde in konz. Essigsäure (Eisessig, 100 mL) gelöst. Unter Rühren wurde portionsweise *m*-Chlorperbenzoesäure (245 mg, 1.42 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff unter vermindertem Druck abfiltriert mit deion. Wasser (50 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein schwach gelblicher Feststoff (**58**, 100 mg, 0.291 mmol, 42 %) erhalten.

Smp.: 296 °C.

R_f: 0.85 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 7.37 (s, 2H, *H*-1), 7.15 (s, 2H, *H*-4), 2.97-2.90 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnten keine weiteren NMR spektroskopischen Messungen erhalten werden.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 1717 (w), 1463 (s), 1360 (w), 1216 (w), 1128 (m), 1000 (w), 911 (m), 886 (s), 839 (w), 671 (w), 559 (m) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): *m/z* (%) = 343.92 (15) [M]⁺, 317.92 (8) [M-N₂+2H]⁺, 281.94 (20) [M-N₂-Cl+H]⁺, 247.98 (70) [M-N₂-2Cl+H]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₈³⁵Cl₄N₂) = ber.: 343.94416, gef.: 343.94279, Diff.: 3.97 ppm.

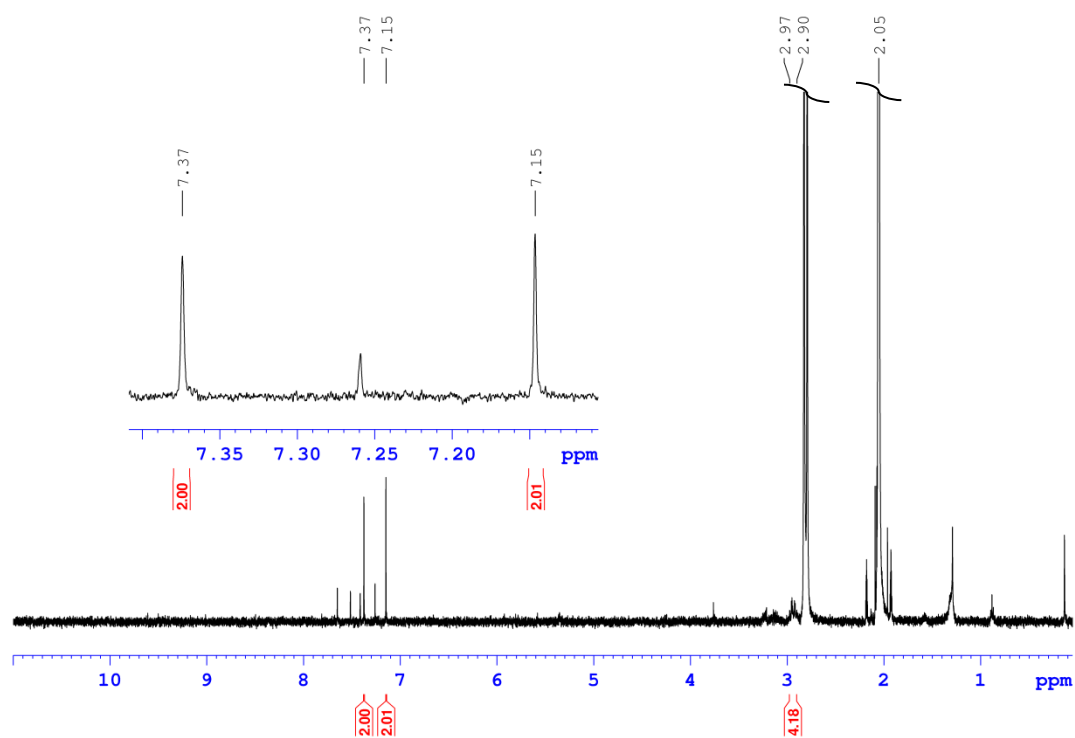
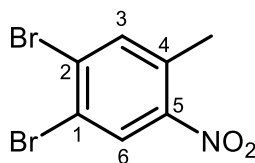


Abb. 11.52: ^1H -NMR Spektrum (200 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **58**.

Synthese von 1,2-Dibrom-4-methyl-5-nitrobenzol (60)

1,2-Dibrom-4-methylbenzol (**62**, g, 20.18 mmol) wurde innerhalb von 1 h zu eisgekühlter Salpetersäure (rauchend, 6.36 mL, 151.28 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h unter Eiskühlung gerührt, anschließend wurde deion. Wasser (25 mL) zugetropft und innerhalb von 15 min auf Raumtemp. erwärmt. Der gebildete Feststoff wurde anschließend unter vermindertem Druck abfiltriert, mit deion. Wasser (80 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 2 % → 20 %) gereinigt. Es wurde ein beiger Feststoff (**60**, 3.44 g, 11.74 mmol, 58 %) erhalten.

Smp.: 88 °C.

R_f: 0.66 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.24 (s, 1H, *H*-3), 7.65 (d, 1H, *H*-6, ⁴*J* = 0.5 Hz), 2.55 (d, 3H, -CH₃, ⁴*J* = 0.5 Hz) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 148.00 (C-5), 137.27 (C-3), 134.07 (C-2), 130.58 (C-1), 129.47 (C-6), 122.54 (C-4), 20.03 (-CH₃) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C-5 ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 1595 (w), 1548 (m), 1514 (s), 1446 (m), 1380 (w), 1345 (s), 1329 (s), 1271 (m), 1259 (m), 1200 (m), 1124 (m), 1088 (w), 1034 (w), 894 (s), 823 (m), 755 (m), 701 (w), 671 (w), 640 (m), 542 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): *m/z* (%) = 294.86 (25) [M]⁺, 277.86 (100) [M-CH₃]⁺, 155.95 (10) [M-CH₃-Br₂-NO₂+3H]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₇H₅⁷⁹Br₁⁸¹Br₁N₁O₂) = ber.: 294.86666, gef.: 294.86623, Diff.: 1.46 ppm.

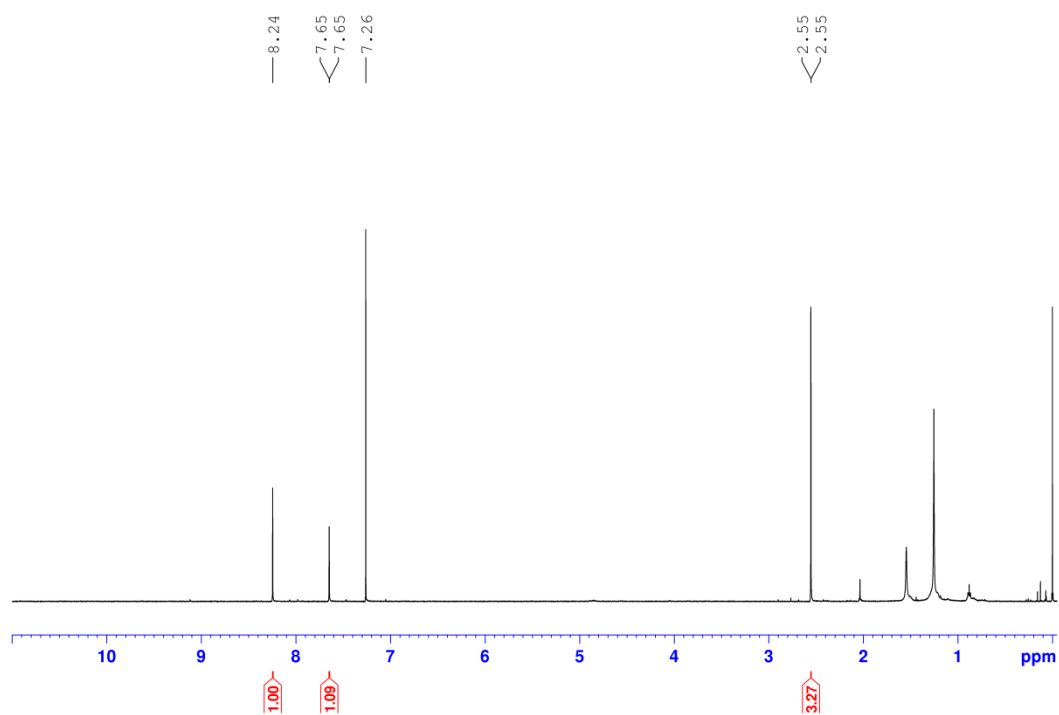


Abb. 11.53: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **60**.

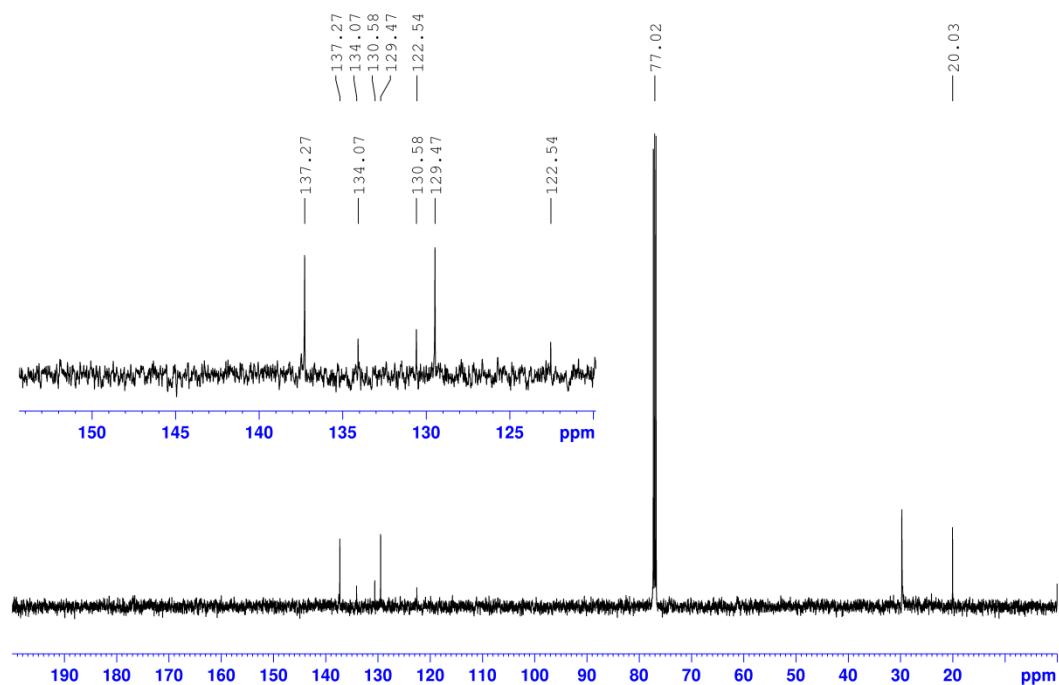
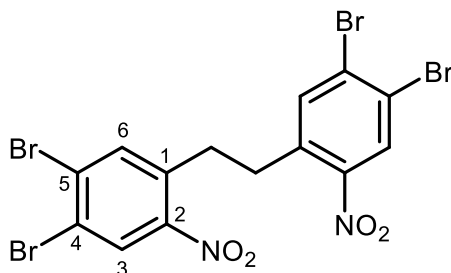


Abb. 11.54: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **60**.

Synthese von 1,2-Bis(4,5-dibrom-2-nitrophenyl)ethan (65)

1,2-Dibrom-4-methyl-5-Nitrobenzol (**60**, 3.00 g, 10.2 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 70 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf -10 °C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat (1.15 g, 10.2 mmol) unter Rühren zugegeben. Nach 30 s wurde Brom (0.24 mL, 10.2 mmol) zugetropft und anschließend für weitere 10 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 400 g Eiswasser gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert, nachdem sämtliches Eis geschmolzen war. Nach mehrfachem Waschen mit deion. Wasser (200 mL) und Trocknen im Luftstrom, wurde das Produkt (**65**, 1.51 g, 2.59 mmol, 52 %) als hellbrauner Feststoff erhalten.

Smp.: 131 °C.

R_f: 0.79 (Cyclohexan/EE, 6:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.27 (s, 2H, *H*-3), 7.73 (s, 2H, *H*-6), 3.17 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 147.79 (C-2), 136.93 (C-6), 135.80 (C-1), 131.32 (C-4), 129.85 (C-3), 123.82 (C-5), 33.69 (-C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C-2 ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2980 (w), 1511 (s), 1479 (s), 1364 (m), 1336 (s), 1296 (m), 1259 (s), 1159 (s), 984 (m), 898 (s), 858 (s), 801 (m), 764 (m), 634 (m) cm⁻¹.

MS (ESI, neg. mode): *m/z* (%) = 583.70 [M]⁻.

MS (ESI, HR, neg. mode): *m/z* (C₁₄H₈⁷⁹Br₄N₂O₄) = ber.: 583.72231, gef.: 583.72279, Diff.: 0.83 ppm.

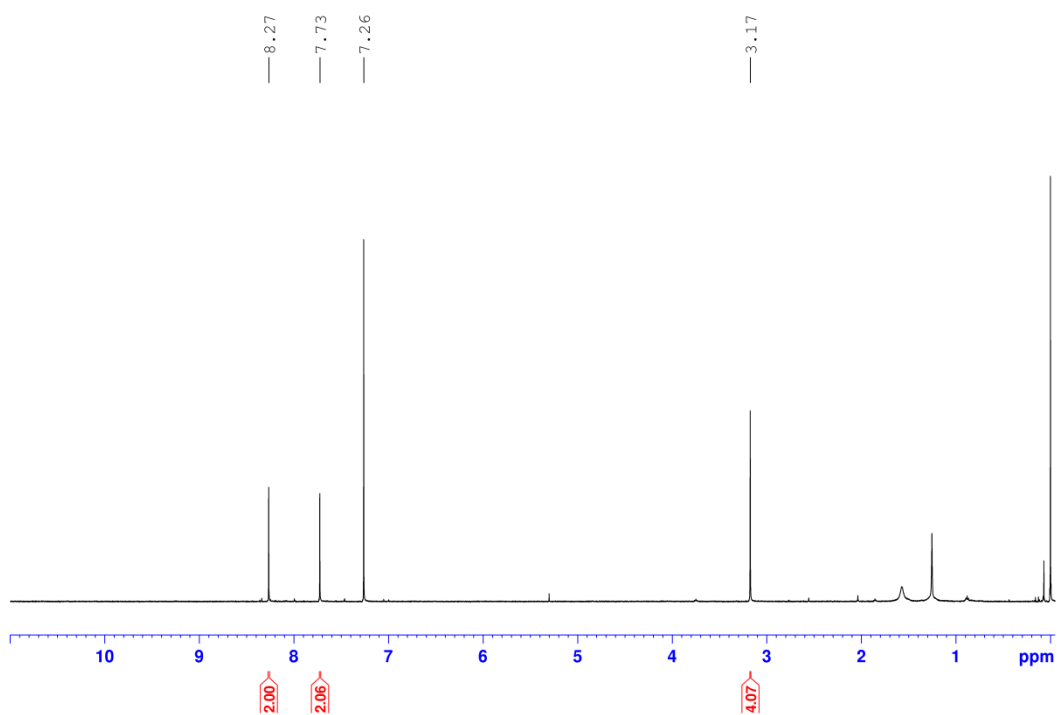


Abb. 11.55: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **65**.

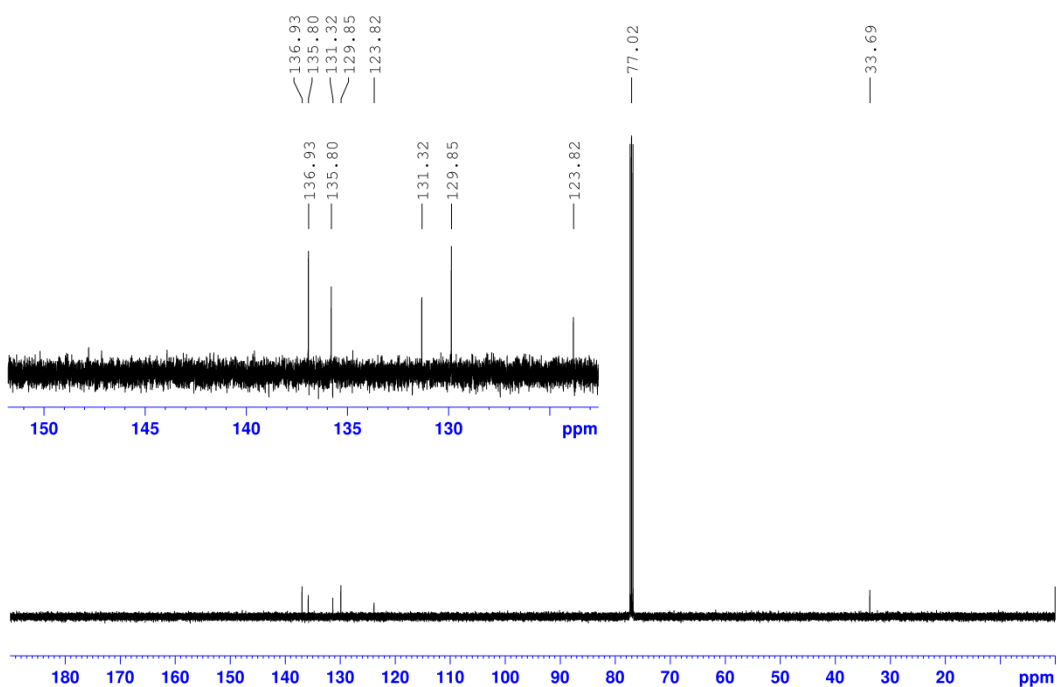
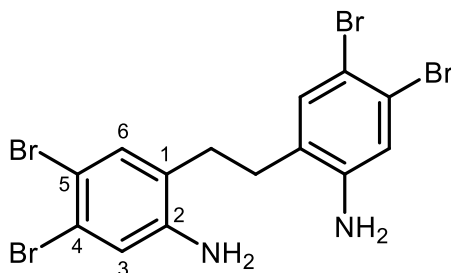


Abb. 11.56: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **65**.

Synthese von 1,2-Bis(4,5-dibrom-2-aminophenyl)ethan (68)

1,2-Bis(4,5-dibrom-2-nitrophenyl)ethan (**65**, 1.03 g, 1.76 mmol) wurde in Ethylacetat (100 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde portionsweise Zinn(II)-chlorid Dihydrat (3.17 g, 14.1 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 h zum Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. für 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit wässr. NaOH-Lösung (40 %-ig, ~15 mL) neutralisiert und der gebildete Feststoff durch Lagerung bei -10 °C für 2 h ausgefroren, anschließend unter vermindertem Druck abfiltriert und mit Ethylacetat (40 mL) gewaschen. Die Phasen des Filtrates wurden separiert und die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 5 % → 45 %) gereinigt. Es wurde ein schwach gelblicher Feststoff (**68**, 527 mg, 1.01 mmol, 57 %) erhalten.

Smp.: 216 °C.

R_f 0.19 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 7.33 (s, 2H, *H*-6), 6.97 (s, 2H, *H*-3), 5.41 (s, 4H, -NH₂), 2.57 (2, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 147.25 (C-2), 133.06 (C-6), 126.46 (C-1), 120.72 (C-4), 117.98 (C-3), 107.64 (C-5), 28.23 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3474 (w), 3387 (m), 2870 (w), 1614 (s), 1552 (w), 1472 (s), 1381 (s), 1290 (m), 1252 (w), 1193 (w), 1108 (w), 906 (s), 886 (s), 850 (s), 649 (s) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): *m/z* (%) = 527.75 (10) [M]⁺, 263.88 (100) [M-3Br-2NH₂]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₂⁷⁹Br₂⁸¹Br₂¹⁴N₂) = ber.: 527.76931, gef.: 527.77076, Diff.: 2.75 ppm.

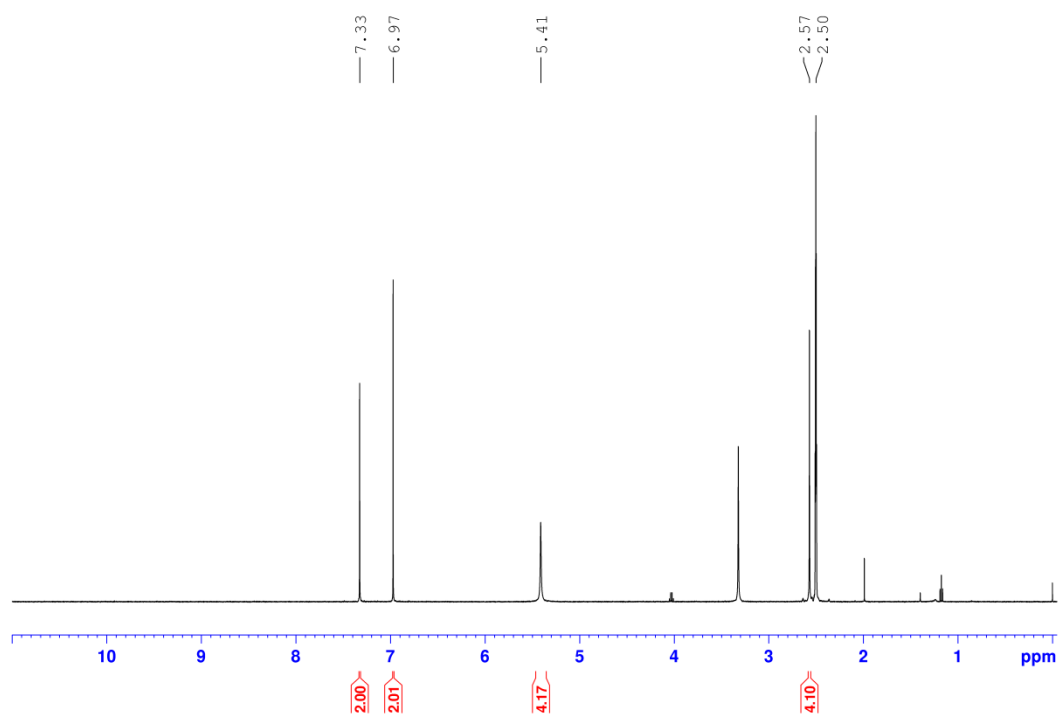


Abb. 11.57: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) der Verbindung **68**.

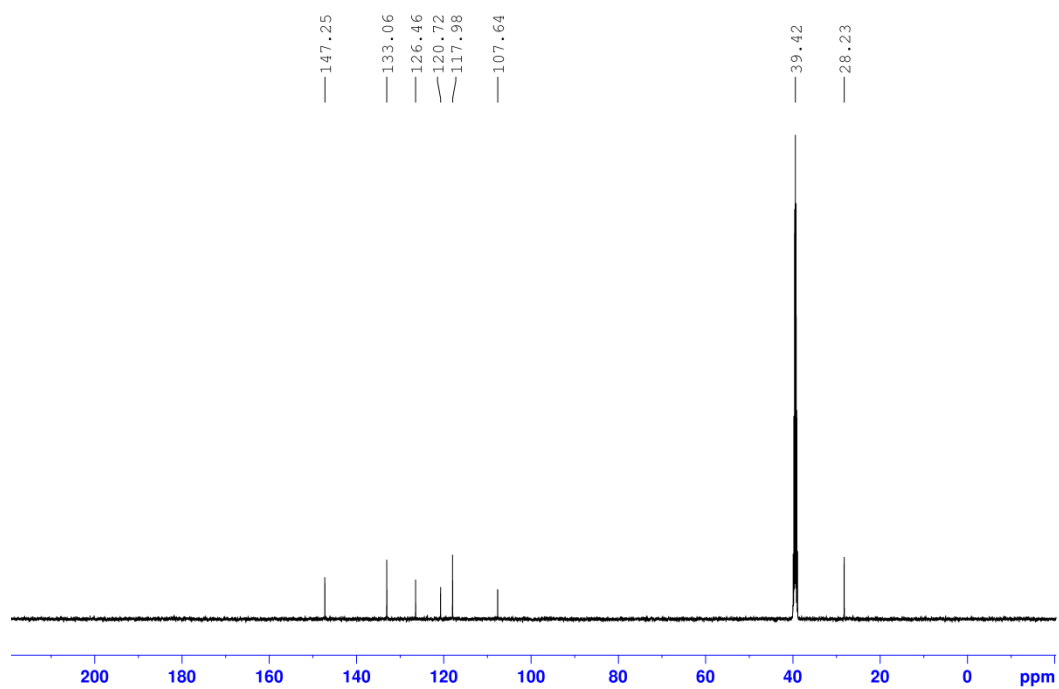
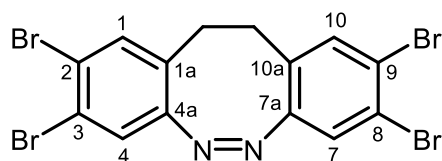


Abb. 11.58: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) der Verbindung **68**.

Synthese von 2,3,8,9-Tetrabrom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (57)

1,2-Bis(4,5-dibrom-2-aminophenyl)ethan (**68**, 518 mg, 0.989 mmol) wurde in konz. Essigsäure (Eisessig, 200 mL) gelöst. Unter Rühren wurde portionsweise *m*-Chlorperbenzoesäure (341 mg, 1.98 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff unter vermindertem Druck abfiltriert mit deion. Wasser (30 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein schwach gelblicher Feststoff (**57**, 250 mg, 481 μ mol, 49 %) erhalten.

Smp.: 272 °C.

R_f: 0.61 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 7.32 (s, 2H, *H*-1), 7.09 (s, 2H, *H*-4), 2.77 (4 H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 147.89 (C-3), 134.35 (C-1), 127.81 (C-1a), 122.29 (C-4a), 119.82 (C-4), 110.12 (C-2), 29.74 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 1708 (w), 1622 (w), 1575 (w), 1456 (s), 1351 (w), 1113 (s), 992 (m), 908 (m), 885 (s), 856 (m), 833 (m), 539 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): *m/z* (%) = 523.72 (10) [M]⁺, 415.79 (10) [M-N₂-Br]⁺, 335.88 (100) [M-N₂-Br₂]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₈⁷⁹Br₂⁸¹Br₂N₂) = ber.: 523.73801, gef.: 523.73774, Diff.: 0.5 ppm.

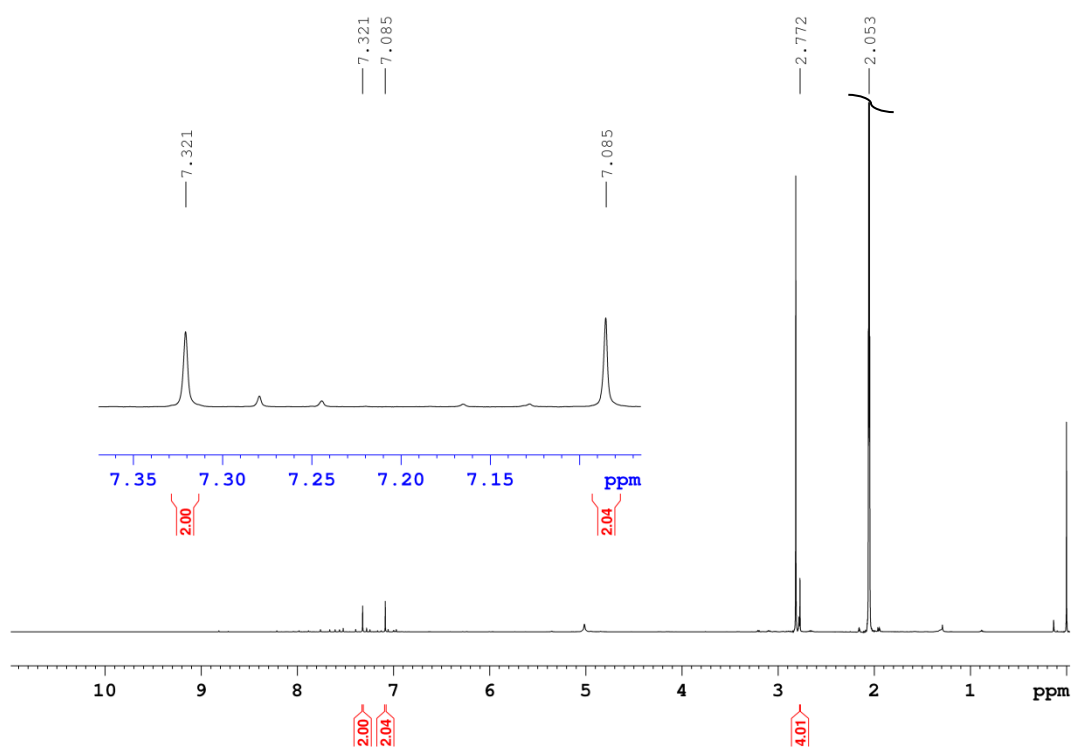


Abb. 11.59: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **57**.

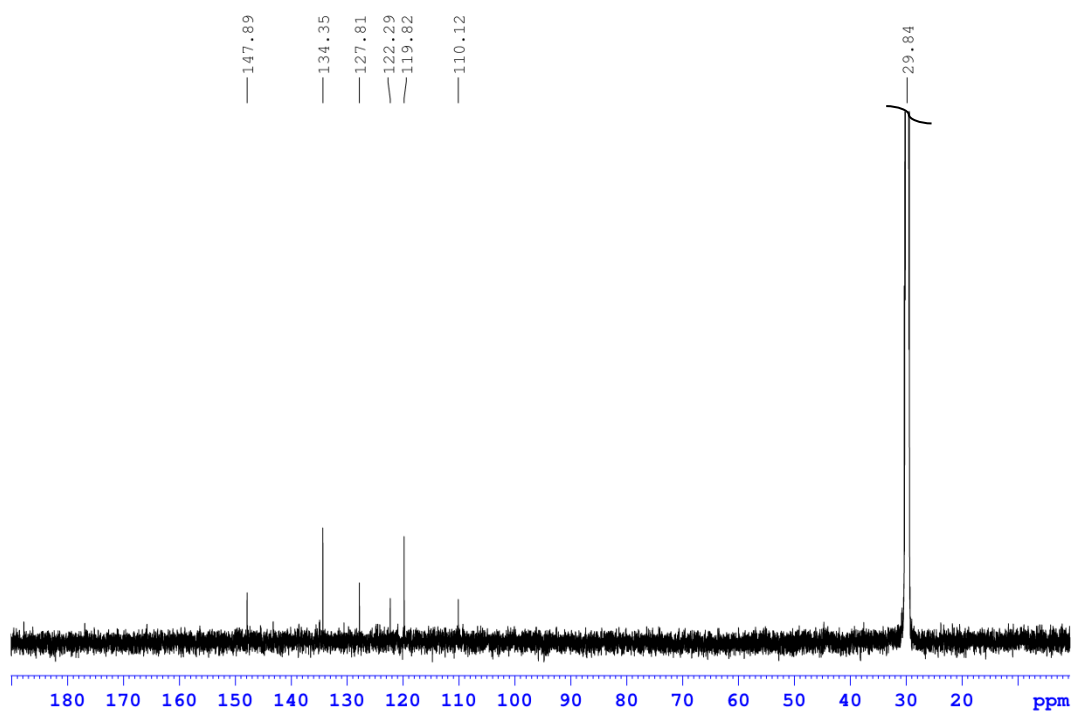
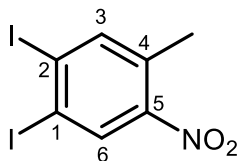


Abb. 11.60: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **57**.

Synthese von 1,2-Diiod-4-methyl-5-nitrobenzol (61)

1,2-Diiod-4-methylbenzol (**63**, 4.97 g, 14.5 mmol) wurde innerhalb von 1 h zu eisgekühlter Salpetersäure (rauchend, 5.46 mL, 130 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h unter Eiskühlung gerührt, anschließend wurde deion. Wasser (25 mL) zugetropft und innerhalb von 15 min auf Raumtemp. erwärmt. Der gebildete Feststoff wurde anschließend unter vermindertem Druck abfiltriert, mit deion. Wasser (80 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % → 50 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**61**, 1.92 g, 4.93 mmol, 34 %) erhalten.

Smp.: 285 °C.

R_f: 0.70 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 8.39 (s, 1H, H-6), 8.12 (s, 1H, H-3), 2.48 (s, 3H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 150.01 (C-5), 143.92 (C-3), 135.12 (C-4), 134.98 (C-6), 115.19 (C-2), 104.94 (C-1), 19.29 (-CH₃) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C-5 ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 1588 (w), 1538 (m), 1505 (s), 1436 (m), 1377 (w), 1323 (s), 1258 (m), 1198 (m), 1084 (w), 1026 (w), 876 (s), 816 (m), 752 (m), 697 (m), 622 (w), 519 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): m/z (%) = 388.84 (90) [M]⁺, 371.84 (100) [M-CH₃]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): m/z (C₇H₅¹²⁷I₂N₁O₂) = ber.: 388.84096, gef.: 388.84087, Diff.: 0.25 ppm.

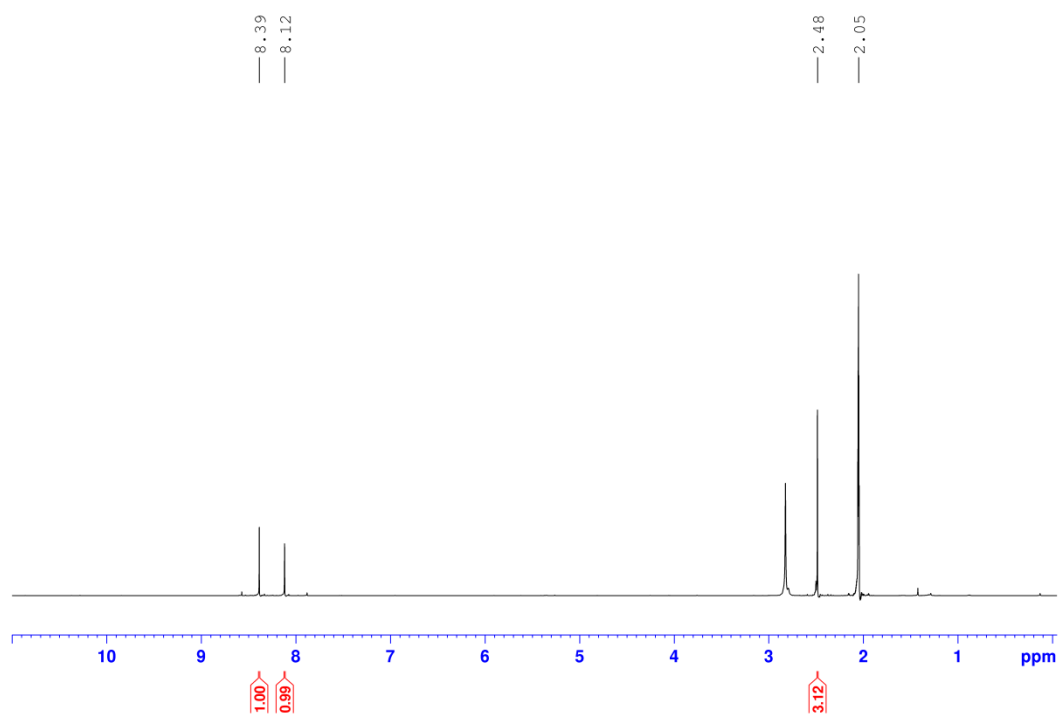


Abb. 11.61: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **61**.

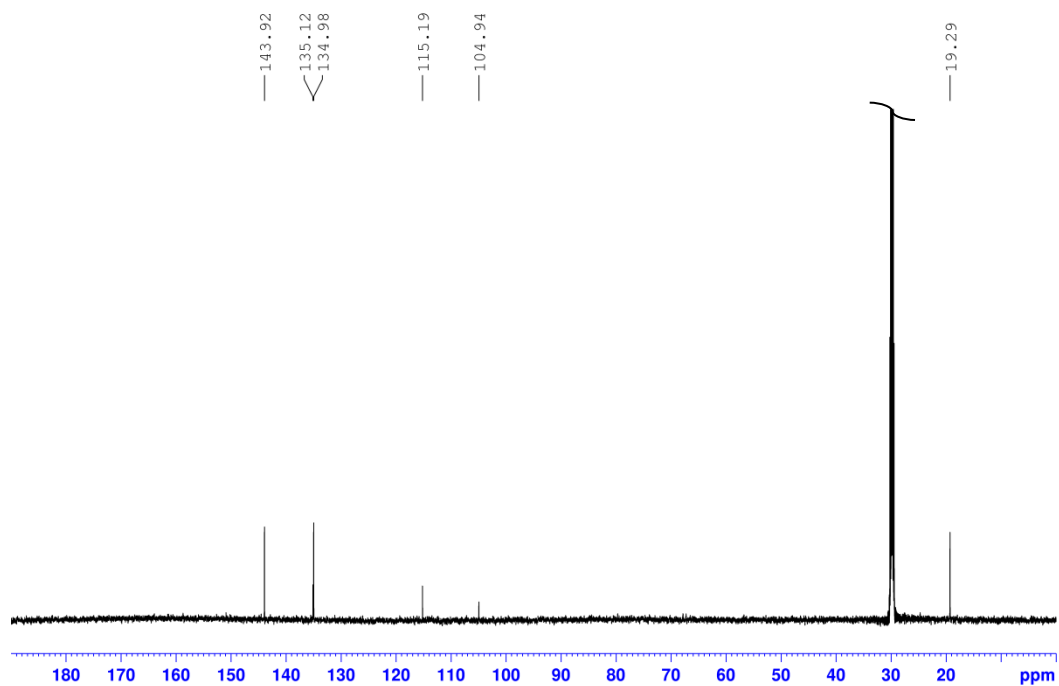
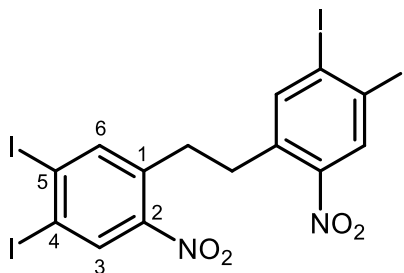


Abb. 11.62: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **61**.

Synthese von 1,2-Bis(4,5-diiod-2-nitrophenyl)ethan (66**) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von F. JURK)^[144]**

1,2-Diiod-4-methyl-5-Nitrobenzol (**61**, 3.36 g, 8.63 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 200 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf -10 °C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat (1.36 g, 11.2 mmol) unter Rühren zugegeben. Nach 30 s wurde Brom (0.44 mL, 8.63 mmol) zugetropft und anschließend für weitere 10 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 300 g Eiswasser gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert, nachdem sämtliches Eis geschmolzen war. Nach mehrfachem Waschen mit deion. Wasser (200 mL) und Trocknen im Luftstrom, wurde das Produkt (**66**, 2.31 g, 2.99 mmol) mit leichten Verunreinigungen als hellbrauner Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Smp.: 285 °C.

R_f 0.70 (Cyclohexan/EE, 6:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 8.40 (s, 2H, *H*-3), 8.01 (s, 2H, *H*-6), 3.22 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnten keine weiteren NMR spektroskopischen Messungen erhalten werden.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3081 (w), 1585 (w), 1534 (m), 1508 (s), 1440 (w), 1331 (s), 1263 (w), 1196 (w), 1145 (w), 1075 (w), 894 (s), 880 (s), 820 (w), 758 (w), 686 (w) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. mode): m/z (%) = 776.67 [M]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): m/z (C₁₄H₈¹²⁷I₄N₂O₄) = ber.: 776.67356, gef.: 779.67214, Diff.: 1.82 ppm.

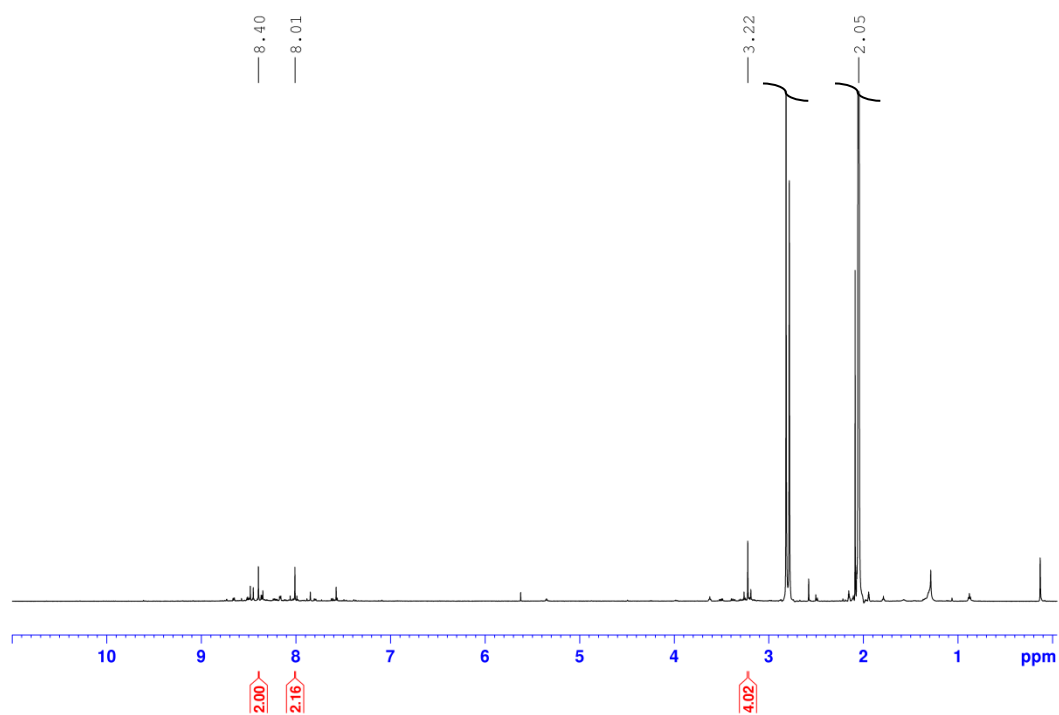
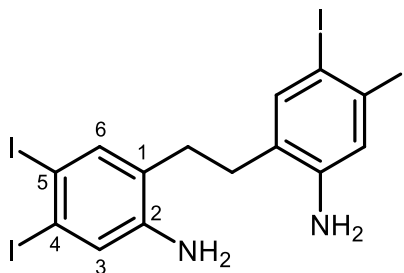


Abb. 11.63: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **66**.

Synthese von 1,2-Bis(4,5-diiod-2-aminophenyl)ethan (69) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von F. JURK)^[144]

1,2-Bis(4,5-diiod-2-nitrophenyl)ethan (**66**, 510 mg, 657 μmol) wurde in Ethylacetat (200 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde portionsweise Zinn(II)-chlorid Dihydrat (593 mg, 2.63 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 h zum Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. für 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit wässr. NaOH-Lösung (40 %-ig, ~12 mL) neutralisiert und der gebildete Feststoff durch Lagerung bei -10 °C für 2 h ausgefroren, anschließend unter vermindertem Druck abfiltriert und mit Ethylacetat (40 mL) gewaschen. Die Phasen des Filtrates wurden separiert und die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 5 % \rightarrow 25 %) gereinigt. Es wurde ein schwach beiger Feststoff (**69**, 169 mg, 236 μmol , 36 %) erhalten.

Smp.: 216 °C.

R_f: 0.13 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 7.48 (s, 2H, *H*-6), 7.35 (s, 2H, *H*-3), 4.95 (s, 4H, -NH₂), 2.71 (s, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 148.35 (C-2), 139.97 (C-6), 128.89 (C-1), 126.05 (C-3), 105.07 (C-4), 90.52 (C-5), 29.67 (-C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Die Signale für C-2 sowie C₂H₄ sind im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Die Shifts wurden daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3447 (w), 3364 (w), 2922 (w), 2866 (w), 1706 (w), 1610 (s), 1574 (m), 1543 (m), 1463 (s), 1364 (m), 1283 (m), 1246 (m), 1191 (w), 1097 (w), 881 (s), 841 (s) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 716.73 (100) [M]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): *m/z* (C₁₄H₁₃¹²⁷I₄N₂) = ber.: 716.72520, gef.: 716.72635, Diff.: 1.61 ppm.

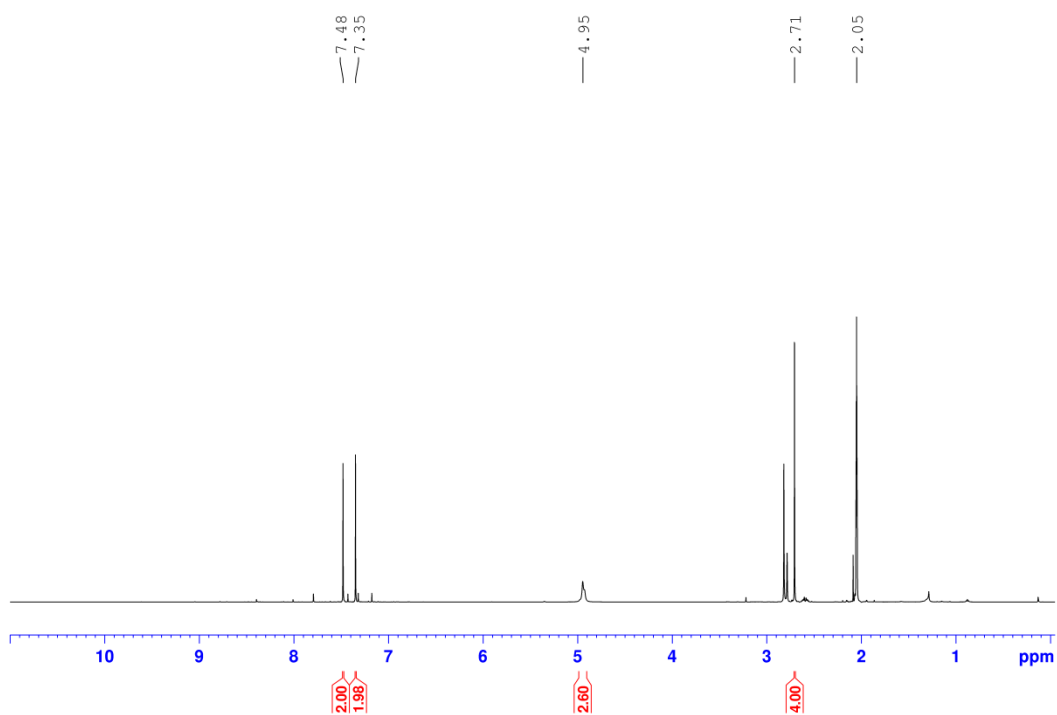


Abb. 11.64: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **69**.

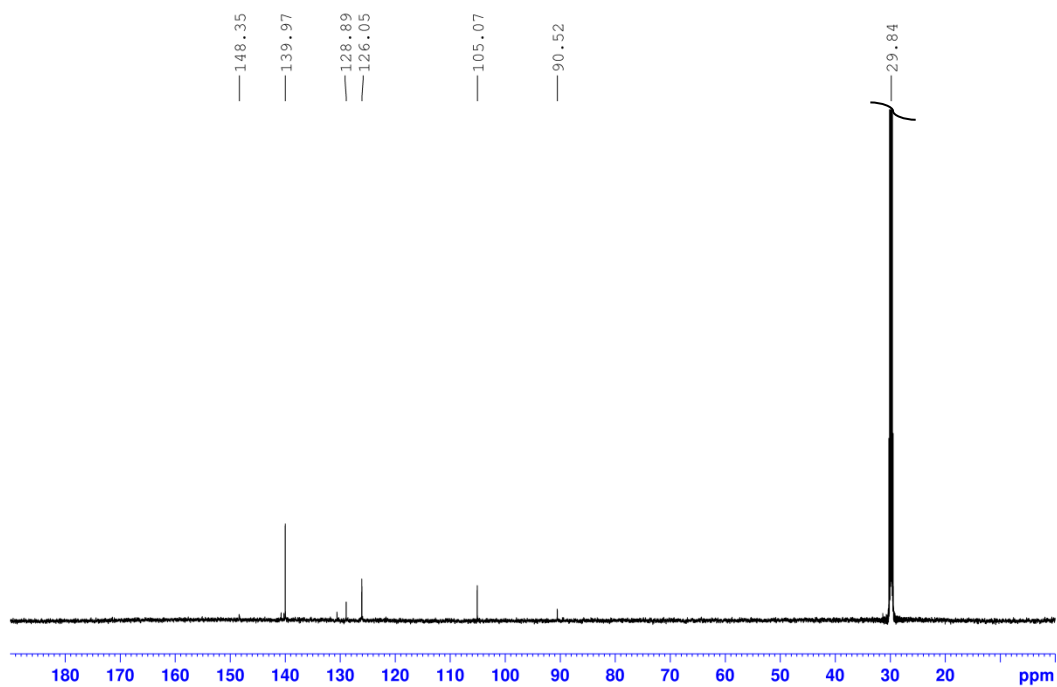
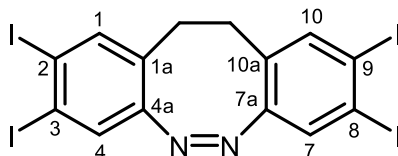


Abb. 11.65: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **69**.

Synthese von 2,3,8,9-Tetraiod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (56**) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von F. JURK)^[144]**

1,2-Bis(4,5-diiod-2-aminophenyl)ethan (**69**, 165 mg, 231 μmol) wurde in konz. Essigsäure (Eisessig, 200 mL) gelöst. Unter Rühren wurde portionsweise *m*-Chlorperbenzoesäure (80 mg, 462 μmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 17 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff unter vermindertem Druck abfiltriert mit deion. Wasser (30 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 6 % \rightarrow 25 %) gereinigt. Es wurde ein schwach gelblicher Feststoff (**56**, 5 mg, 6.30 μmol , 3 %) erhalten.

Smp.: Zersetzung bei 270 °C.

R_f: 0.63 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 7.71 (s, 2H, *H*-1), 7.44 (s, 2H, *H*-4), 2.78-2.64 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 154.94 (C-4a), 139.93 (C-1), 129.69 (C-1a), 128.56 (C-4), 107.53 (C-2), 106.20 (C-3), 29.45 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3063 (w), 2922 (m), 2854 (w), 1736 (w), 1444 (s), 1340 (m), 1259 (m), 1095 (s), 989 (m), 907 (s), 833 (s), 751 (w), 697 (w), 606 (w), 525 (m) cm⁻¹.

MS (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 712.69 (5) [M+H]⁺.

MS (ESI, HR, pos. mode): *m/z* (C₁₄H₉¹²⁷I₄N₂) = ber.: 712.69390, gef.: 712.69251, Diff.: 1.94 ppm.

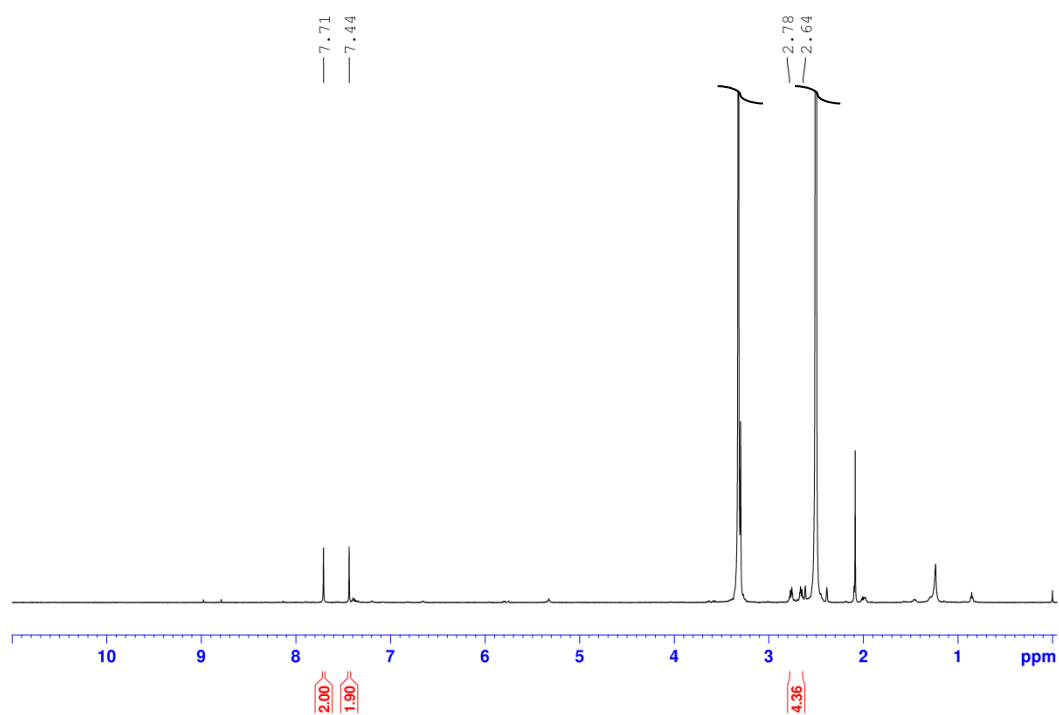


Abb. 11.66: ^1H -NMR Spektrum (600 MHz, DMSO-d_6 , 298 K) der Verbindung **56**.

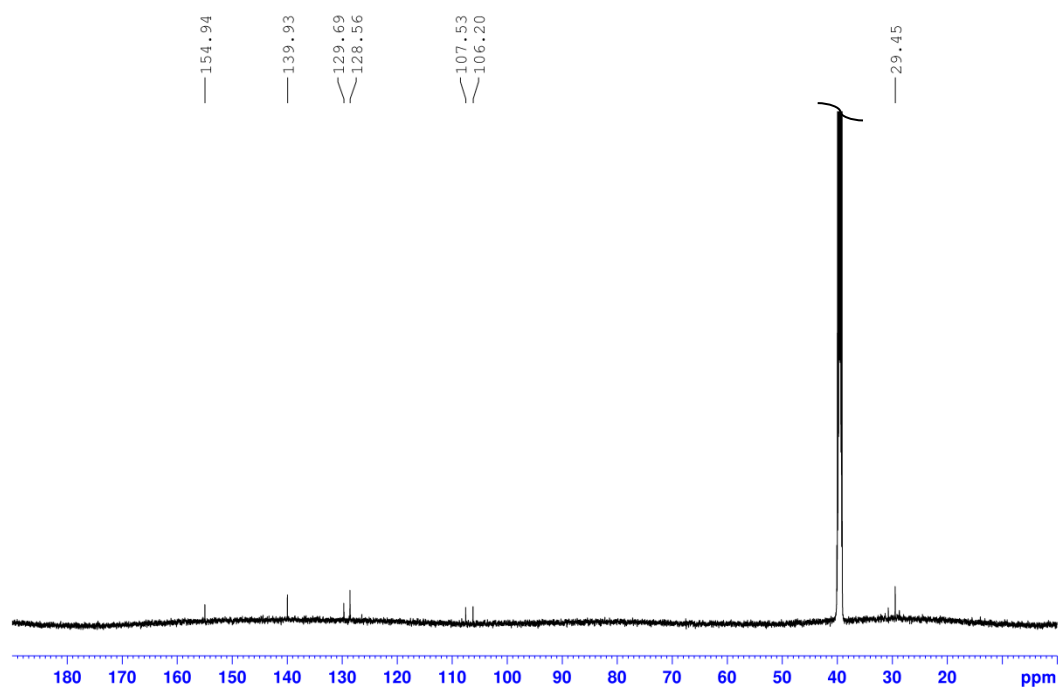
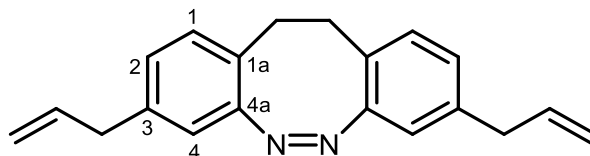


Abb. 11.67: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, DMSO-d_6 , 298 K) der Verbindung **56**.

Synthese von 3,8-Diallyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (119) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von F. JURK)^[144]

3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**4**, 1.00 g, 2.17 mmol) Palladium(II)-acetat (976 mg, 4.35 mmol) und Triphenylphosphin (450 mg, 1.72 mmol) wurden in 50 mL absolutem Dimethylformamid gelöst, Tributylallylzinn (1.41 mL, 4.36 mmol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch für 15 h unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit jeweils 20 mL ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, EE: 5 % → 15 %) gereinigt. Es wurde ein gelb-oranges Öl (**119**, 363 mg, 1.26 mmol, 45 %) erhalten.

R_f: 0.69 (Cyclohexan/Ethylacetat, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 6.98 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, *H*-1), 6.87 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, *H*-2), 6.64 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 2H, *H*-5.88 (2H, *H*-4), 5.88 (qt, ³J = 10.2 Hz, ³J = 6.8 Hz, 2H, -CHCH₂-), 5.00-4.94 (m, 4H, -CH₂CHCH₂), 3.28 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, -CH₂CHCH₂), 2.88-2.82 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 156.76 (C-4a), 139.64 (C-3), 138.10 (-CHCH₂-), 130.75 (C-1), 128.01 (C-2), 126.84 (C-1a), 119.36 (C-4), 116.21 (-CH₂CHCH₂), 39.95 (-CH₂CHCH₂), 31.83 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3020 (w), 2911 (w), 1638 (w), 1608 (w), 1491 (w), 1433 (m), 993 (m), 963 (s), 912 (s), 814 (m), 785 (m), 754 (m), 608 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 288.18 (40) [M]⁺, 178.08 (100) [M-2C₃H₅]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₂₀H₂₀N₂) = ber.: 288.16265, gef.: 288.16244, Diff.: 0.73 ppm.

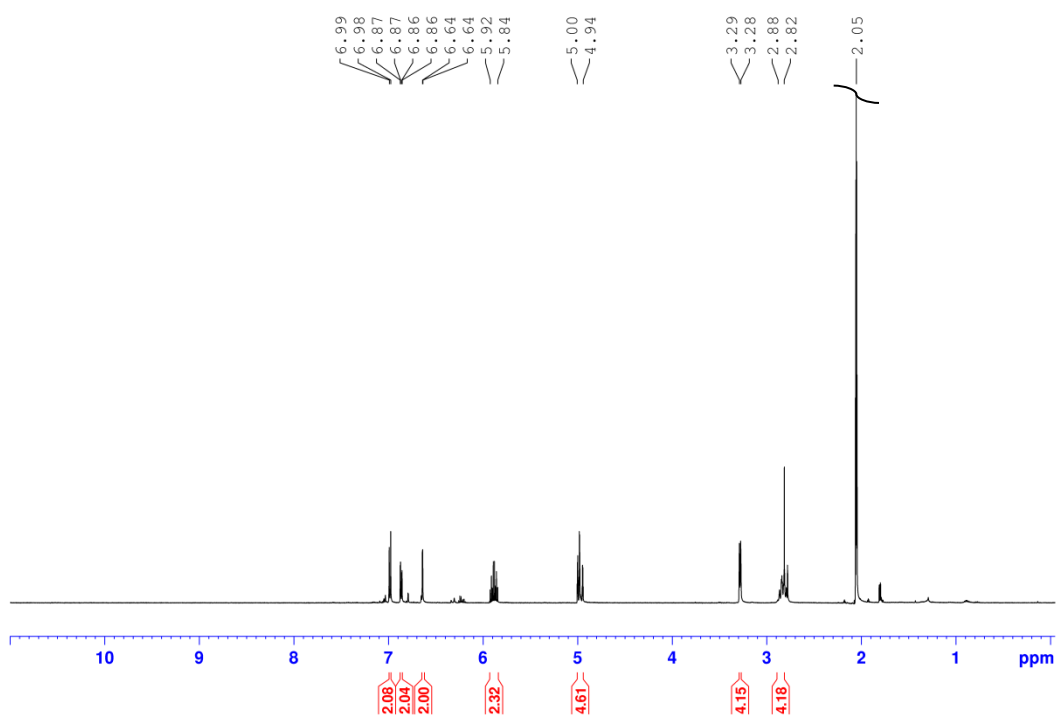


Abb. 11.68: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **119**.

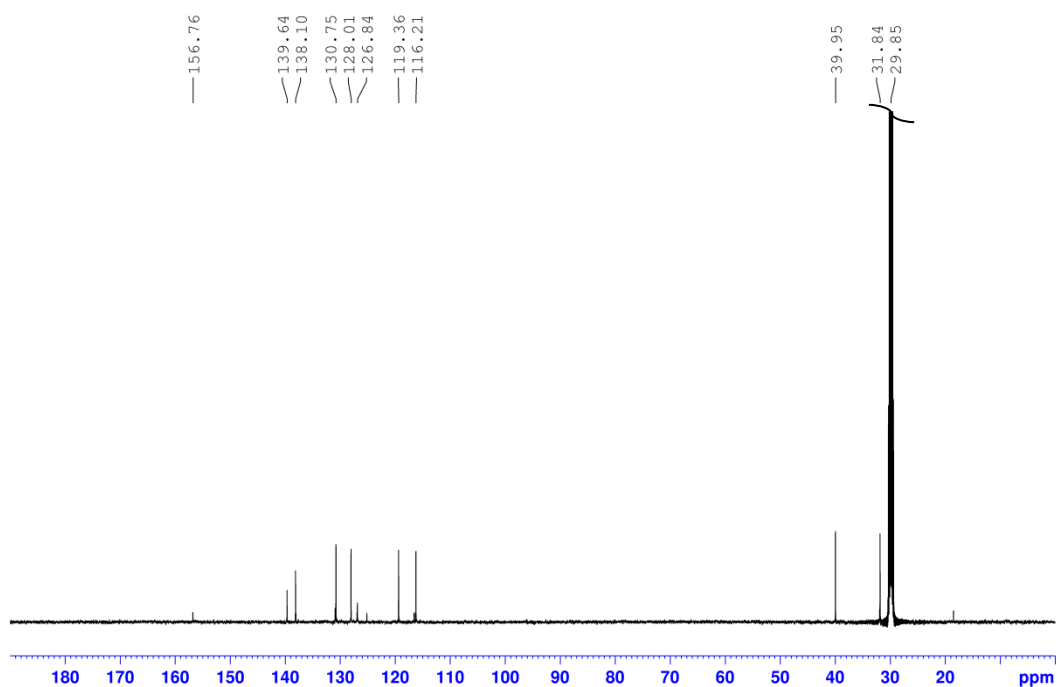
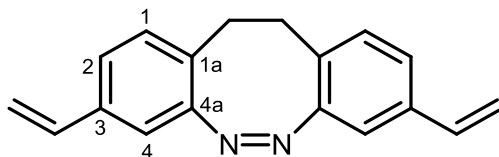


Abb. 11.69: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **119**.

Synthese von 3,8-Divinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (113)



3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**4**, 786 mg, 1.71 mmol) Palladium(II)-acetat (77.0 mg, 342 μ mol) und Triphenylphosphin (90.0 mg, 342 μ mol) wurden in 40 mL absolutem Dimethylformamid gelöst, Tributylvinylzinn (1.50 mL, 5.13 mmol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 12 h unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit jeweils 20 mL ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, EE: 2 % \rightarrow 30 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**113**, 100 mg, 380 μ mol, 22 %) erhalten.

Smp.: 103 °C.

R_f: 0.73 (Cyclohexan/Ethylacetat, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 7.14 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, *H*-2), 7.05 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, *H*-1), 6.91 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, *H*-4), 6.64 (dd, ³J = 17.4 Hz, ³J = 10.8 Hz, 2H, CHCH₂), 5.73 (dd, ³J = 17.4 Hz, ²J = 0.8 Hz, 2H, -CHCH₂^{trans}-), 5.19 (dd, ³J = 10.8 Hz, ²J = 0.8 Hz, 2H, -CHCH₂^{cis}-), 2.92-2.83 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 156.81 (C-4a), 137.31 (C-3), 136.75 (-CHCH₂), 131.02 (C-1), 128.81 (C-1a), 125.57 (C-2), 117.03 (C-4), 114.81 (-CHCH₂), 31.88 (-C₂H₄-) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2909 (w), 1629 (w), 1557 (w), 1488 (w), 1435 (w), 1094 (w), 987 (m), 957 (w), 914 (s), 900 (s), 884 (m), 840 (s), 820 (s), 586 (m) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): m/z (%) = 260.14 (40) [M]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): m/z (C₁₈H₁₆N₂) = ber.: 260.13135, gef.: 260.13110, Diff.: 0.96 ppm.

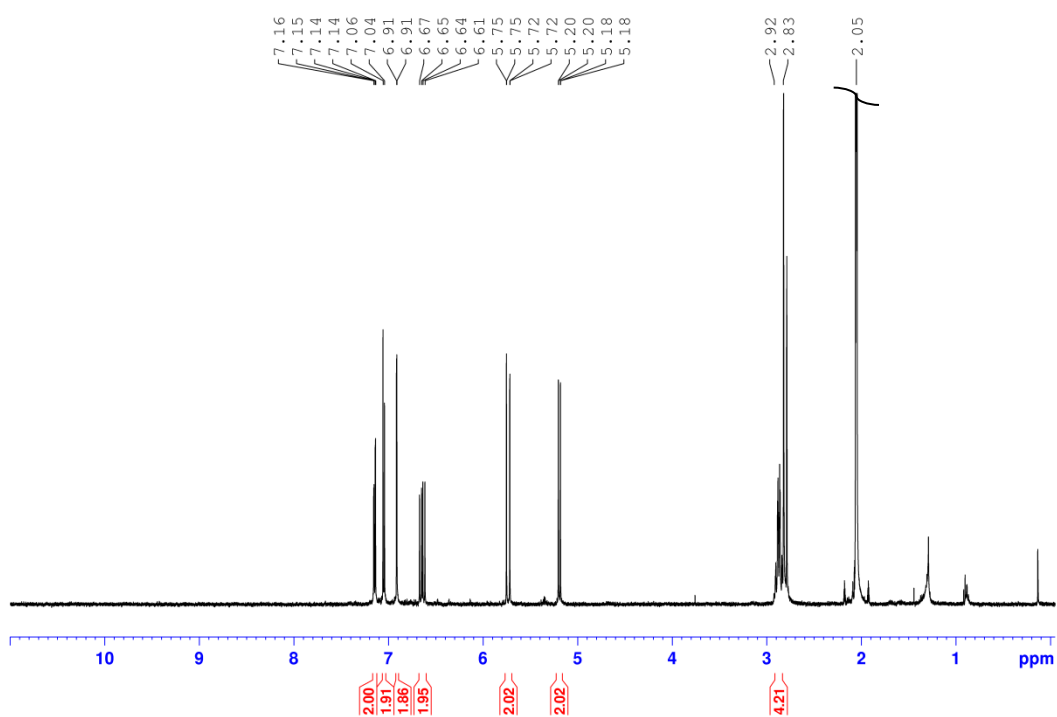


Abb. 11.70: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **113**.

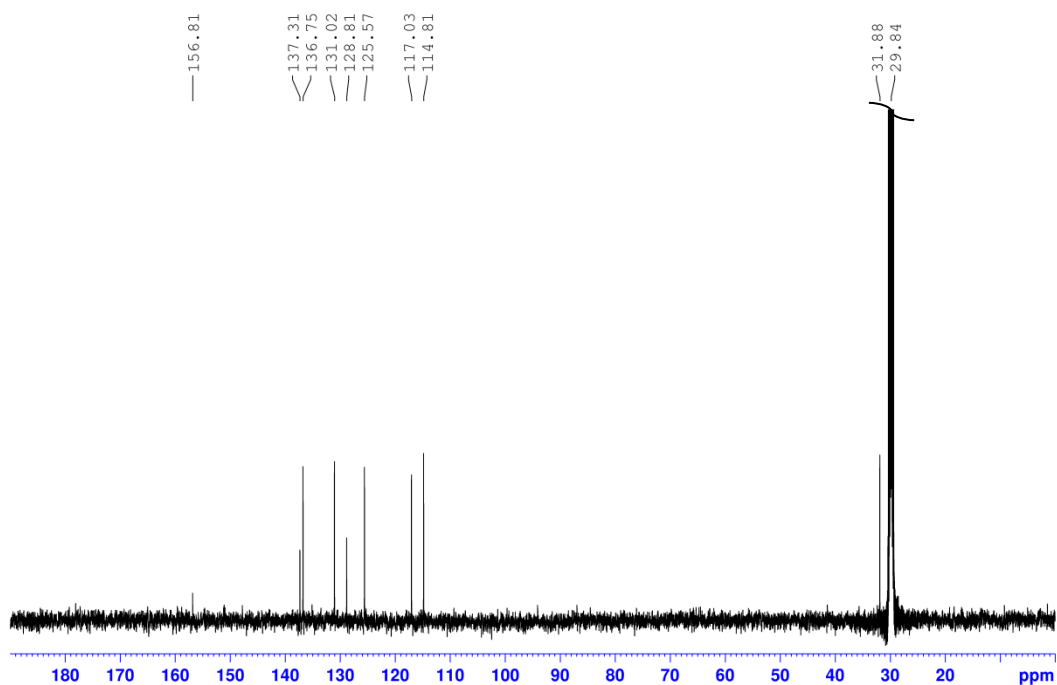
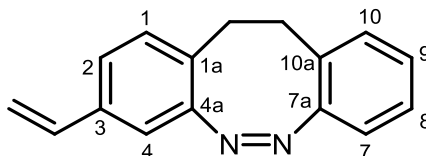


Abb. 11.71: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **113**.

Synthese von 3-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (114) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von F. JURK)^[144]


3-Iod-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**115**, 834 mg, 2.50 mmol) Palladium(II)-acetat (112 mg, 500 μ mol) und Triphenylphosphin (131 mg, 500 μ mol) wurden in 60 mL absolutem Dimethylformamid gelöst, Tributylvinylzinn (680 μ L, 2.25 mmol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 48 h unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit jeweils 20 mL ges. wässr. NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, EE: 2 % \rightarrow 10 % anschließend Dichlormethan/n-Pentan, n-Pentan: 2 % \rightarrow 20 %) gereinigt. Es wurde ein dunkelgelber Feststoff (**114**, 147 mg, 625 μ mol, 25 %) erhalten.

Smp.: 82 °C.

R_f: 0.83 (Cyclohexan/Ethylacetat, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 7.16-7.12 (m, 2H, *H*-8, *H*-9), 7.06-7.02 (m, 3H, *H*-4, *H*-2, *H*-7), 6.81-6.80 (m, 2H, *H*-1, *H*-10), 6.64 (dd, 3J = 17.8 Hz, 3J = 11.1 Hz, 2H, CHCH₂), 5.73 (dd, 3J = 17.8 Hz, 2J = 0.8 Hz, 2H, -CHCH₂^{trans}), 5.19 (dd, 3J = 11.1 Hz, 2J = 0.8 Hz, 2H, -CHCH₂^{cis}), 2.91-2.83 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 156.73 (C-4a/C-7a), 156.68 (C-4a/C-7a), 137.25 (C-3), 136.76 (CHCH₂), 130.65 (C-4/C-2/C-7), 129.09 (C-1a/C-10a), 128.05 (C-4/C-2/C-7), 127.76 (C-4/C-2/C-7), 127.56 (C-8/C-9), 125.51 (C-8/C-9), 119.27 (C-1/C-10), 116.96 (C-1/C-10), 114.74 (-CHCH₂), 32.13 (-C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Auch nach mehrfachen Aufreinigungsschritten konnte das noch enthaltene Nebenprodukt 11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin aus dem vorherigen Syntheseschritt nicht vollständig abgetrennt werden. Eine genauere Zuordnung der Signale in den NMR Spektren ist daher nicht möglich.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 234.12 (30) [M]⁺, 178.08 (100) [M-CHCH₂-N₂]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₁₆H₁₄N₂) = ber.: 234.11570, gef.: 234.11571, Diff.: 0.01 ppm.

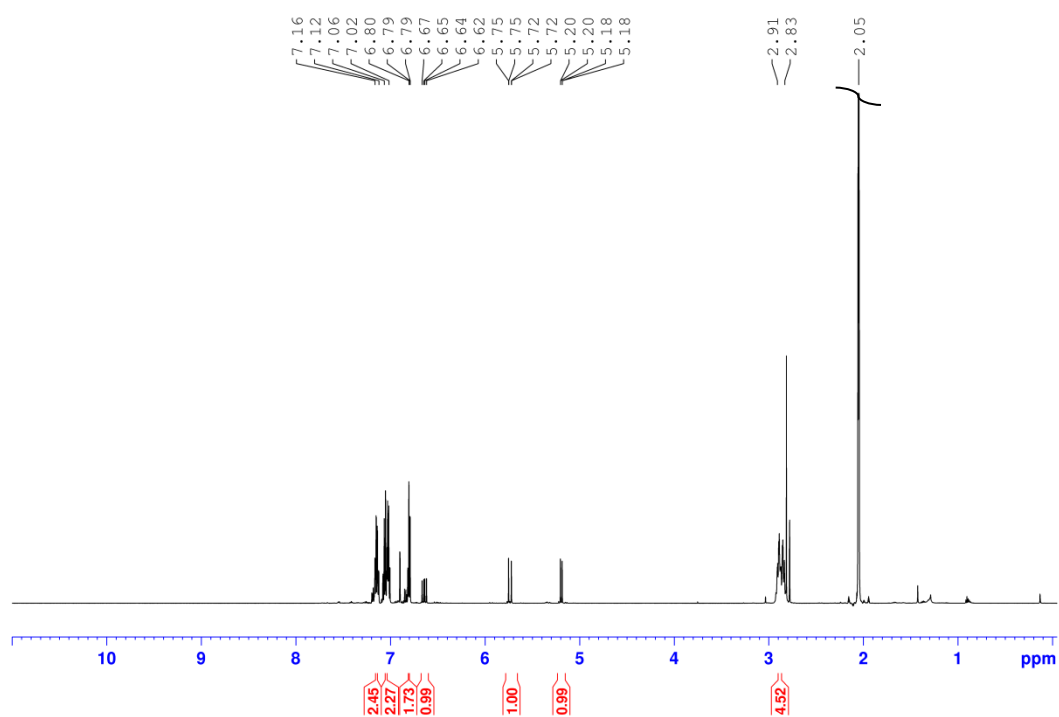


Abb. 11.72: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **114**.

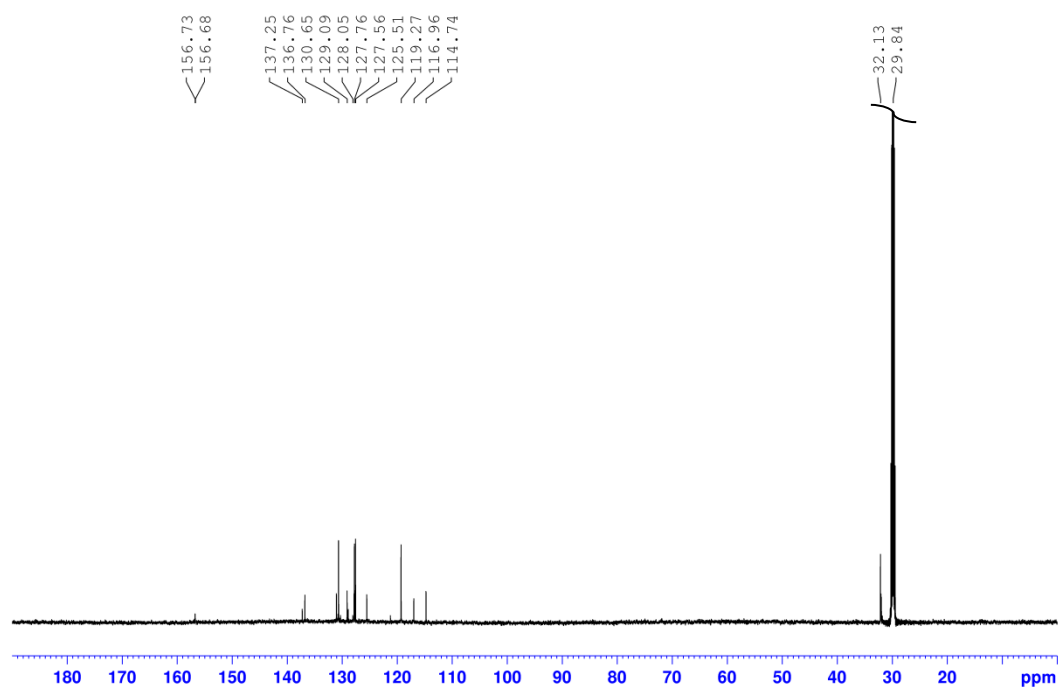
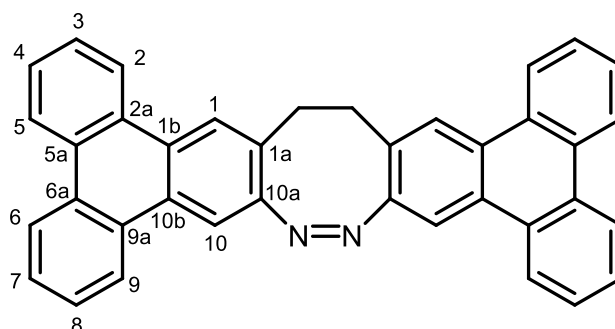


Abb. 11.73: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **114**.

Synthese von 23,24-Dihydroditriphenyleno[2,3-*c*:2',3'-*g*][1,2]diazocin (**102**)



2,3,8,9-Tetrabrom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**57**, 40.0 mg, 77.0 μmol), Bis-(tri-*tert*-butylphosphin)-palladium (4.00 mg, 7.70 μmol) und 5,5-Dimethyldibenzo[*b,d*]stannan (46.0 mg, 154 μmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 mL absolutem THF gelöst/suspendiert und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach 22 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abgekühlt und der entstandene Feststoff anschließend abfiltriert, mehrfach mit wenig Ethylacetat gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff (**102**, 22 mg, 43.0 μmol , 56 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 8.70-8.64 (m, 8H, *H*-2, *H*-5, *H*-6, *H*-9), 8.58 (s, 2H, *H*-10), 8.28 (s, 2H, *H*-1), 7.63-7.61 (m, 8H, *H*-3, *H*-4, *H*-7, *H*-8), 3.29-3.17 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnten keine weiteren NMR-spektroskopischen Ergebnisse erhalten werden.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): m/z (%) = 508.19 (40) [M]⁺, 480.18 (100) [M-N₂]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): m/z (C₃₈H₂₄N₂) = ber.: 508.19395, gefunden: 508.19384, Diff.: 0.20 ppm.

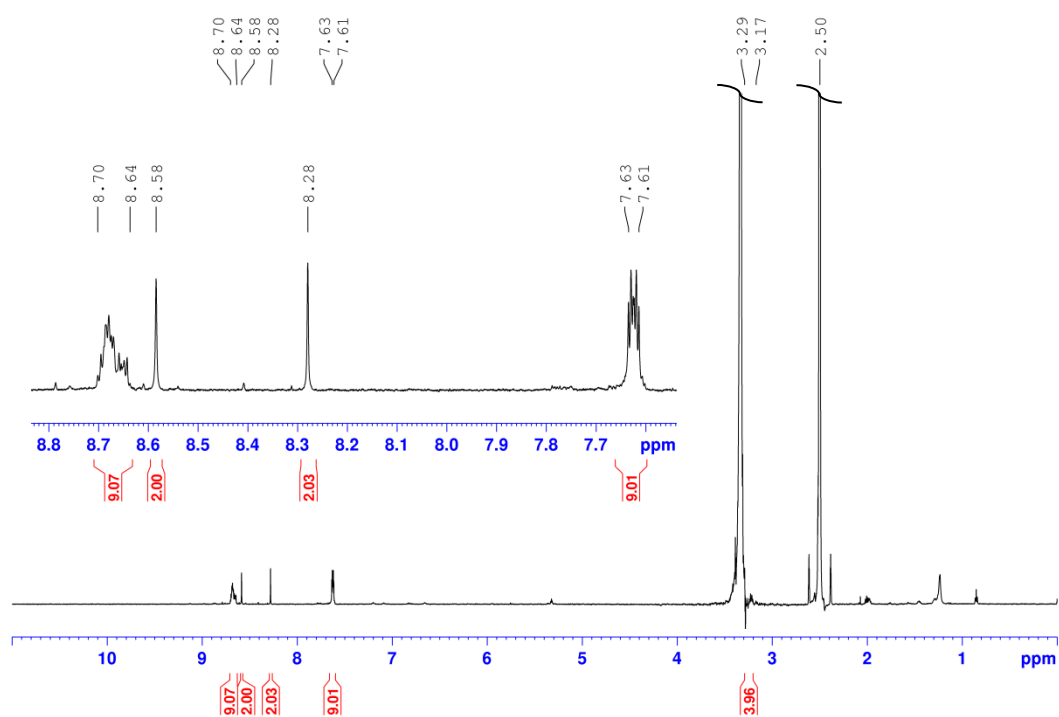
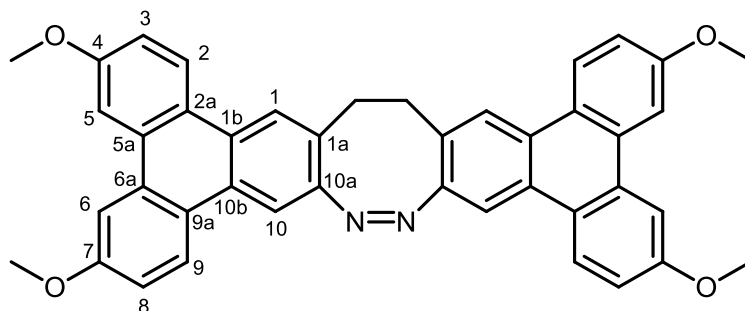


Abb. 11.74: ^1H -NMR Spektrum (600 MHz, DMSO-d_6 , 298 K) der Verbindung **102**.

Synthese von 4,7,16,19-Tetramethoxy-23,24-dihydroditriphenyleno[2,3-c:2',3'-g][1,2]diazocin (105)

2,3,8,9-Tetrabrom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**57**, 40.0 mg, 77.0 μmol), Bis-(tri-*tert*-butylphosphin)-palladium (4.00 mg, 7.70 μmol) und 2,8-Dimethoxy-5,5-Dimethyldibenzo[*b,d*]stannan (56.0 mg, 154 μmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre in 20 mL absolutem THF gelöst/suspendiert und unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Nach 22 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abgekühlt und für etwa 6 d bei Raumtemp. stehen gelassen. Der entstandene Feststoff wurde anschließend abfiltriert, mehrfach mit wenig Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff (**105**, 11 mg, 17.7 μmol , 23 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 8.59 (d, 3J = 9.30 Hz, 2H, *H*-9/*H*-2), 8.55 (d, 3J = 9.30 Hz, 2H, *H*-9/*H*-2), 8.42 (s, 2H, *H*-10), 8.11 (s, 2H, *H*-1), 8.03 (m_c, 4H, *H*-5+*H*-6), 7.25 (dd, 3J = 9.30 Hz, 4J = 2.30 Hz, 2H, *H*-3/*H*-8), 3.94 (s, 9H, -OCH₃) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnten keine weiteren NMR-spektroskopischen Ergebnisse erhalten werden. Das Signal für die C₂H₄-Protonen ist nicht erkennbar, da es vermutlich durch das Lösungsmittel- oder Wassersignal überdeckt wird.

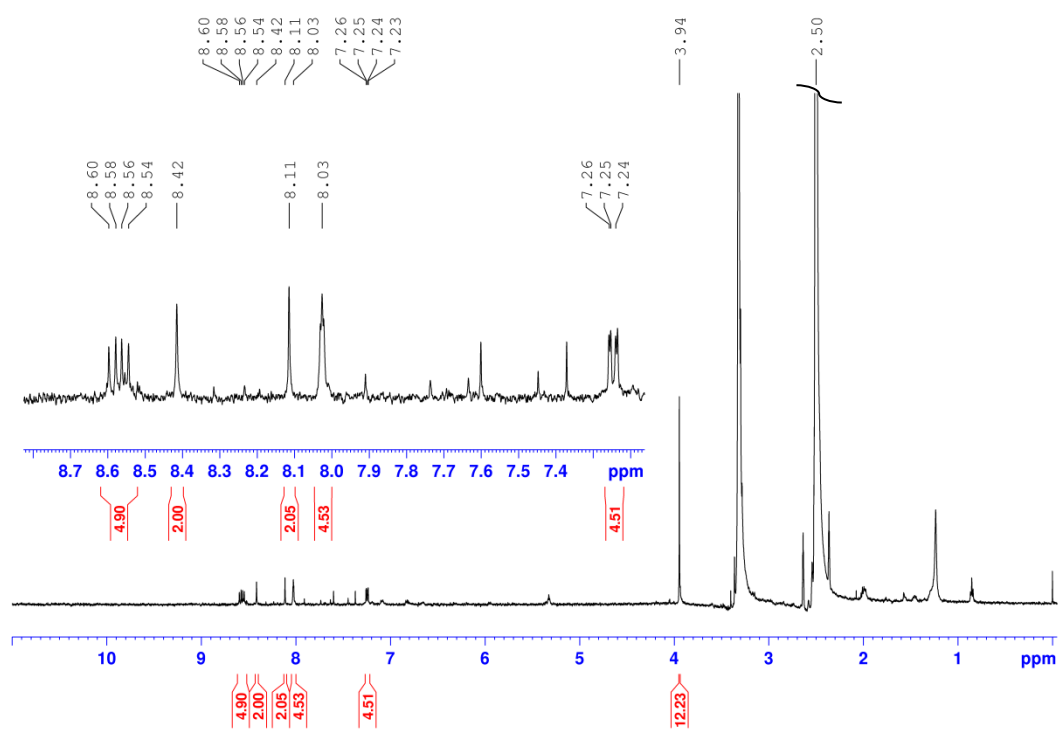
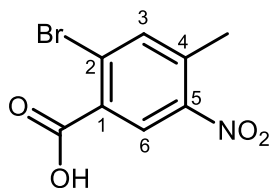


Abb. 11.75: ^1H -NMR Spektrum (600 MHz, DMSO-d_6 , 298 K) der Verbindung **105**.

Synthese von 2-Brom-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (131) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von N. PETERSEN)^[199]

2-Brom-4-methylbenzoesäure (**130**, 1.65 g, 7.69 mmol) wurde in absolutem Dichlormethan (9 mL) gelöst und innerhalb von 1 h zu eisgekühlter Salpetersäure (rauchend, 3.21 mL, 76.9 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h unter Eiskühlung gerührt, anschließend wurde deion. Wasser (30 mL) zugetropft und innerhalb von 15 min auf Raumtemp. erwärmt. Der gebildete Feststoff wurde anschließend unter vermindertem Druck abfiltriert, mit deion. Wasser (80 mL) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als beiger Feststoff (**131**, 1.6 g, 6.15 mmol) mit leichter Verunreinigung durch Eduktreste erhalten und ohne Aufreinigung im nächste Reaktionsschritt umgesetzt.

Smp.: 194 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 8.49 (s, 1H, *H*-6), 7.93 (d, ⁴*J* = 0.4 Hz, 1H, *H*-3), 2.65 (d, ⁴*J* = 0.4 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 165.23 (C-2), 149.00 (C-5), 139.50 (C-3), 139.12 (C-4), 131.73 (C-1), 128.27 (C-6), 126.96 (-COOH), 19.92 (-C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C-5 ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): *m/z* (%) = 248.94 (25) [M]⁺, 241.94 (100) [M-OH]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₈H₆⁷⁹Br₁N₁O₄) = ber.: 258.94802, gef.: 258.94788, Diff.: 0.56 ppm.

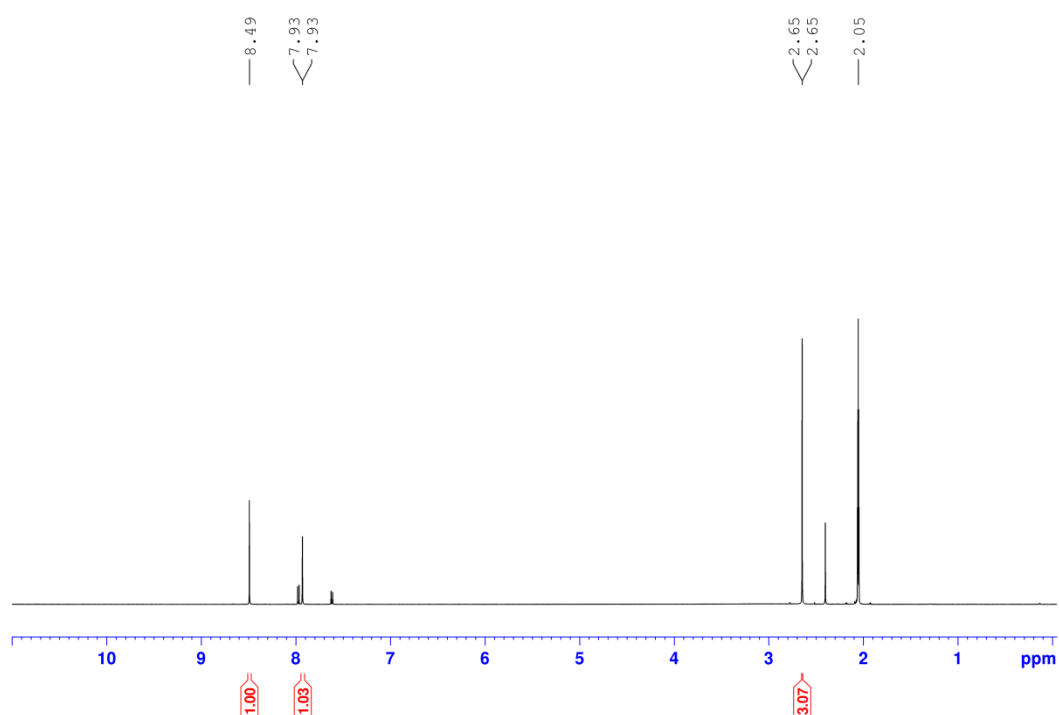


Abb. 11.76: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **131**.

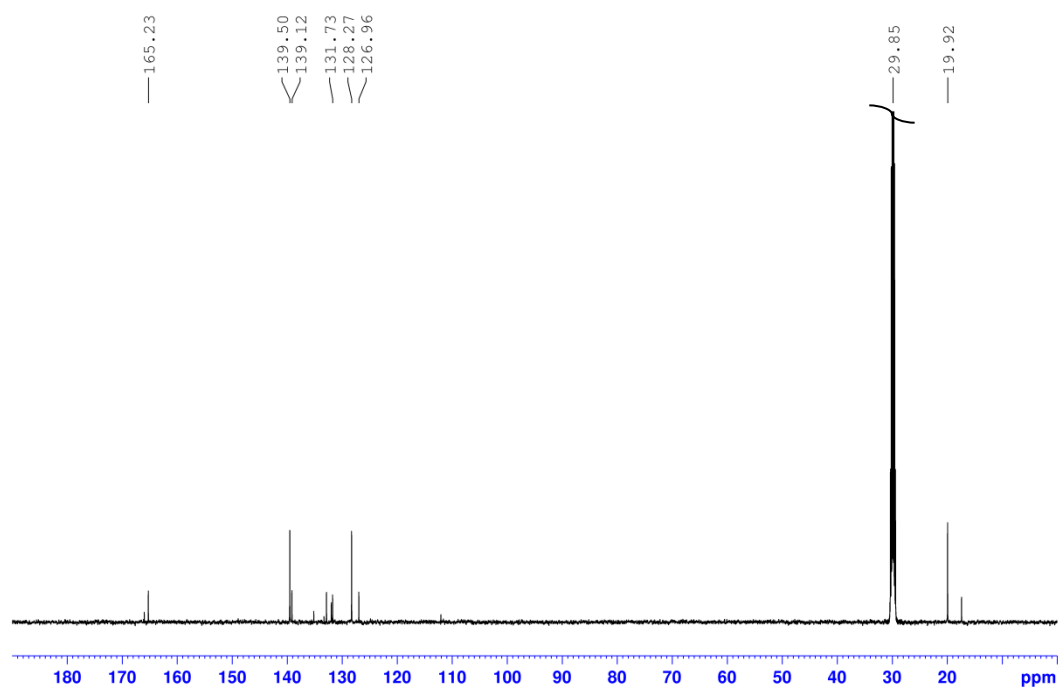
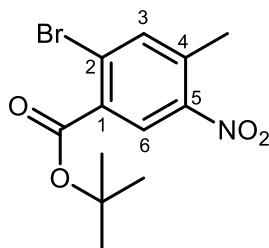


Abb. 11.77: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **131**.

Synthese von *tert*-Butyl-2-brom-4-methyl-5-nitrobenzoat (**132**)

2-Brom-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (**131**, 1.58 g, 6.08 mmol) wurde in Dichlormethan mit 8 % gelöstem Isobuten (45 mL) gelöst und für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (30 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 6 % → 25 %) gereinigt. Es wurde ein schwach gelblicher Feststoff (**132**, 1.10 g, 3.47 μ mol, 57 %) erhalten.

Smp.: 98 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K): δ = 8.31 (s, 1H, *H*-6), 7.89 (d, 4J = 0.4 Hz, 1H, *H*-3), 2.62 (d, 4J = 0.4 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.62 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

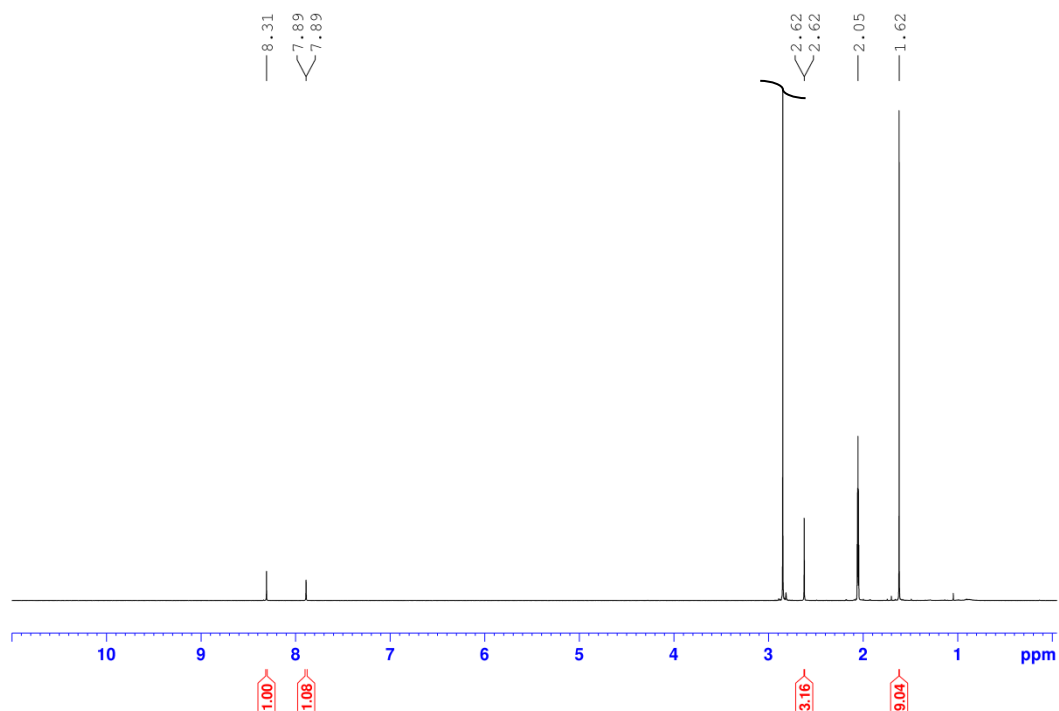
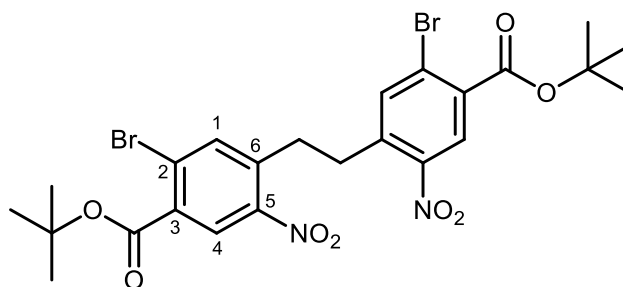


Abb. 11.78: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **132**.

Synthese von Di-*tert*-butyl-4,4'-(ethan-1,2-diyl)bis(2-brom-5-nitrobenzoat) (133)
 (hergestellt in einer betreuten Arbeit von N. PETERSEN)^[199]



tert-Butyl-2-brom-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (**132**, 1.20 g, 3.80 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 40 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf -10 °C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat (554 mg, 4.93 mmol) unter Rühren zugegeben. Nach 30 s wurde Brom (134 µL, 3.80 mmol) zugetropft und anschließend für weitere 10 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 g Eiswasser gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert, nachdem sämtliches Eis geschmolzen war. Nach mehrfachem Waschen mit deion. Wasser (50 mL) und Trocknen im Luftstrom, wurde das Produkt (**133**, 1.07 g, 1.70 mmol) als hellbrauner Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

Smp.: 165 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): δ = 8.32 (s, 2H, *H*-4), 7.94 (s, 2H, *H*-1), 3.38 (s, 4H, -C₂H₄-), 1.63 (s, 18H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): δ = 164.12 (C-2), 149.02 (C-5), 140.08 (C-6), 138.68 (C-1), 134.73 (C-3), 127.71 (C-4), 126.17 (-COO-), 84.19 (-C(CH₃)₃), 33.53 (-C₂H₄-), 28.16 (-C(CH₃)₃) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3091 (w), 1524 (s), 1474 (m), 1337 (s), 1172 (w), 1135 (m), 1072 (m), 876 (s), 840 (s), 798 (s), 763 (m), 705 (w), 631 (w), 534 (s) cm⁻¹.

MS (ESI, neg. mode): *m/z* (%) = 628.03 (3) [M]⁺. 500.90 (100) [M-2*tert*-Butyl, -OH].

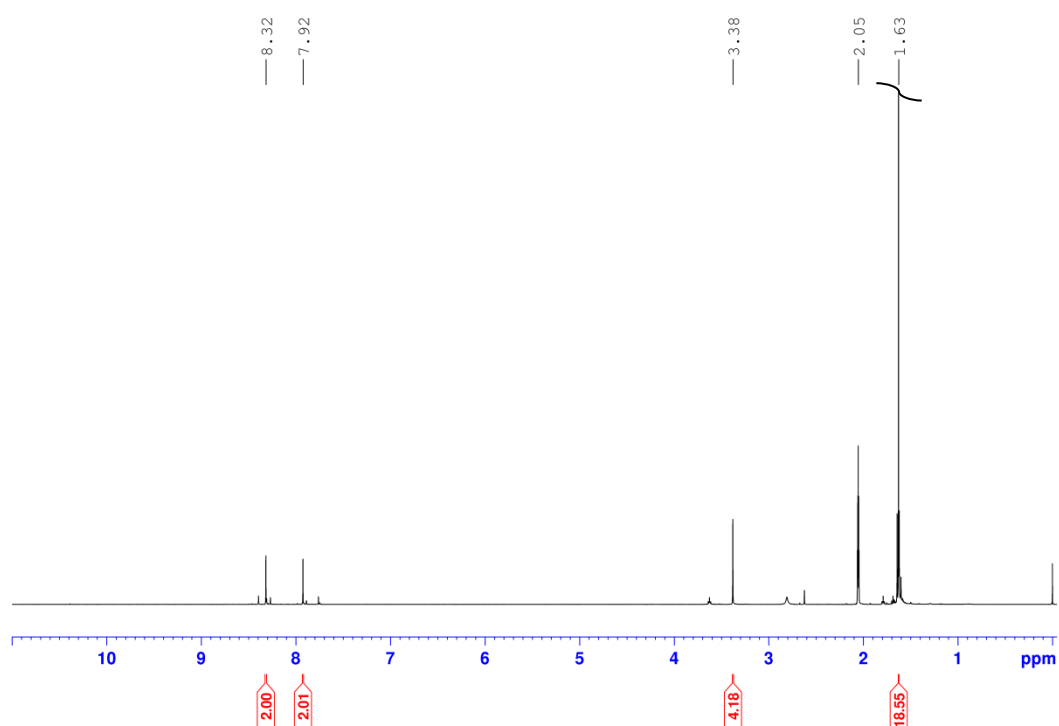


Abb. 11.79: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **133**.

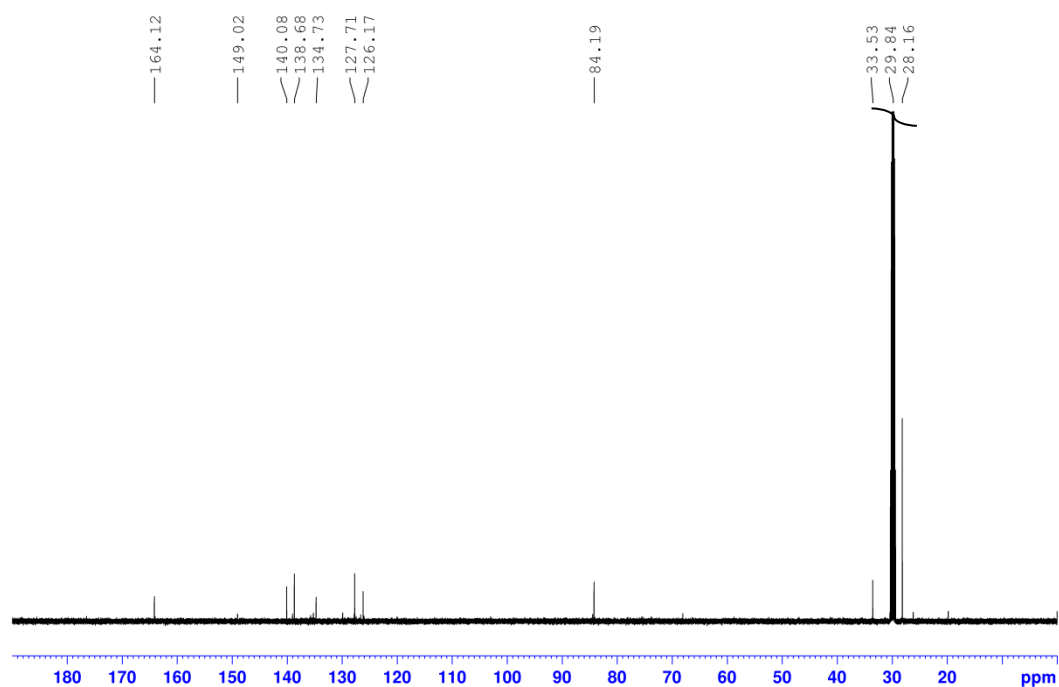
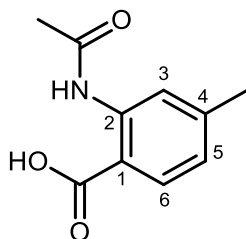


Abb. 11.80: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **133**.

Synthese von 2-Acetamid-4-methylbenzoesäure (125) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von N. PETERSEN)^[199]



2-Amin-4-methyl-Benzoesäure (**124**, 2.00 g, 13.2 mmol) wurde in 60 mL Essigsäure (60 %) gelöst und unter Rühren wurde Essigsäureanhydrid (1.5 mL, 15.9 mmol) hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 1 h auf 80 °C erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. für weitere 14 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und Flash-Säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % → 60 %) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (**125**, 2.27 g, 11.7 mmol, 89 %) erhalten.

Smp.: 181 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 11.19 (s, 1H, -NH-), 8.58 (s, 1H, H-3), 7.98 (d, ³J = 8.08 Hz, 1H, H-6), 6.96 (d, ³J = 8.08 Hz, 1H, H-5), 2.38 (s, 3H, -CH₃), 2.15 (s, 3H, -C(O)CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 170.40 (C-2), 169.11 (-C(O)CH₃), 146.32 (C-4), 143.19 (-C(O)OH), 132.14 (C-6), 123.83 (C-5), 120.81 (C-3), 113.00 (C-1), 25.34 (-C(O)CH₃), 22.08 (-CH₃) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2972 (w), 1676 (m), 1611 (m), 1588 (w), 1521 (s), 1450 (m), 1367 (s), 1290 (s), 1250 (m), 1210 (s), 1140 (s), 1095 (m), 1040 (w), 900 (m), 839 (s), 781 (s), 749 (m), 604 (m), 516 (m), 492 (w), 445 (m) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): m/z (%) = 193.07 (30) [M]⁺, 151.06 (40) [M-C(O)CH₃]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): m/z (C₁₀H₁₁NO₃) = ber.: 193.07389, gef.: 193.07377, Diff.: 0.65 ppm.

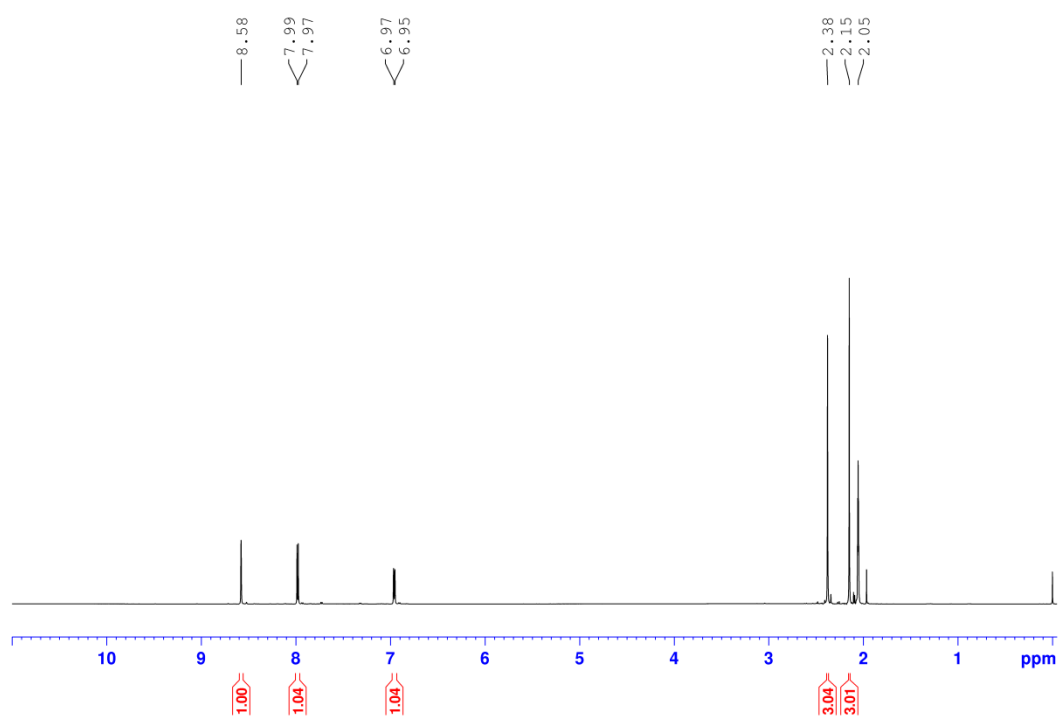


Abb. 11.81: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **125**.

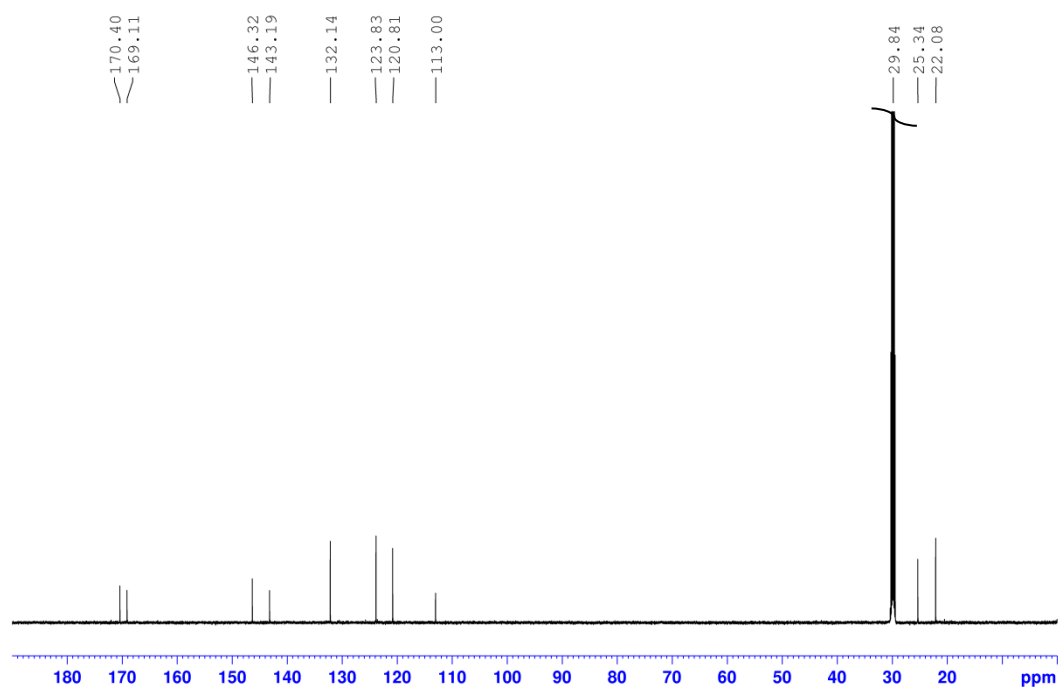
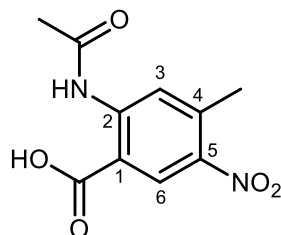


Abb. 11.82: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **125**.

Synthese von 2-Acetamid-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (**123**) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von N. PETERSEN)^[199]



2-Acetamid-4-methylbenzoesäure (**125**, 2.27 g, 11.7 mmol) wurden in 100 ml absolutem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Salpetersäure (rauchend, 4.90 mL, 117 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 10 min. bei 0 °C und daraufhin für 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 80 mL deion. Wasser und 100 mL Ethylacetat, wurden die Phasen separiert, die wässr. Phase dreimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % → 60 %) gereinigt. Es wurde ein schwach gelber Feststoff (**123**, 870 mg, 3.65 mmol, 31 %) erhalten.

Smp.: 159 °C.

R_f: 0.09 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 11.34 (s, 1H, -NH-), 8.80 (s, 1H, H-3), 8.76 (s, 1H, H-6), 2.67 (s, 3H, -CH₃), 2.24 (s, 3H, -C(O)CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 169.89 (-C(O)CH₃), 168.78 (-C(O)OH), 146.26 (C-2), 143.36 (C-5), 141.86 (C-4), 129.31 (C-6), 123.47 (C-3), 113.01 (C-1), 25.43 (-C(O)CH₃), 21.64 (-CH₃) ppm.

Anmerkung: Das Signal für -C(O)CH₃ ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 1588 (w), 1538 (m), 1505 (s), 1436 (m), 1377 (w), 1323 (s), 1258 (m), 1198 (m), 1084 (w), 1026 (w), 876 (s), 816 (m), 752 (m), 697 (m), 622 (w), 519 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. mode, 70 eV): m/z (%) = 388.84 (90) [M]⁺⁺, 371.84 (100) [M-CH₃]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): m/z (C₇H₁₀N₂O₅) = ber.: 388.84096, gef.: 388.84087, Diff.: 0.25 ppm.

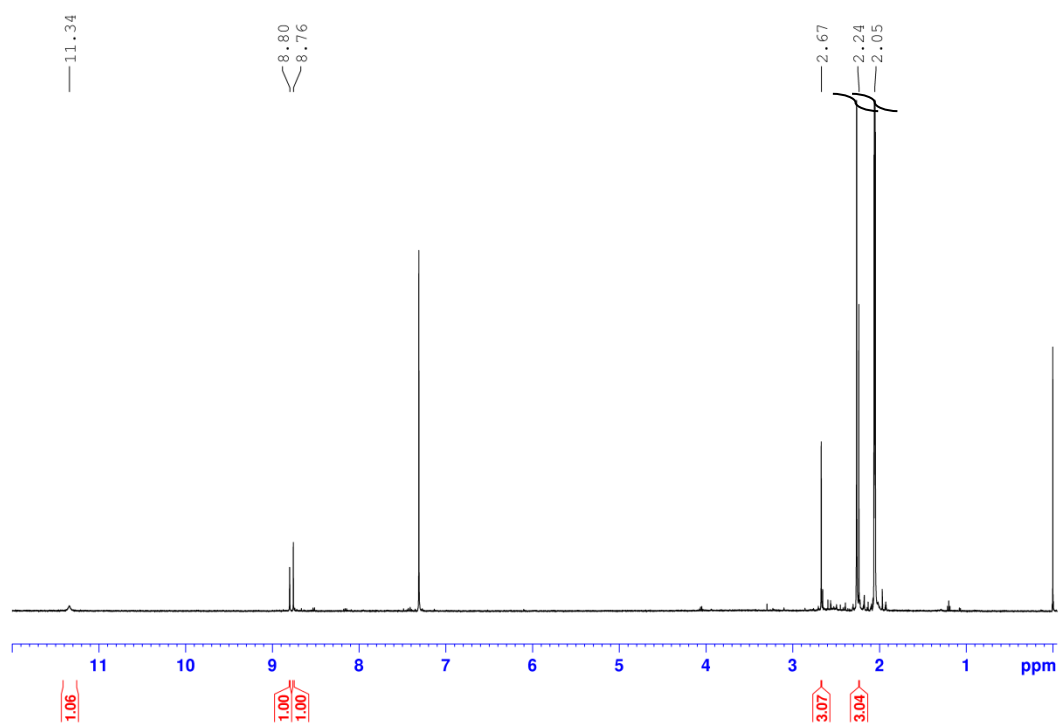


Abb. 11.83: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **123**.

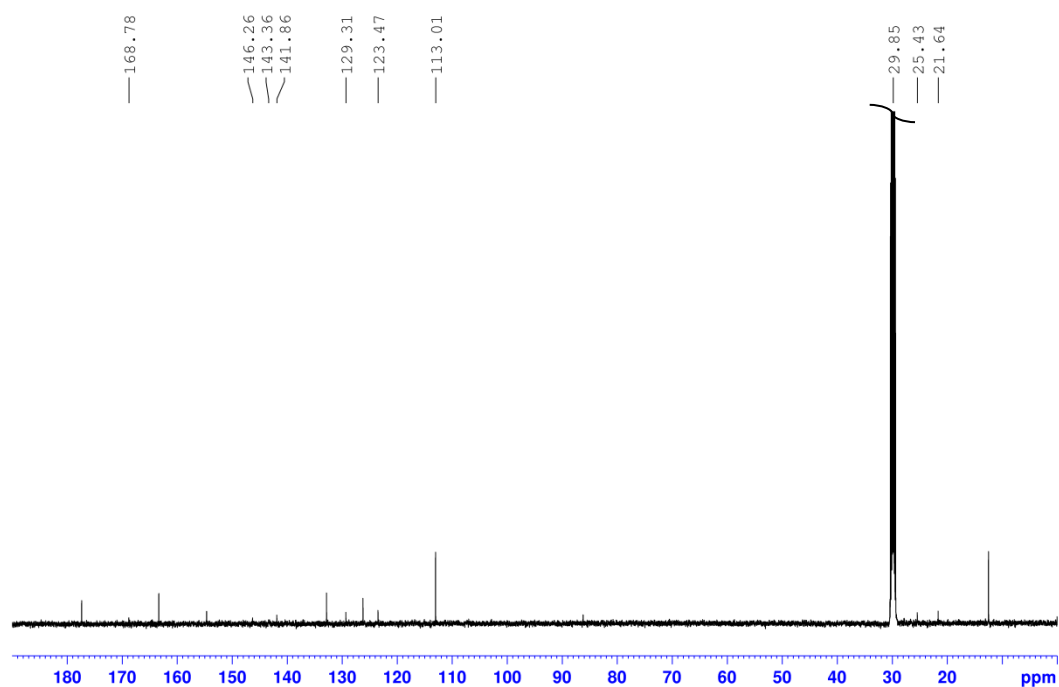
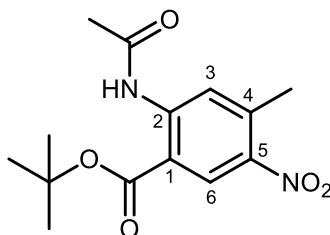


Abb. 11.84: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, Aceton- d_6 , 298 K) der Verbindung **123**.

Synthese von *tert*-Butyl-2-Acetamid-4-methyl-5-nitrobenzoessäure (127) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von N. PETERSEN)^[199]



2-Acetamid-4-methyl-5-nitrobenzoessäure (**123**, 300 mg, 1.26 mmol) wurde in Dichlormethan mit 8 % gelöstem Isobuten (10 mL) gelöst, 5 μ L konz. Schwefelsäure hinzugegeben und für 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (30 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 5 % \rightarrow 25 %) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff (**127**, 36 mg, 122 μ mol, 10 %) erhalten.

Smp.: 76 °C.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 11.21 (s, 1H, -NH-), 8.76 (s, 1H, *H*-3), 8.64 (s, 1H, *H*-6), 2.64 (s, 3H, -CH₃), 2.25 (s, 3H, -C(O)CH₃), 1.66 (s, 9H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K): δ = 169.85 (-C(O)CH₃), 166.76 (C-2), 145.81 (C-4), 143.48 (C-5), 141.20 (C-4), 129.00 (C-6), 123.56 (C-3), 115.51 (C-1), 84.63 (-C(CH₃)₃), 28.20 (-C(CH₃)₃), 25.46 (-C(O)CH₃), 21.47 (-CH₃) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3236 (w), 2987 (w), 2249 (W), 1708 (m), 1680 (m), 1621 (w), 1572 (m), 1538 (m), 1500 (m), 1447 (m), 1323 (s), 1282 (s), 1250 (s), 1232 (s), 1154 (s), 1120 (s), 1049 (m), 928 (w), 880 (w), 838 (m), 793 (m), 757 (m), 676 (m), 576 (w), 497 (m), 446 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 294.13 (10) [M]⁺, 238.07 (40) [M-C(CH₃)₃]⁺, 196.06 (100) [M-C(CH₃)₃-C(O)CH₃]⁺, 179.05 (40) [M-C(CH₃)₃-C(O)CH₃-OH]⁺.

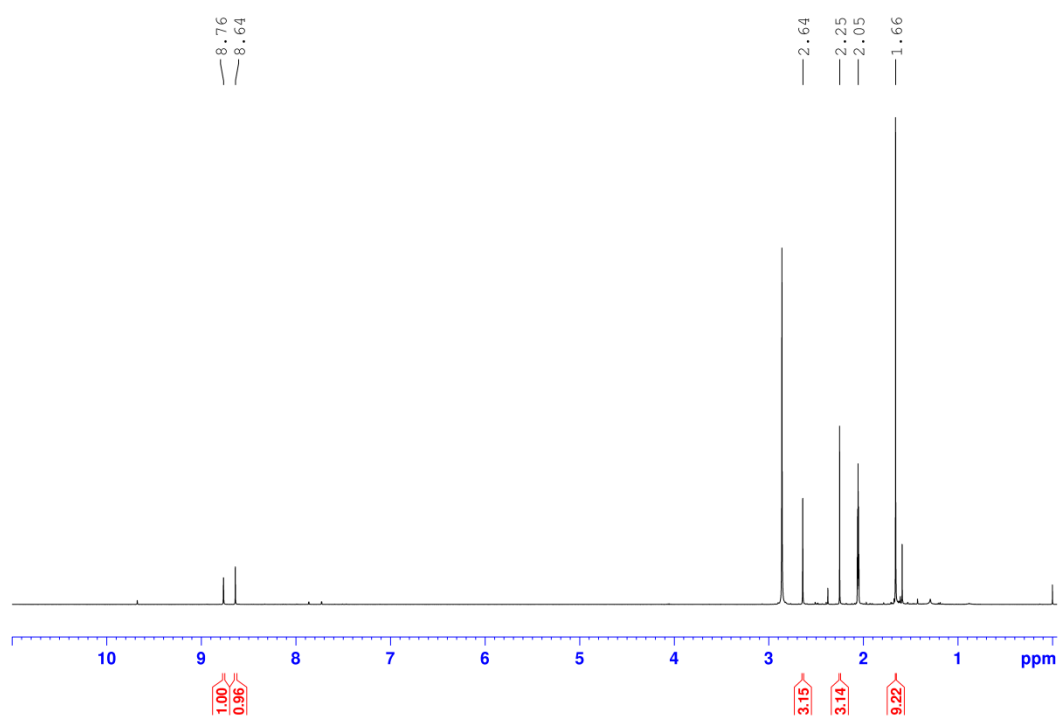


Abb. 11.85: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **127**.

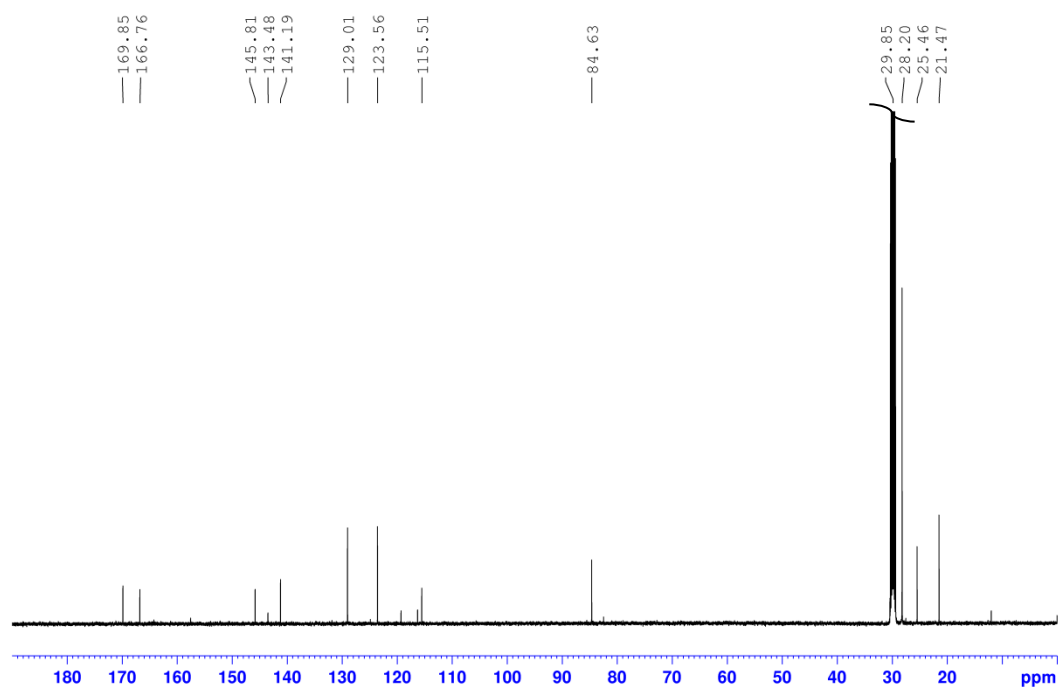
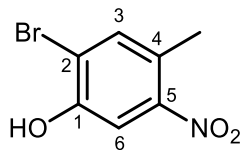


Abb. 11.86: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, Aceton-d₆, 298 K) der Verbindung **127**.

Synthese von 2-Brom-4-methyl-5-nitrophenol (139) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von J. RÖMER)^[204]


4-Methyl-3-nitrophenol (**138**, 1.50 g, 9.80 mmol) wurde in 30 mL Chloroform gelöst und unter Rühren tropfenweise mit Brom (0.50 mL, 9.7 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend dreimal mit jeweils 20 mL ges. wässr. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Die wässr. Phase wurde zweimal mit jeweils 10 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 10 % → 40 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**139**, 1.10 g, 4.75 mmol, 49 %) erhalten.

Smp.: 85 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.66 (s, 1H, *H*-6), 7.48 (s, 1H, *H*-3), 2.52 (s, 3H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 150.96 (C-2), 148.83 (C-5), 135.46 (C-3), 126.74 (C-4), 115.52 (C-1), 112.14 (C-6), 19.59 (-CH₃) ppm.

Anmerkung: Das Signal für C-5 ist im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Der Shift wurde daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3498 (w), 2891 (w), 2744 (w), 2636 (w), 1620 (w), 1572 (w), 1520 (m), 1487 (m), 1454 (s), 1409 (s), 1384 (m), 1329 (s), 1290 (s), 1261 (m), 1190 (s), 978 (m), 881 (s), 864 (m), 828 (m), 790 (s), 756 (s), 685 (w), 617 (w), 582 (w), 523 (m), 491 (m), 466 (s), 440 (s), 430 (s), 415 (s), 401 (s) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 230.95 (40) [M]⁺, 213.95 (100) [M-OH]⁺, 135.03 (90) [M-OH-Br]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): *m/z* (C₇H₆⁷⁹BrN₁O₃) = ber.: 230.95311, gef.: 230.95319, Diff.: 0.38 ppm.

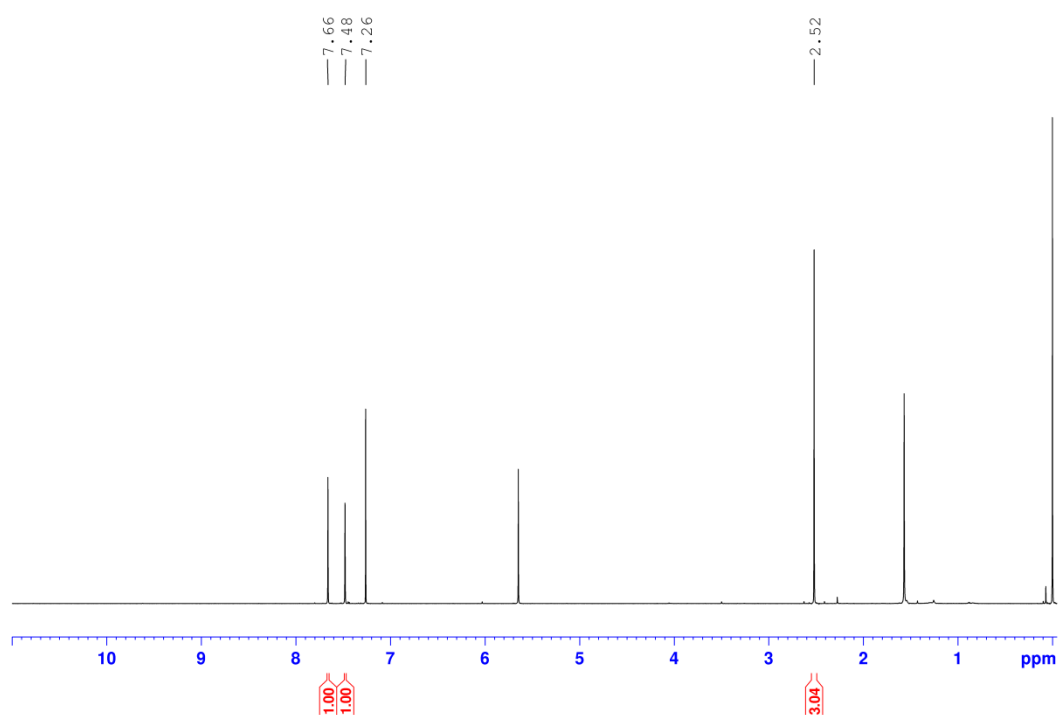


Abb. 11.87: ¹H-NMR Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **139**.

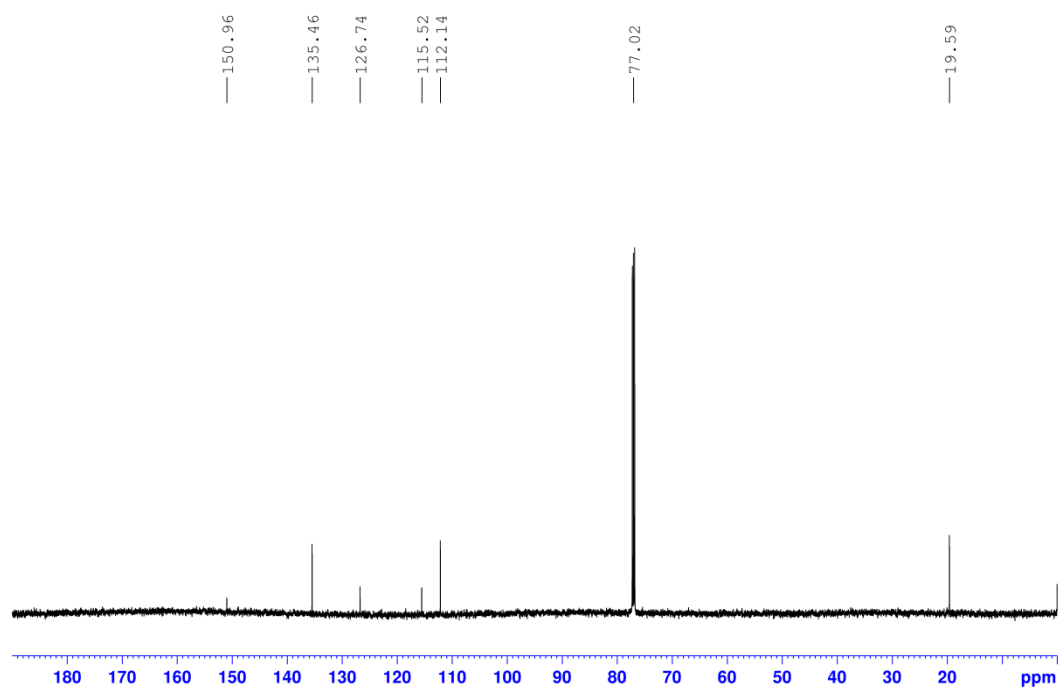
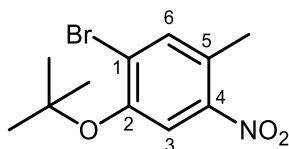


Abb. 11.88: ¹³C-NMR Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **139**.

Synthese von 1-Brom-2-(*tert*-butoxy)-5-methyl-4-nitrobenzol (137**) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von J. RÖMER)^[204]**



2-Brom-4-methyl-5-nitrophenol (**139**, 2.15 g, 9.22 mmol) wurde in Dichlormethan mit 8 % gelöstem Isobuten (20 mL) gelöst, 5 μ L konz. Schwefelsäure hinzugegeben und für 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von ges. wässr. Natriumhydrogencarbonatlösung (30 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase dreimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 2 % \rightarrow 15 %) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl (**137**, 840 mg, 2.90 mmol, 32 %) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.75 (s, 1H, *H*-3), 7.56 (s, 1H, *H*-6), 2.54 (s, 3H, -CH₃), 1.47 (s, 9H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 151.54 (C-1), 148.05 (C-4), 136.72 (C-6), 129.10 (C-5), 124.83 (C-2), 118.72 (C-3), 82.80 (-C(CH₃)₃), 28.90 (-C(CH₃)₃), 19.89 (-CH₃) ppm.

Anmerkung: Die Signale für C-1 und C-4 sind im ¹³C-Spektrum nicht erkennbar. Die Shifts wurden daher aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum übernommen.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2979 (w), 2929 (w), 2854 (w), 1552 (w), 1518 (s), 1475 (s), 1392 (w), 1367 (s), 1341 (s), 1274 (w), 1191 (w), 1156 (s), 1034 (w), 1016 (w), 900 (s), 857 (s), 825 (w), 799 (m), 763 (w), 705 (w), 673 (w), 612 (w), 532 (s), 503 (w), 445 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): *m/z* (%) = 287.01 (5) [M]⁺, 230.95 (45) [M-C(CH₃)₃]⁺, 213.95 (100) [M-C(CH₃)₃-OH]⁺.

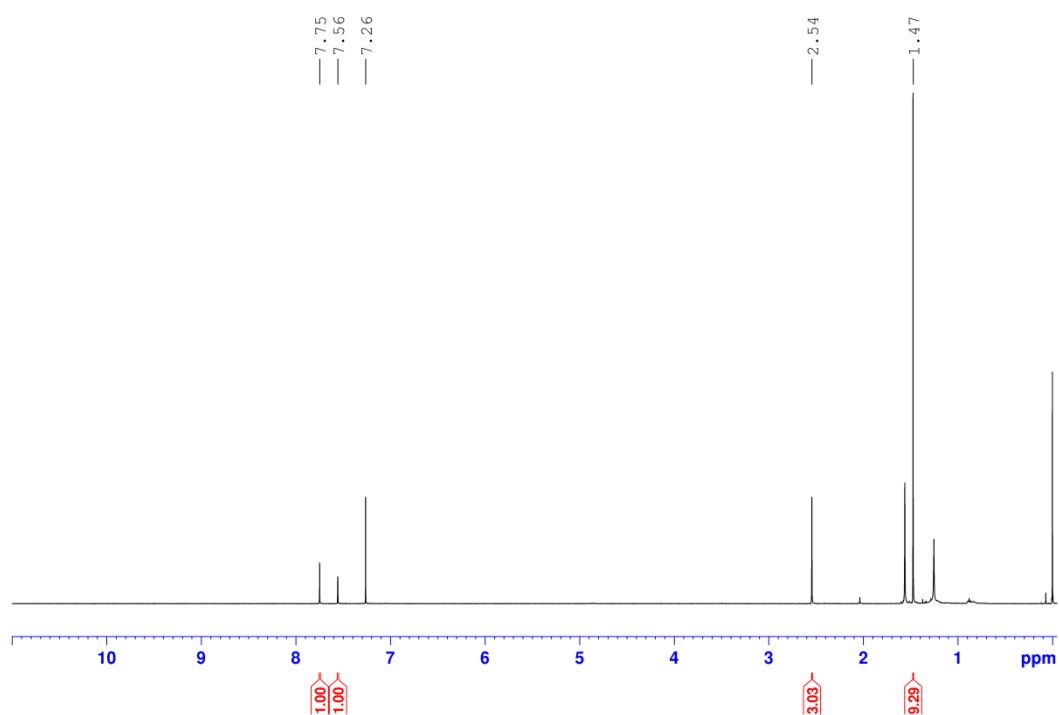


Abb. 11.89: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **137**.

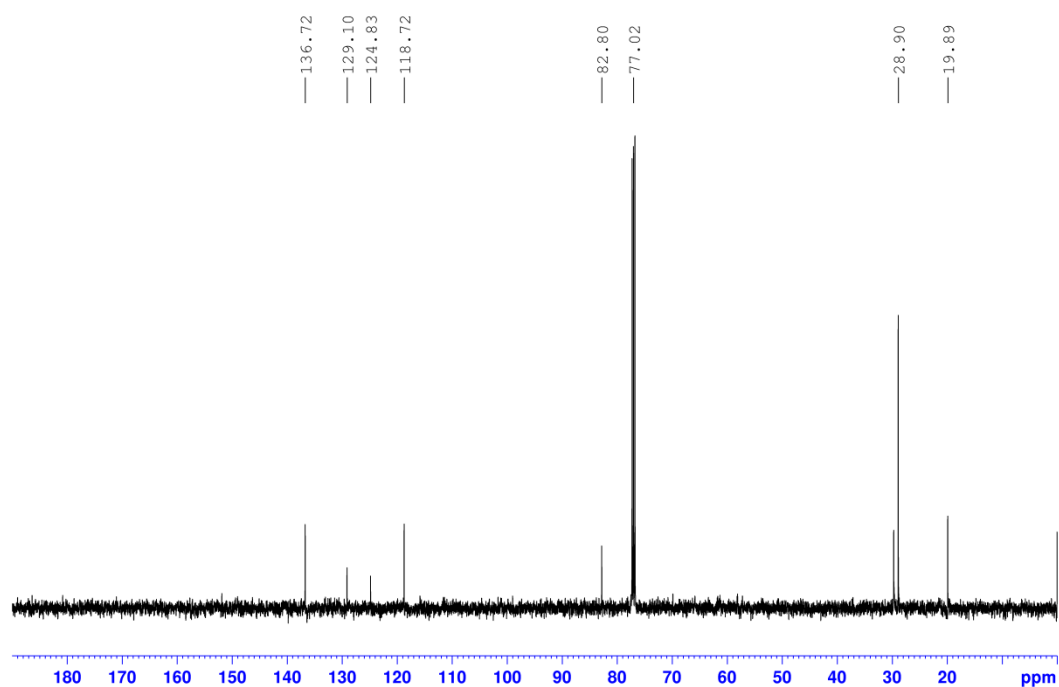
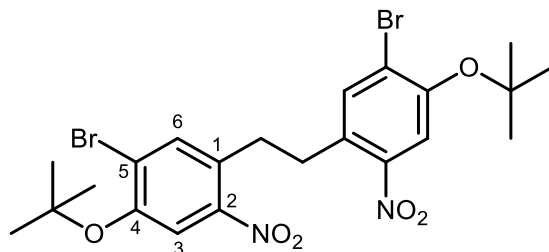


Abb. 11.90: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **137**.

Synthese von 1,2-Bis(5-brom-4-(*tert*-butoxy)-2-nitrophenyl)ethan (141**) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von J. RÖMER)^[204]**



1-Brom-2-(*tert*-butoxy)-5-methyl-4-nitrobenzol (**137**, 885 mg, 3.06 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 60 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde anschließend auf -10 °C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat (448 mg, 3.90 mmol) unter Rühren zugegeben. Nach 30 s wurde Brom (750 µL, 3.80 mmol) zugetropft und anschließend für weitere 10 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 g Eiswasser gegeben und der gebildete Niederschlag abfiltriert, nachdem sämtliches Eis geschmolzen war. Nach mehrfachem Waschen mit deion. Wasser (60 mL) und Trocknen im Luftstrom, wurde das Produkt (**141**, 748 mg, 1.30 mmol) als hellbrauner Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

Smp.: 161 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.72 (s, 2H, *H*-3), 7.54 (s, 2H, *H*-6), 3.18 (s, 4H, -C₂H₄-), 1.49 (s, 18H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 152.49 (C-4), 147.67 (C-2), 136.45 (C-6), 131.00 (C-1), 125.03 (C-5), 118.66 (C-3), 83.07 (-C(CH₃)₃), 33.65 (-C₂H₄-), 28.92 (-C(CH₃)₃) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2979 (w), 1548 (w), 1510 (s), 1468 (s), 1390 (w), 1367 (m), 1336 (m), 1295 (m), 1258 (m), 1189 (m), 1157 (s), 1089 (w), 1033 (w), 984 (m), 897 (s), 857 (s), 826 (w), 800 (m), 764 (m), 750 (m), 716 (w), 633 (m), 546 (w), 505 (m), 466 (w), 427 (w), 405 (w) cm⁻¹.

Anmerkung: Es konnten keine massenspektrometrischen Ergebnisse erhalten werden.

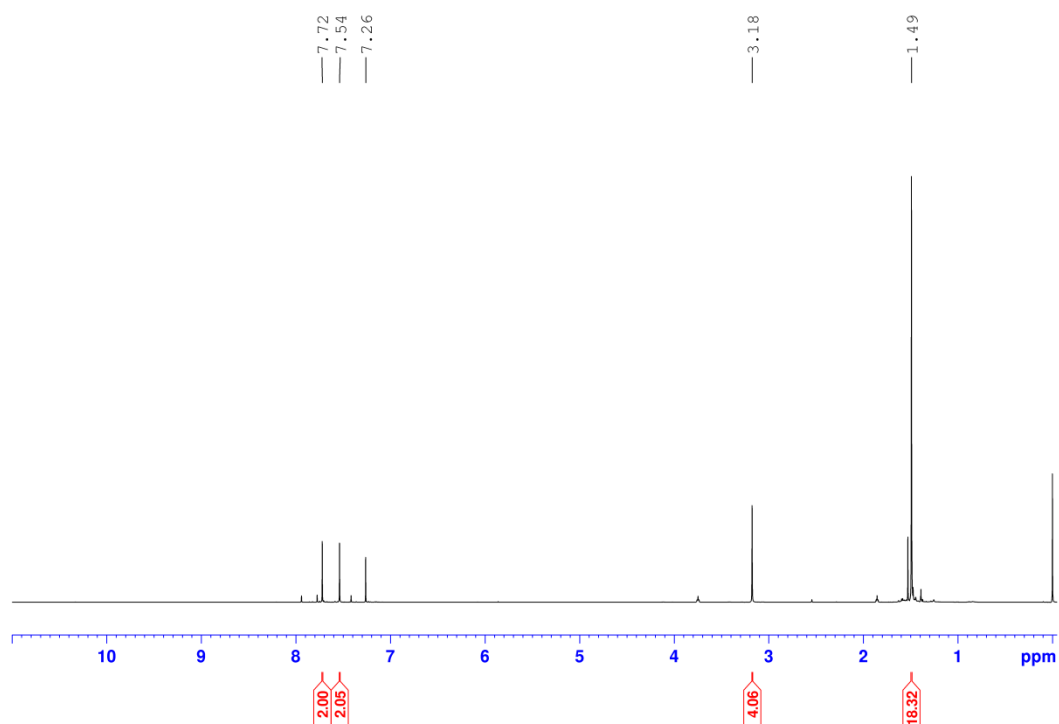


Abb. 11.91: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **141**.

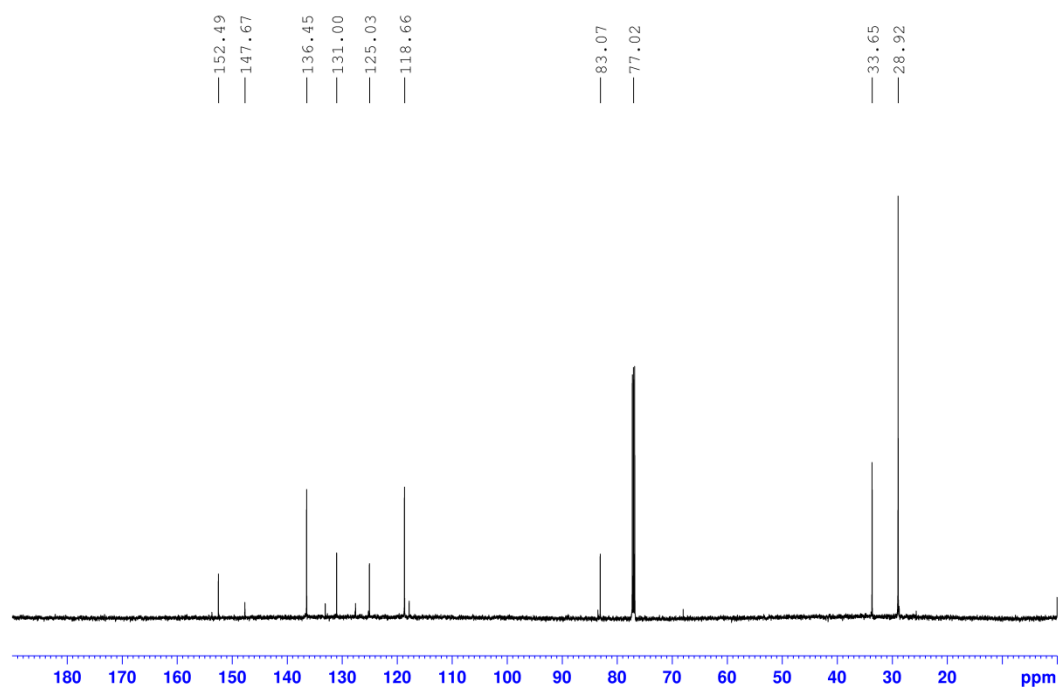
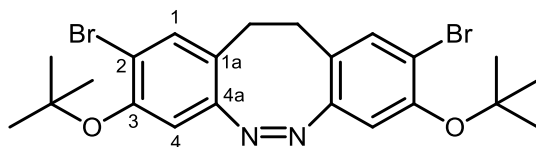


Abb. 11.92: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **141**.

Synthese von 2,9-Dibrom-3,8-di-*tert*-butoxy-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (140) (hergestellt in einer betreuten Arbeit von J. RÖMER)^[204]



1,2-Bis(5-brom-4-(*tert*-butoxy)-2-nitrophenyl)ethan (**141**, 300 mg, 522 μmol), Zinkpulver (550 mg, 8.42 mmol) und Bariumhydroxid-Octahydrat (492 mg, 1.56 mmol) wurden in 50 mL Ethanol und 20 mL deion. Wasser suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren für 5 h zum Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemp. über Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrates i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL methanolischer NaOH-Lösung (0.1M) aufgenommen und mit Kupfer(I)-chlorid (2.80 mg, 2.80 μmol) versetzt. Unter Rühren wurde anschließend für 15 h Druckluft durch die Reaktionslösung geleitet. Anschließend wurde erneut Kupfer(I)-chlorid (2.80 mg, 2.80 μmol) hinzugegeben und für weitere 15 h Druckluft durch die Reaktionslösung geleitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 1 N HCl-Lösung neutralisiert und dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 2 % \rightarrow 25 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**140**, 50 mg, 98.0 μmol , 19 %) erhalten.

Smp.: Zersetzung bei 167 °C.

R_f: 0.82 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.20 (s, 2H, *H*-1), 6.59 (s, 2H, *H*-4), 2.86-2.67 (m, 4H, -C₂H₄-), 1.34 (s, 18H, -C(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 154.46 (C-4a), 151.78 (C-2), 134.00 (C-1), 123.93 (C-1a), 117.08 (C-3), 113.58 (C-4), 81.75 (-C(CH₃)₃), 30.70 (-C₂H₄-), 28.84 (-C(CH₃)₃) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2977 (w), 2966 (w), 1511 (m), 1470 (s), 1364 (m), 1336 (m), 1294 (w), 1258 (m), 1156 (s), 1033 (w), 984 (m), 930 (w), 898 (m), 859 (s), 799 (m), 763 (w), 634 (w), 575 (w), 545 (w), 530 (w), 488 (w), 423 (m) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): m/z (%) = 508.04 (1) [M]⁺, 395.91 (20) [M-2C(CH₃)₃]⁺, 210.07 (100) [M-2OC(CH₃)₃-2Br+2H]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): m/z (C₂₂H₂₆⁷⁹Br₂N₂O₂) = ber.: 508.03610, gefunden.: 508.03620, Diff.: 0.19 ppm.

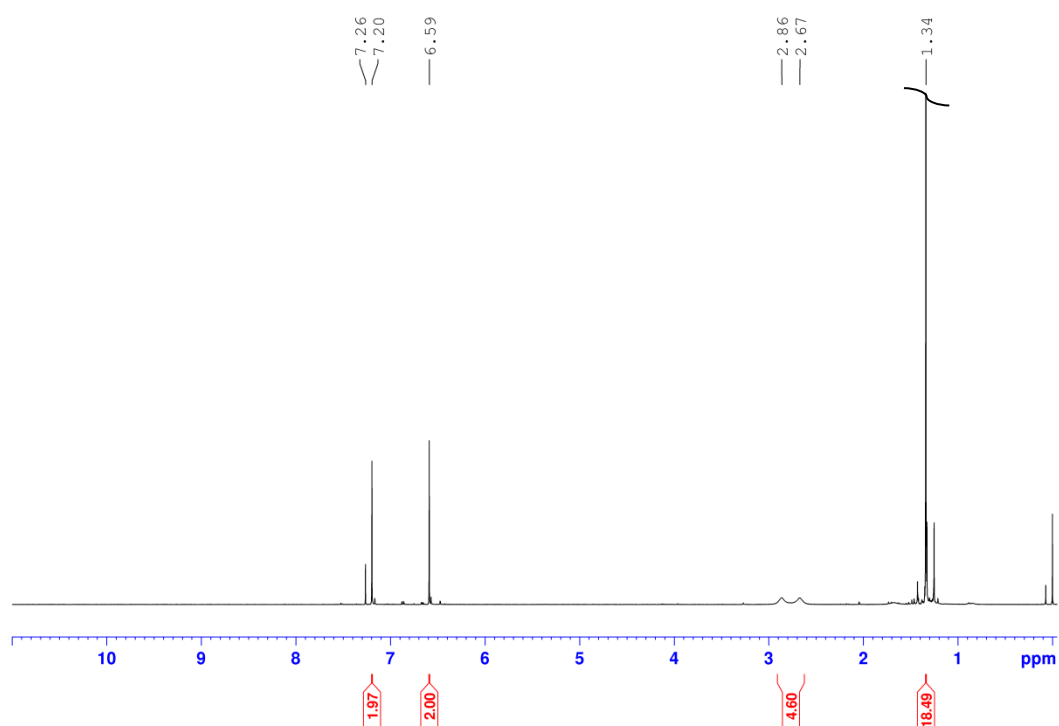


Abb. 11.93: ^1H -NMR Spektrum (600 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **140**.

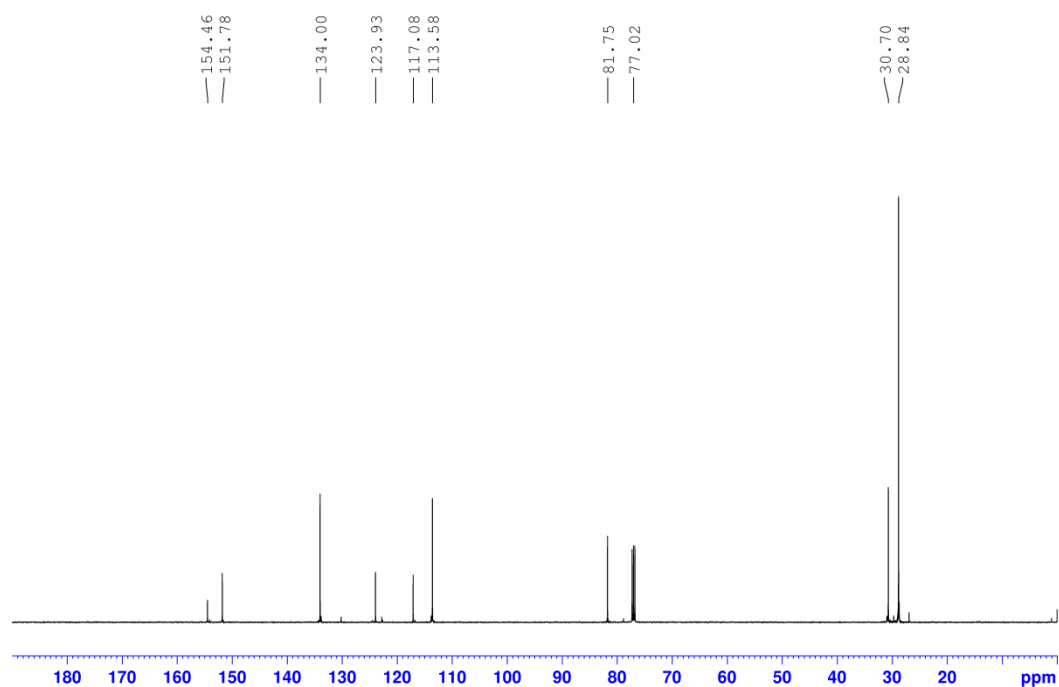
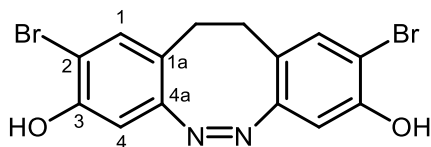


Abb. 11.94: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **140**.

Synthese von 2,9-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diol (135)
 (hergestellt in einer betreuten Arbeit von J. RÖMER)^[204]



4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-brom-5-nitrophenol) (**140**, 145 mg, 290 μmol) wurde in 10 mL absolutem Dichlormethan gelöst und unter Rühren Trifluoressigsäure (4.97 mL, 64.6 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 30 mL ges. wässr. NaCl-Lösung wurde die Reaktionslösung durch Zugabe von verd. HCl-Lösung angesäuert (pH = 5) und anschließend wurden die Phasen separiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EE, EE: 2 % \rightarrow 15 %) gereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff (**135**, 20.0 mg, 50.0 μmol , 17 %) erhalten.

R_f: 0.38 (Cyclohexan/EE, 3:1).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.09 (s, 2H, *H*-1), 6.51 (s, 2H, *H*-4), 2.90-2.61 (m, 4H, -C₂H₄-) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 155.67 (C-4a), 150.95 (C-3), 132.64 (C-1), 121.75 (C-2), 108.45 (C-1a), 106.45 (C-4), 30.55 (-C₂H₄-) ppm.

Anmerkung: Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung sind in den NMR-spektroskopischen Analysen Verunreinigungen erkennbar.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3372 (w), 1751 (w), 1599 (w), 1524 (m), 1481 (s), 1404 (w), 1344 (w), 1265 (s), 1194 (s), 1109 (w), 987 (w), 907 (w), 882 (w), 832 (w), 822 (w), 738 (w), 560 (w), 492 (w), 475 (w), 422 (w) cm⁻¹.

MS (EI, pos. Mode, 70 eV): m/z (%) = 395.91 (5) [M]⁺, 210.07 (100) [M-2OH-2Br+2H]⁺.

MS (EI, HR, pos. mode, 70 eV): m/z (C₁₄H₁₀⁷⁹Br₂N₂O₂) = ber.: 395.91090, gef.: 395.91049, Diff.: 1.04 ppm.

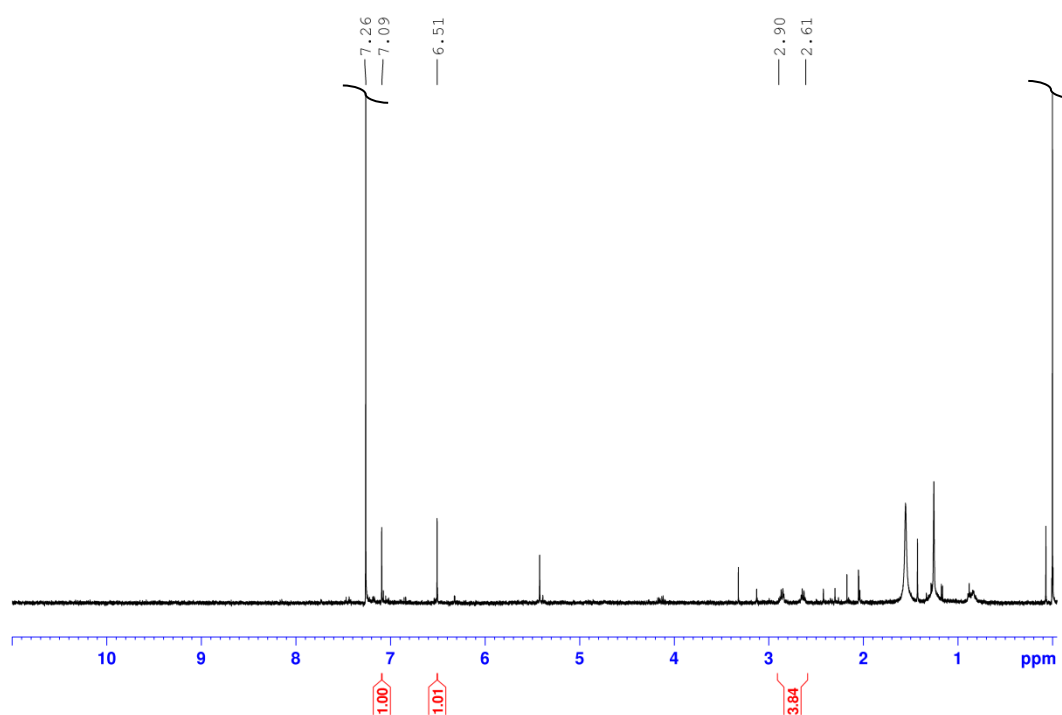


Abb. 11.95: ^1H -NMR Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **135**.

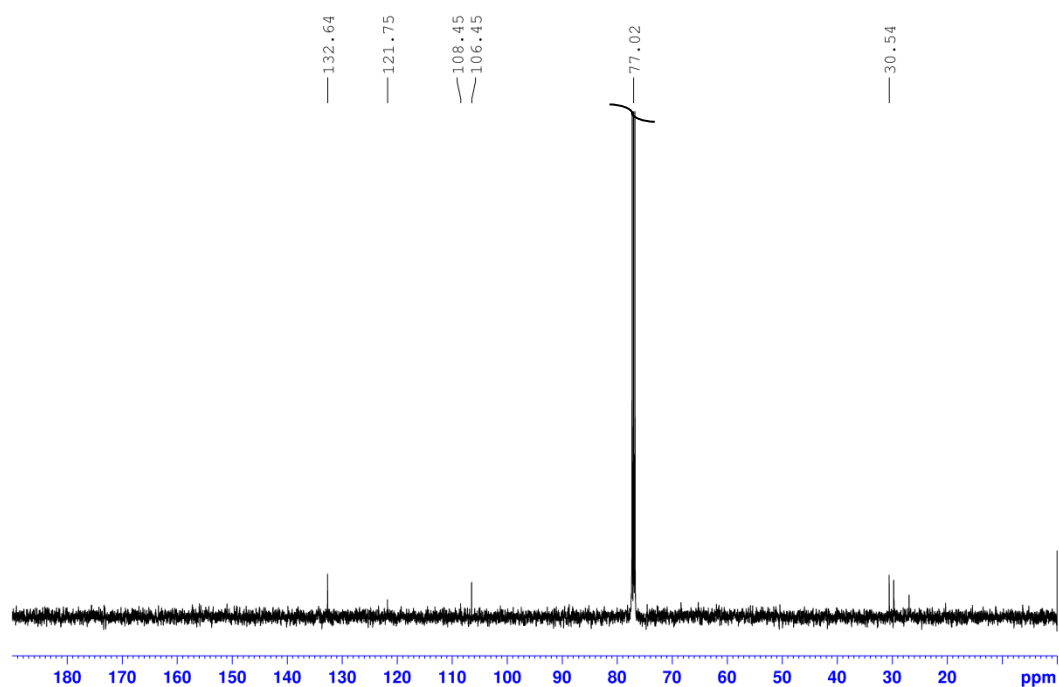


Abb. 11.96: ^{13}C -NMR Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) der Verbindung **135**.

11.4 NMR-Titrationsmessungen

Für die NMR-Titrationsmessungen wurden Stammlösungen der Einzelkomponenten erstellt, deren Zusammensetzung im Folgenden (**Abschnitt 11.4.1**) angegeben ist. Die Einzelkomponenten wurden anschließend unter Lichtausschluss in NMR-Röhrchen überführt und ein Gesamtvolumen von 600 μL eingestellt. Die Mengen und Konzentrationen der Einzelkomponenten sind für die jeweiligen Titrationsmessungen in **Abschnitt 11.4.2** aufgeführt. Für die in Wasser aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren wurde DSS als Standard genutzt. Im Falle von Acetonitril wurde TMS verwendet und die ^{51}V -NMR-Spektren wurden auf das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum referenziert.

11.4.1. Zusammensetzung der Stammlösungen

Phenoxoverbrückter $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Rezeptor **72** ($M = 876.50 \text{ g/mol}$):

42.3 mg **72** gelöst in 1 mL H_2O : 50 mM

Monotoper $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -triazol-bispyridyl-ligand **95** ($M = 545.81 \text{ g/mol}$):

24.1 mg **95** gelöst in 1 mL H_2O : 50 mM

Diazocinbasierter $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -triazol-bispyridyl-ligand **91** ($M = 1143.66 \text{ g/mol}$):

25.5 mg **91** gelöst in 1 mL H_2O : 25 mM

HEPES-Pufferlösung 500mM; NaOH: 250 mM:

5.96 g HEPES ($M = 238.3 \text{ g/mol}$) und 250.0 mg NaOH ($M = 40.0 \text{ g/mol}$) gelöst in 50 mL $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ (1:9)

Natriumorthovanadat ($M = 183.9 \text{ g/mol}$)

229.9 mg Na_3VO_4 gelöst in 50 mL $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ (1:9): 25 mM

459.8 mg Na_3VO_4 gelöst in 50 mL $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ (1:9): 50 mM

Tetra-*n*-butylammoniumorthovanadat ($M = 359.4 \text{ g/mol}$):

296 mg $(\text{NBu}_4)_3\text{VO}_4$ gelöst in 100 mL Acetonitril: 12.5 mM

11.4.2. NMR-Titrationsen

Die Einzelkomponenten der NMR-Titrationsen sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tab. 11.1: Zusammensetzung der einzelnen ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des Rezeptors **72** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat und HEPES-Puffersystem. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 600 μL ($\text{DMSO-d}_6\text{:H}_2\text{O}$, 3:1 + 2.5 % D_2O). Die zugehörigen Spektren sind in **Abb. 5.25** dargestellt.

Nr.	V (Na_3VO_4) 50 mM / μL	c (Na_3VO_4) /mM	V (Rezeptor) / μL	c (Rezeptor) /mM	Äquiv. (Rezeptor)	c (Puffer) /mM
1	15	1.25	0.0	0.00	0.00	17
2	15	1.25	1.5	0.13	0.10	17
3	15	1.25	3.0	0.25	0.20	17
4	15	1.25	4.5	0.38	0.30	17
5	15	1.25	6.0	0.50	0.40	17
6	15	1.25	9.0	0.75	0.60	17
7	15	1.25	15.0	1.25	1.00	17
8	15	1.25	19.5	1.63	1.30	17
9	15	1.25	25.5	2.13	1.70	17
10	15	1.25	30.0	2.50	2.00	17

Tab. 11.2: Zusammensetzung der einzelnen ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des Rezeptors **95** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat und HEPES-Puffersystem. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 600 μL ($\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$, 1:9). Die zugehörigen Spektren sind in **Abb. 5.33** dargestellt.

Nr.	V (Na_3VO_4) 25 mM / μL	c (Na_3VO_4) / mM	V (Rezeptor) / μL	c (Rezeptor) / mM	Äquiv. (Rezeptor)	c (Puffer) / mM
1	30	1.25	0.0	0.00	0.00	68
2	30	1.25	3.0	0.25	0.20	68
3	30	1.25	6.0	0.50	0.40	68
4	30	1.25	9.0	0.75	0.60	68
5	30	1.25	15.0	1.25	1.00	68
6	30	1.25	22.5	1.88	1.50	68
7	30	1.25	30.0	2.50	2.00	68

Tab. 11.3: Zusammensetzung der einzelnen ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des Rezeptors **95** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 600 μL ($\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$, 1:9). Die zugehörigen Spektren sind in **Abb. 5.34** dargestellt.

Nr.	V (Na_3VO_4) 25 mM / μL	c (Na_3VO_4) / mM	V (Rezeptor) / μL	c (Rezeptor) / mM	Äquiv. (Rezeptor)
1	30	1.25	0.0	0.00	0.00
2	30	1.25	3.0	0.25	0.20
3	30	1.25	6.0	0.50	0.40
4	30	1.25	9.0	0.75	0.60
5	30	1.25	15.0	1.25	1.00
6	30	1.25	22.5	1.88	1.50
7	30	1.25	30.0	2.5	2.00
8	30	1.25	45.0	3.75	3.00
9	30	1.25	75.0	6.25	5.00

Tab. 11.4: Zusammensetzung der einzelnen ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des Rezeptors **95** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 600 μL ($\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$, 1:9). Zusätzlich wurde zu den Proben $\text{DMSO-}d_6$ (10 %) zugegeben. Die zugehörigen Spektren sind in **Abb. 5.35** dargestellt.

Nr.	V (Na_3VO_4) 25 mM / μL	c (Na_3VO_4) /mM	V (Rezeptor) / μL	c (Rezeptor) /mM	Äquiv. (Rezeptor)
1	30	1.25	0.0	0.00	0.00
2	30	1.25	3.0	0.25	0.20
3	30	1.25	6.0	0.50	0.40
4	30	1.25	9.0	0.75	0.60
5	30	1.25	15.0	1.25	1.00
6	30	1.25	22.5	1.88	1.50
7	30	1.25	30.0	2.50	2.00
8	30	1.25	45.0	3.75	3.00

Tab. 11.5: Zusammensetzung der einzelnen ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des Rezeptors **91** zu einer wässrigen Lösung aus Natriumorthovanadat und HEPES-Puffersystem. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 600 μL ($\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$, 1:9). Die zugehörigen Spektren sind in **Abb. 5.37** dargestellt.

Nr.	V (Na_3VO_4) 25 mM / μL	c (Na_3VO_4) /mM	V (Rezeptor) / μL	c (Rezeptor) /mM	Äquiv. (Rezeptor)	c (Puffer) /mM
1	30	1.25	0.0	0.00	0.00	83
2	30	1.25	3.0	0.25	0.20	83
3	30	1.25	6.0	0.50	0.40	83
4	30	1.25	9.0	0.75	0.60	83
5	30	1.25	15.0	1.25	1.00	83
6	30	1.25	22.5	1.88	1.50	83
7	30	1.25	30.0	2.50	2.00	83
8	30	1.25	45.0	3.75	3.00	83

Tab. 11.6: Zusammensetzung der einzelnen ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des Rezeptors **91** zu einer Lösung aus $(\text{NBu}_4)_3\text{VO}_4$. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 600 μL (D_2O :Acetonitril- d_3 , 1:3). Die zugehörigen Spektren sind in **Abb. 5.39** dargestellt.

Nr.	V $(\text{NBu}_4)_3\text{VO}_4$ 12.5 mM / μL	c $(\text{NBu}_4)_3\text{VO}_4$ / mM	V (Rezeptor) / μL	c (Rezeptor) / mM	Äquiv. (Rezeptor)
1	60	1.25	0	0.00	0.00
2	60	1.25	6	0.25	0.20
3	60	1.25	12	0.50	0.40
4	60	1.25	18	0.75	0.60
5	60	1.25	30	1.25	1.00
6	60	1.25	45	1.88	1.50
7	60	1.25	60	2.50	2.00
8	60	1.25	90	3.75	3.00

Tab. 11.6: Zusammensetzung der einzelnen ^{51}V -NMR-Spektren der Zugabe des Rezeptors **91** zu einer Lösung aus $(\text{NBu}_4)_3\text{VO}_4$. Das Gesamtvolumen beträgt jeweils 600 μL (D_2O :Acetonitril- d_3 , 1:3). Die zugehörigen Spektren sind in **Abb. 5.40** dargestellt.

Nr.	V $(\text{NBu}_4)_3\text{VO}_4$ 12.5 mM / μL	c (Na_3VO_4) / mM	V (Rezeptor) / μL	c (Rezeptor) / mM	Äquiv. (Rezeptor)
1	60	1.25	6	0.25	0.20
2	60	1.25	18	0.75	0.60
3	60	1.25	45	1.88	1.50
4	60	1.25	90	3.75	3.00

12. Anhang

12.1 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung(en)
abs.	absolut
ADP	Adenosindiphosphat
Äquiv.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl / Aromat
Atm.	Atmosphäre(n)
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	<i>attenuated total reflectance</i>
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
br.	breit
^t BuOK	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
bzw.	beziehungsweise
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
CAPS	N-Cyclohexyl-3-aminopropansulfonsäure
CHES	2-Cyclohexylaminoethansulfonsäure
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
CuAAC	<i>copper-catalyzed alkyne-azide cycloaddition</i>
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Diff.	Differenz
DIPEA	N,N-Diisopropylethylamin
DMEDA	N,N'-Dimethylformamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
Dpa	Dipicolylamin
DSS	Natrium-3-(trimethylsilyl)propan-1-sulfonat

DTBP	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
E	trans (entgegen)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
et al.	et alii, et aliae, et alia
Äquiv.	Äquivalent(e)
Fa.	Firma
Fmoc	Fluorenylmethoxycarbonyl
gef.	gefunden
HEPES	4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinethansulfonsäure
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HR	<i>high resolution</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
iCVD	<i>initiated chemical vapour deposition</i>
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
LHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
Lit.	Literatur
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	<i>medium</i>
MALDI	<i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
MS	Massenspektrometrie
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
MeOH	Methanol
Na Asc.	Natriumascorbat
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
neg.	<i>negative</i>

NIS	N-Iodsuccinimid
NHS	N-Hydroxysuccinimid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
org.	organisch
ox.	oxidativ
OMe	-methoxy
OTBS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilylether
P _i	Monophosphat
pos.	positive
PSS	<i>photostationary state</i>
Py	Pyridin
quant.	quantitativ
R	Rest
Raumtemp.	Raumtemperatur
R _f	Retentionsfaktor
s	strong
s.	siehe
SG	Schutzgruppe
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TACN	Triazacyclononan
TBA	Tetra- <i>n</i> -butylammonium
<i>t</i> -BuONO	<i>tert.</i> -Butylnitrit
TEA	Triethylamin
TMS	Trimethylsilyl
TFA	<i>trifluoracetyl</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMB-H	Tetramethylbenzol
TMS	Tetramethylsilan
TMS-N ₃	Trimethylsilylazid
TOF	<i>time of flight</i>
Trz	Triazol
UV/vis	Ultraviolett / visible

vgl.	vergleich(e)
w	weak
wässr.	wässrig
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
Z	cis (zusammen)

12.2 Begleitmaterial (*Supporting Information*) zu den Publikationen

12.2.1. Light-Controlled Destruction and Assembly: Switching Between Two Differently Composed Cage-Type Complexes



Supporting Information

Light-Controlled Destruction and Assembly: Switching between Two Differently Composed Cage-Type Complexes

D. Hugenbusch, M. Lehr, J.-S. von Glasenapp, A. J. McConnell, R. Herges**

Table of Contents

1. General Methods.....	4
2. Synthesis.....	6
2.1 Ligand 2	7
2.1.1 1,2-Bis(4-iodo-2-nitrophenyl)ethane (3)	7
2.1.2 1,2-Bis(4-iodo-2-aminophenyl)ethane (4)	9
2.1.3 3,8-Diiodo-11,12-dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocine (5).....	11
2.1.4 3,8-Diazido-11,12-dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocine (6).....	13
2.1.5 3,8-Bis(4-pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)-11,12-dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2] diazocine (2).....	15
2.2 Ligand 1	21
2.2.1 2,9-Diiodo-11,12-dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocine (7).....	21
2.2.2 2,9-Diazido-11,12-dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2]diazocine (8).....	23
2.2.3 2,9-Bis(4-pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)-11,12-dihydrodibenzo[<i>c,g</i>][1,2] diazocine (1).....	25
3. Self-Assemblies.....	31
3.1 Co ₂ (1- <i>Z</i>) ₃	31
3.2 Mixture of III-Defined Species with 1- <i>E</i> and Co(BF ₄) ₂	35
3.3 Co ₂ (2- <i>E</i>) ₃	36
3.4 Mixture of III-Defined Species with 2- <i>Z</i> and Co(BF ₄) ₂	41
4. Photochemical characterization of the ligands	43
4.1 Ligand 1	43
4.1.1 ¹ H NMR measurements	43
4.1.2 UV/vis measurements	45
4.2 Ligand 2	46
4.2.1 ¹ H NMR measurements	46
4.2.2 UV/vis measurements	47
5. Photochemical characterization of the self-assemblies.....	48
5.1 Self-assemblies with ligand 1	48
5.1.1 NMR measurements	48
5.1.2 UV/vis measurements	51
5.2 Self-assemblies with ligand 2	53
5.2.1 NMR measurements	53
5.2.2 UV/vis measurements	55
6. Ligand Competition Experiments	57
6.1 Helicate Stability Experiments	57

6.2 Light-Controlled Assembly/Disassembly of $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$ and $\text{Co}_2(2\text{-E})_3$	60
7. Quantum mechanical calculations.....	62
7.1 Xyz files for the ligands.....	65
7.1.1 1-E (in $\text{Co}_2(1\text{-E})_3$)	65
7.1.2 1-Z (in $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$).....	66
7.1.3 2-Z (in $\text{Co}_2(2\text{-Z})_3$).....	67
7.1.4 2-E (in $\text{Co}_2(2\text{-E})_3$)	68
7.1.5 1-E (free optimization).....	69
7.1.6 1-Z (free optimization)	70
7.1.7 2-E (free optimization).....	71
7.1.8 2-Z (free optimization)	72
7.2 Xyz files for the self-assemblies	73
7.2.1 $\Delta\Lambda\text{-Co}_2(1\text{-Z})_3$	73
7.2.2 $\Delta\Lambda\text{-Co}_2(2\text{-E})_3$	76
7.2.3 $\Lambda\Lambda\text{-Co}_2(1\text{-Z})_3$	78
7.2.4 $\Lambda\Lambda\text{-Co}_2(2\text{-E})_3$	81
8. References	84

1. General Methods

NMR spectroscopy

NMR spectra were measured in deuterated solvents (Deutero). As a reference for the NMR spectra, the following solvent signals were used:

Solvent	Degree of deuteration	^1H signal (ppm)	^{13}C signal (ppm)
acetone- d_6	99.8 %	2.05 (quintet)	29.84 (septet)
acetonitrile- d_3	99.8 %	1.94 ppm (singlet)	1.32 (quartet) 118.26 (singlet)
chloroform- d_1	99.8 %	7.26 (singlet)	77.16 (triplet)
DMSO- d_6	99.8 %	2.50 (quintet)	39.52 (septet)

The NMR measurements were performed on a Bruker DRX 500 (^1H NMR: 500 MHz, ^{13}C NMR: 125 MHz) and a Bruker AV 600 (^1H NMR: 600 MHz, ^{13}C NMR: 150 MHz) spectrometer. Paramagnetic NMR spectra were measured using the methods described by Lehr *et al.*^[1]

Abbreviations for nuclei assignments are: $H^{\text{Trz}}/C^{\text{Trz}}$ for the triazole subunit and $H^{\text{Py}}/C^{\text{Py}}$ for the pyridine subunit. Symmetric NMR signals where the multiplicity and coupling constants cannot be resolved are labeled m.

Melting Point

A Melting Point B-560 (Büchi) was used to measure the melting points.

Mass spectrometry

High resolution EI mass spectra were measured on an AccuTOF GCv 4G (Jeol) with an ionization energy of 70 eV. High resolution (ESI) mass spectra were measured on a Thermo Fischer Q Exactive Plus MS, Hybrid Quadrupole-Orbitrap and ASSY-APCI Probe-ESI (spray voltage 3-4 eV, temperature 40-50 °C, Harvard syringe pump at a rate of 5-10 μL per minute) by Dynamic Integrated Solutions.

UV/vis spectroscopy

UV/vis spectra were measured on a Lambda 14 UV/vis spectrometer (Perkin-Elmer). Quartz cuvettes with an optical path length of 10 mm were used.

Stationary phases for chromatography

Flash column chromatography purification was performed on an Isolera one (Biotage®) with Puriflash F0040 HP cartridges (Interchim®) with silica gel with a particle diameter of 30 μm . Determination of R_f values was performed with the help of thin layer chromatography on ALUGRAM® Xtra SIL G/UV254 (Macherey Nagel, 0.2 mm particle size).

Light sources

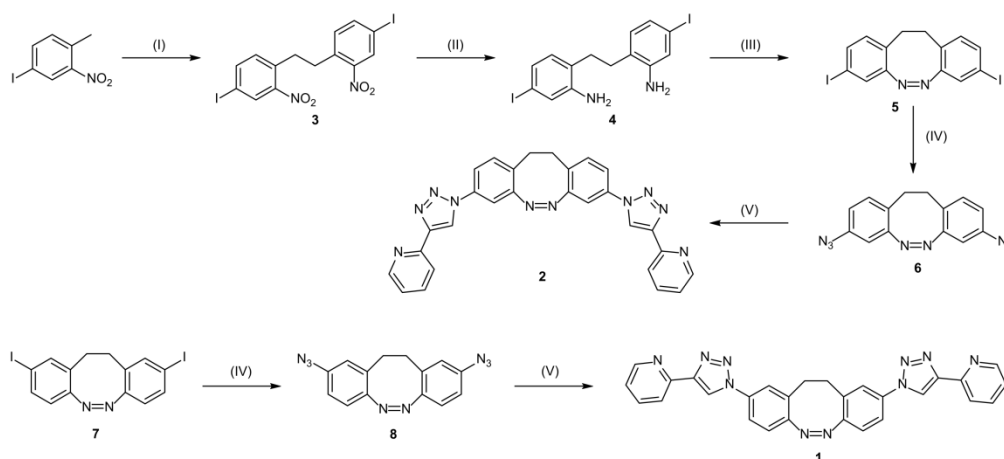
The photophysical properties of the diazocines were determined after irradiation of the samples with custom-built LEDs (SAHLMANN PHOTOCHEMICAL SOLUTIONS) with a wavelength of 385 nm (FWHM = 9 nm, P(opt) = 12 x 340 mW) and 520 nm (FWHM = 33 nm, P(opt) = 16 x 200 mW).

Centrifuge

Centrifugation of the precipitated self-assemblies was performed on a Grant-Bio LMC-3000 low speed benchtop centrifuge.

2. Synthesis

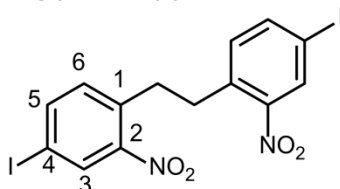
Both diazocine-based ligands were prepared by similar synthetic strategies (Scheme S1) and the synthesis of ligand **2** will be discussed first. Commercially available 4-iodo-1-methyl-2-nitrotoluene was dimerized at low temperatures using *t*-BuOK and bromine following the standard procedure developed by our group.^[2] Subsequent reduction of the nitro groups of **3** with SnCl₂ hexahydrate yielded the corresponding diamino compound **4**, which was then used in the oxidative azo cyclisation with *m*CPBA (following the procedure from Trauner *et al.*^[3]) to obtain diiododiazocine **5**. Diazidodiazocine **6** was prepared using a copper(I)-catalysed Ullmann-type reaction with sodium azide as the nucleophile and then used in a copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) “click reaction” with 2-ethynylpyridine to yield the final ligand **2**. The synthesis of ligand **1** proceeded via analogous Ullmann and “click” reactions starting from the literature-known *p*-diiododiazocine **7**.^[3]



Scheme S1: Synthesis of the photoswitchable diazocine-based ligands **1** and **2**. Reaction conditions: I) *t*-BuOK, Br₂, THF, -15 °C, 10 min, yield not determined; II) SnCl₂ · 6 H₂O, ethyl acetate, 100 °C, 7 h, 48%; III) *m*CPBA, acetic acid, r.t., 20 h, 35%; IV) NaN₃, CuI, *N,N'*-dimethylethane-1,2-diamine, EtOH, H₂O, DMSO, 100 °C, 18 h, N₂ atm., compound **6**: 67%, compound **8**: 49%; V) 2-ethynylpyridine, CuI, *N,N*-diisopropylethylamine, sodium ascorbate, DCM, 25 °C, 24 h, N₂ atm., compound **1**: 32%, compound **2**: 55%.

2.1 Ligand 2

2.1.1 1,2-Bis(4-iodo-2-nitrophenyl)ethane (3)



4-Iodo-1-methyl-2-nitrobenzene (4.46 g, 17.0 mmol) was dissolved in 100 mL dry tetrahydrofuran. The solution was stirred and cooled to $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ and potassium *tert*-butoxide (2.47 g, 22.0 mmol) was added. After 30 s, bromine (0.87 mL, 17.0 mmol) was added dropwise and the solution was stirred for 15 min while the temperature was kept at $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was added to 500 mL of ice water and the precipitate was filtered off after 1 h, washed with 50 mL of cooled acetone and dried *in vacuo* to obtain a yellow solid (**3**, 3.8 g). While the product also contained minor impurities, it was used without further purification in the next step.

R_f: 0.82 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 8.26 (d, 4J = 1.8 Hz, 2H, *H*-3), 8.01 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.8 Hz, 2H, *H*-5), 7.24 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, *H*-6), 3.08 (s, 4H, C₂H₄) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 149.5 (C-2), 141.7 (C-5), 134.0 (C-1), 133.7 (C-6), 132.2 (C-3), 92.1 (C-4), 32.4 (C₂H₄) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 1518 (s), 1335 (s), 1130 (w), 1069 (w), 870 (m), 840 (s), 796 (m), 762 (m), 533 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 521.86 (3) [M]⁺, 489.86 (5), 361.95 (10), 261.93 (100), 245.94 (45), 203.94 (35), 176.06 (25), 91.04 (30).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₈I₂N₂O₄) = calc.: 521.85734, found: 521.85664 \pm 1.35 ppm.

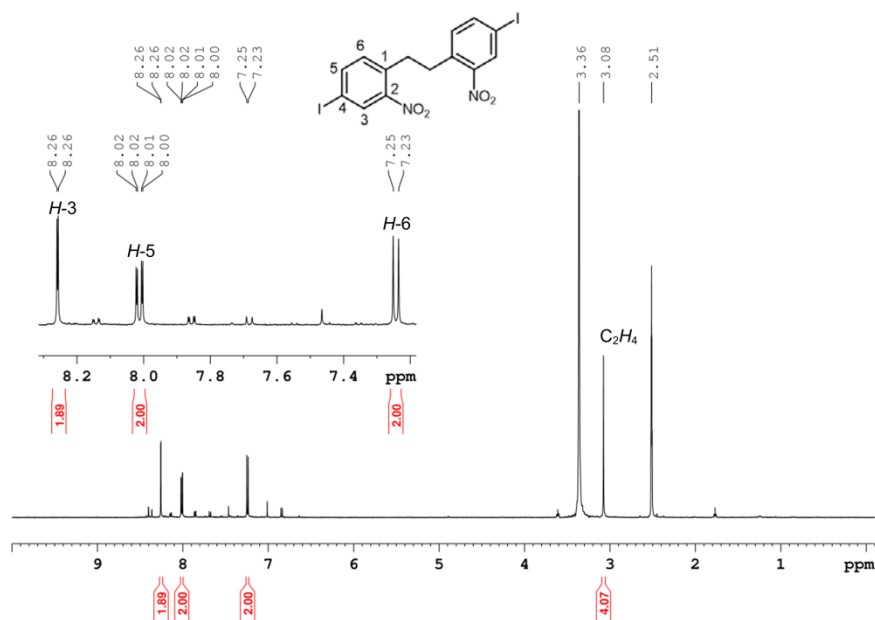


Figure S1: ¹H NMR spectrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) of compound 3.

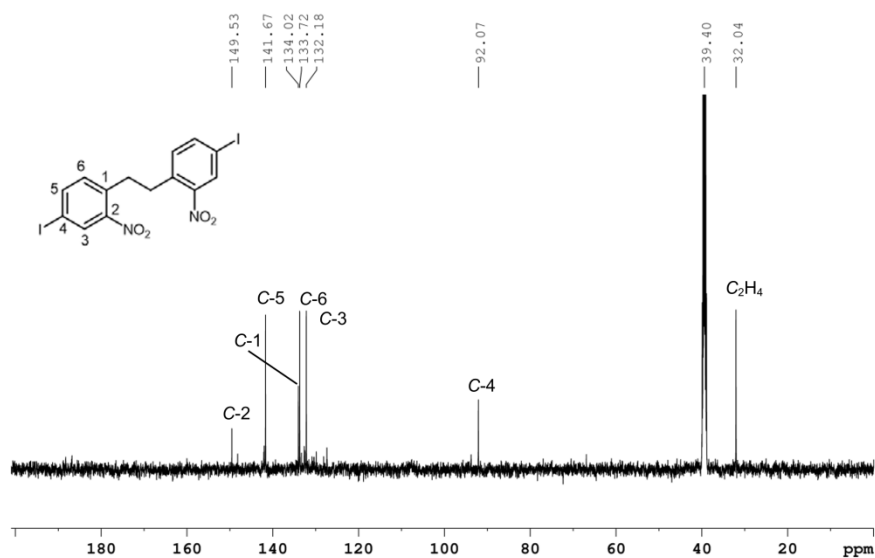
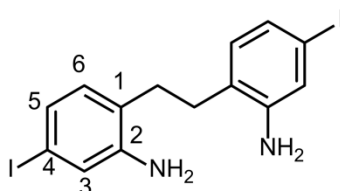


Figure S2: ¹³C NMR spectrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) of compound 3.

2.1.2 1,2-Bis(4-iodo-2-aminophenyl)ethane (4)



1,2-Bis(4-iodo-2-nitrophenyl)ethane (7.28 g, 13.9 mmol) was dissolved in ethyl acetate (750 mL) and cooled to 0 °C. Tin(II) chloride hexahydrate (25.08 g, 111 mmol) was added portion wise and the solution was heated to 80 °C for 7 h. After cooling to room temperature, the mixture was neutralized with aq. sodium hydroxide solution (40%) and kept at –15 °C for 12 h. The precipitate was filtered off and the filtrate was extracted with ethyl acetate (3 x 250 mL). The combined organic phases were washed with 500 mL sat. sodium chloride solution, dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate; 15:1 to 5:1) to obtain a yellow solid (3.1 g, 6.68 mmol, 48%).

Melting point: 156 °C.

R_f: 0.25 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 6.98 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, *H*-3), 6.78 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, *H*-5), 6.72 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, *H*-6), 5.11 (s, 4H, NH₂), 2.57 (s, 4H, C₂H₄) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 148.1 (C-2), 130.9 (C-6), 124.6 (C-1), 124.2 (C-5), 122.1 (C-3), 91.8 (C-4), 28.7 (C₂H₄) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 3340 (w), 1615 (m), 1586 (m), 1564 (m), 1487 (s), 1439 (m), 1402 (m), 1251 (w), 1182 (w), 871 (m), 856 (m), 814 (s), 776 (m), 645 (m_{br}), 565 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 464.93 (5), 463.93 [M]⁺ (20), 232.97 (10), 231.96 (100), 104.05 (20).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₄I₂N₂) = calc.: 463.92463, found: 463.92450 ± 0.29 ppm.

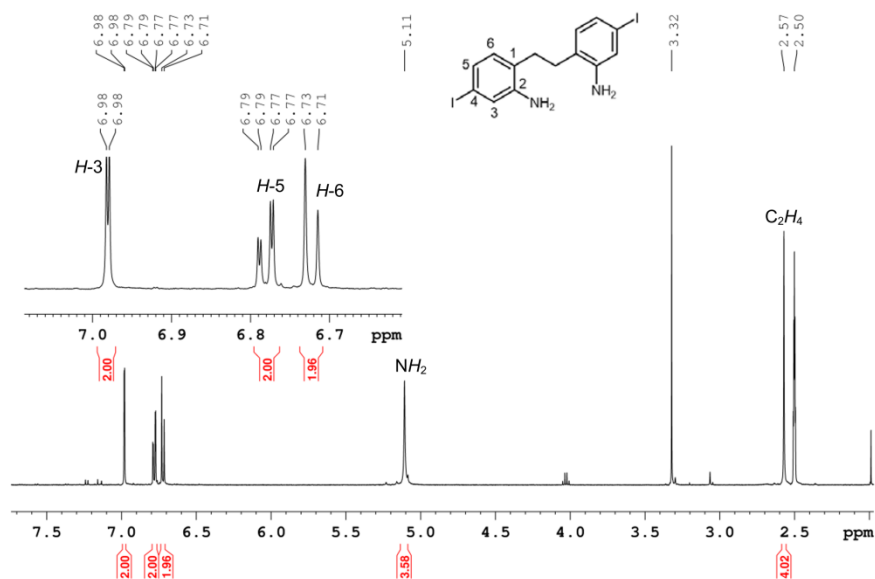


Figure S3: ¹H NMR spectrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) of compound **4**.

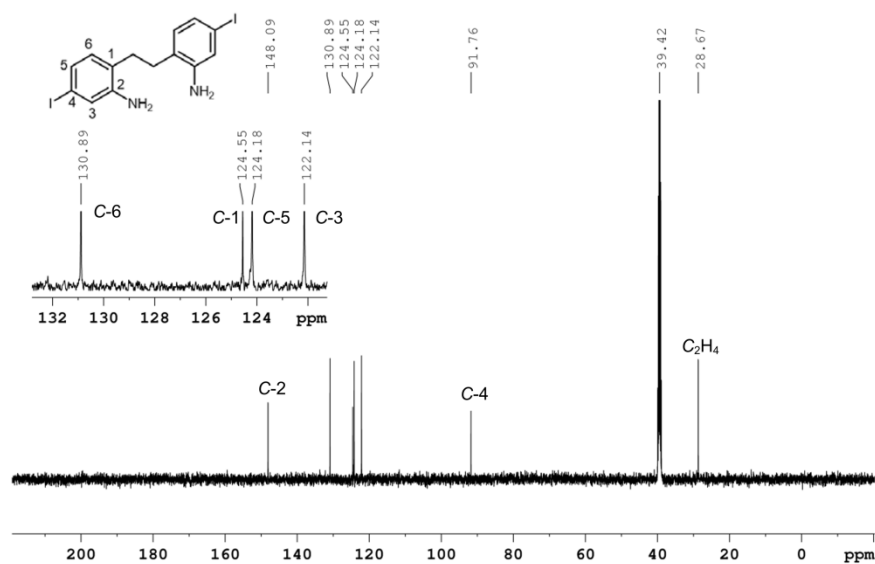
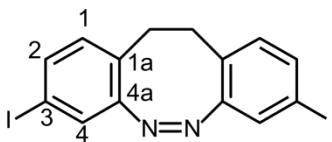


Figure S4: ¹³C NMR spectrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) of compound **4**.

2.1.3 3,8-Diiodo-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (5)



1,2-Bis(4-iodo-2-aminophenyl)ethane (2.00 g, 4.31 mmol) was dissolved in acetic acid (2.00 L). *meta*-Chloroperoxybenzoic acid (1.52 g, 8.83 mmol) was added portionwise over the course of 5 h and the mixture was stirred at room temperature for another 12 h. After removal of the solvent under reduced pressure, the crude product was taken up with dichloromethane (100 mL), washed with saturated aq. sodium carbonate solution (50 mL) and dried over magnesium sulfate. After flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate; 10:1 to 3:1), the product was obtained as a yellow solid (685 mg, 1.48 mmol, 35%).

Melting point: 141 °C.

R_f: 0.80 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

¹H NMR (500 MHz, acetone-*d*₆, 298 K): δ = 7.43 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-2), 7.25 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-4), 6.92 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, *H*-1), 2.85 (s, 4H, C₂H₄) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, acetone-*d*₆, 298 K): δ = 157.4 (C-4a), 137.1 (C-2), 132.9 (C-1), 129.0 (C-1a), 127.9 (C-4), 91.5 (C-3), 31.5 (C₂H₄) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 1685 (w_{br}), 1578 (w), 1469 (w), 1432 (w), 1378 (w), 1305 (w), 1263 (w), 1094 (w), 878 (w), 824 (s), 802 (s), 750 (m), 721 (w), 605 (m), 545 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 460.91 (2), 459.91 (20) [M]⁺, 304.99 (10), 303.98 (20), 179.09 (25), 178.08 (100), 176.07 (30), 152.07 (25), 126.91 (10).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₀I₂N₂) = calc.: 459.89333, found: 459.89311 ± 0.50 ppm.

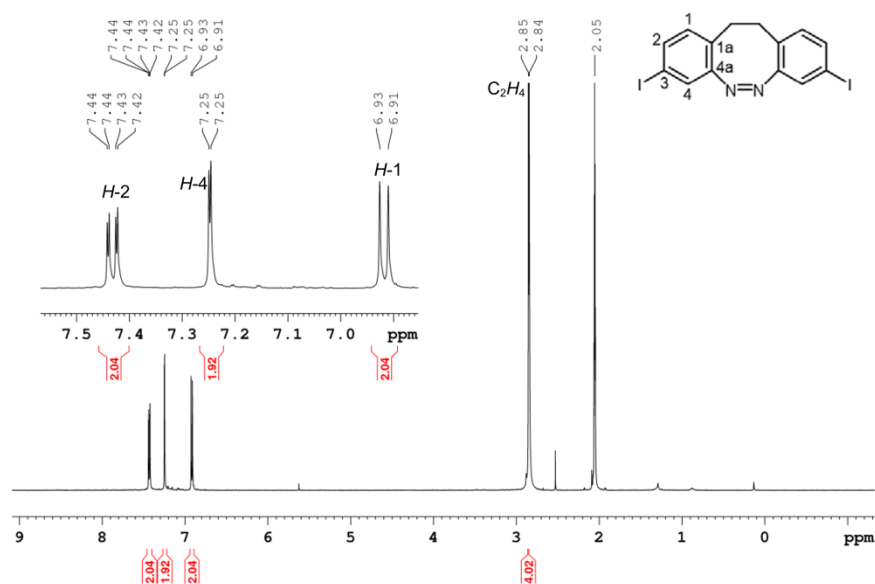


Figure S5: ¹H NMR spectrum (500 MHz, acetone-d₆, 298 K) of compound **5**.

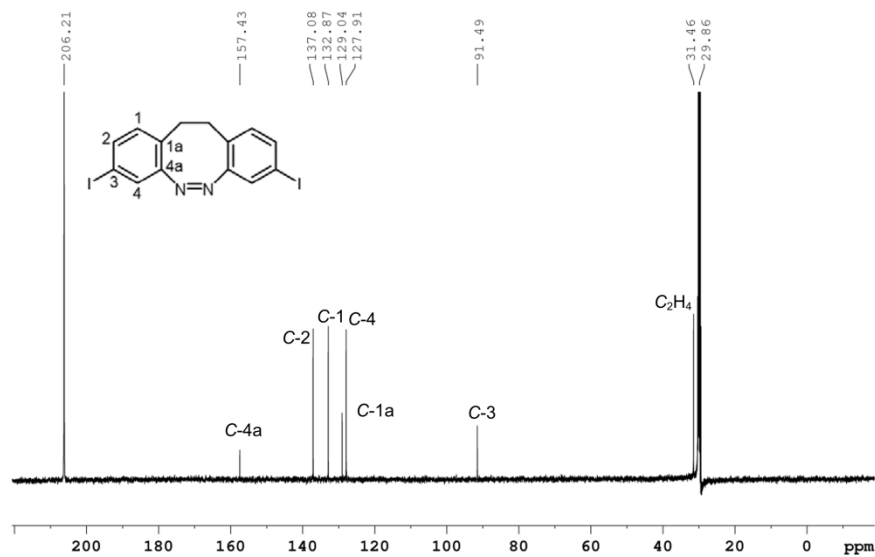
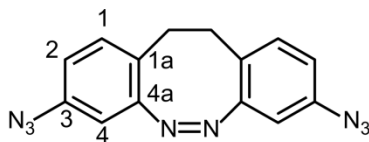


Figure S6: ¹³C NMR spectrum (125 MHz, acetone-d₆, 298 K) of compound **5**.

2.1.4 3,8-Diazido-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (6)



Under a nitrogen atmosphere, 3,8-diiodo-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (660 mg, 1.44 mmol), sodium azide (373 mg, 5.74 mmol), copper(I) iodide (55.0 mg, 287 μ mol) and 1,2-dimethylethylenediamine (38.0 mg, 431 μ mol) were dissolved in a ethanol/water mixture (3:7, 50 mL) and dimethyl sulfoxide (5 mL) was added. The resulting mixture was heated to 100 °C for 15 h and additional quantities of sodium azide (373 mg, 5.74 mmol), copper(I) iodide (55.0 mg, 287 μ mol) and 1,2-dimethylethylenediamine (38.0 mg, 431 μ mol) were added. After heating of the mixture to 100 °C for an additional 6 h, the solution was cooled to room temperature, extracted with dichloromethane (3 x 50 mL) and the combined organic layers were washed with sat. sodium chloride solution (100 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate; 10:1 to 3:1) to obtain a yellow solid (**6**, 280 mg, 965 μ mol, 67%).

Melting point: 168 °C.

R_f: 0.53 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

¹H NMR (500 MHz, chloroform-*d*₁, 298 K): δ = 6.96 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, *H*-1), 6.71 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, ⁴*J* = 2.4 Hz, *H*-2), 6.50 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2H, *H*-4), 2.96-2.71 (m, 4H, C₂H₄) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, chloroform-*d*₁, 298 K): δ = 156.1 (C-4a), 138.9 (C-3), 131.1 (C-1), 124.7 (C-1a), 117.8 (C-2), 109.4 (C-4), 31.1 (C₂H₄) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2104 (s), 1600 (m), 1571 (m), 1489 (s), 1290 (s), 898 (w), 857 (m), 829 (s), 810 (s), 625 (m), 533 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 459.89 (5), 375.00 (10), 291.10 (15), 290.10 (100) [M]⁺, 206.08 (20), 205.07 (90), 178.07 (90), 151.05 (40).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₀N₈) = calc.: 290.10284, found: 290.10284 \pm 0.00 ppm.

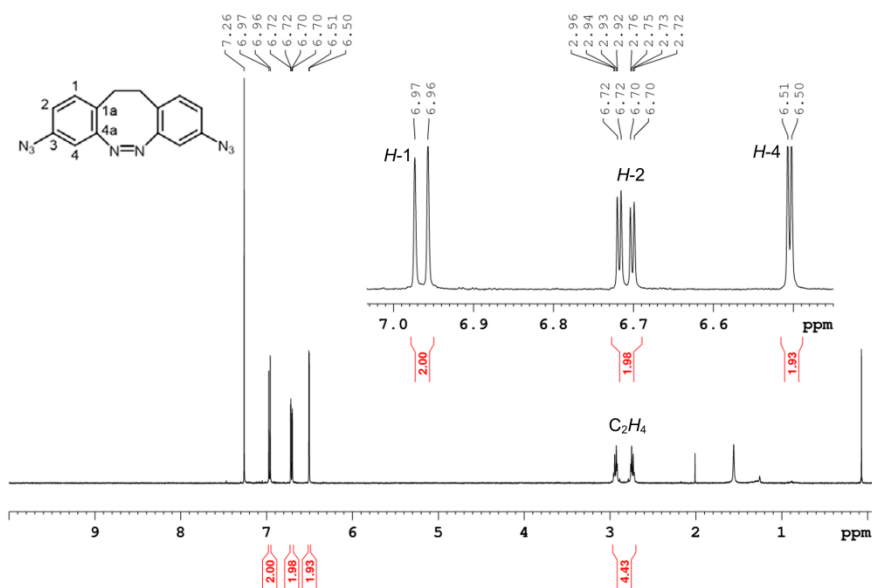


Figure S7: ¹H NMR spectrum (500 MHz, chloroform-d₁, 298 K) of compound 6.

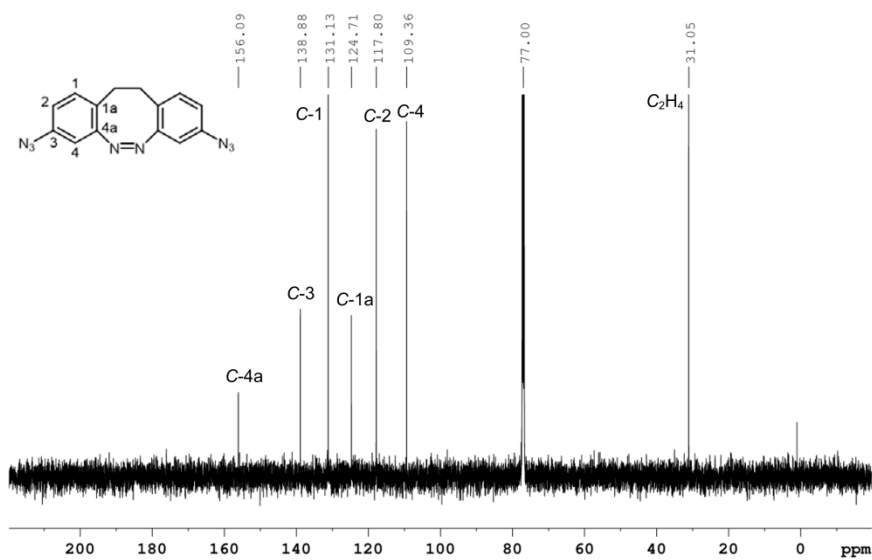
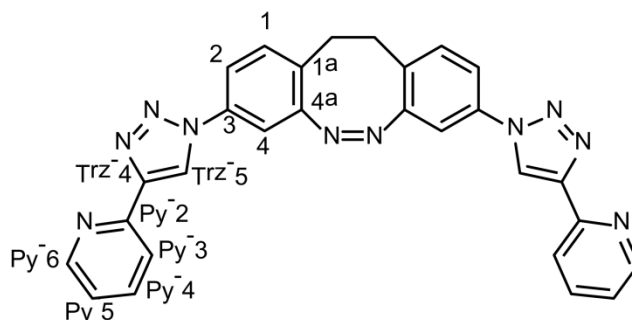


Figure S8: ¹³C NMR spectrum (125 MHz, chloroform-d₁, 298 K) of compound 6.

2.1.5 3,8-Bis(4-pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (2**)**



3,8-Diazido-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (**6**, 213 mg, 734 μmol), copper(I) iodide (560 mg, 2.94 mmol), 2-ethynylpyridine (454 mg, 4.40 mmol), *N,N*-diisopropylethylamine (50 μL , 287 μmol) and sodium ascorbate (200 mg, 1.01 mmol) were dissolved under a nitrogen atmosphere in dry and degassed dichloromethane (100 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 22 h, saturated aq. ethylenediaminetetraacetic acid (pH 8, 200 mL) was added and the mixture stirred vigorously for 3 h at room temperature. The reaction mixture was extracted with dichloromethane (3 x 100 mL), and the combined organic phases washed with saturated aq. ethylenediaminetetraacetic acid (pH 8, 100 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate; 3:1 to 1:1) to obtain a yellow solid (**2**, 200 mg, 403 μmol , 55%).

Melting point: 285 °C.

R_f: 0.41 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

¹H NMR (500 MHz, chloroform-*d*₁, 298 K): δ = 8.70 (s, 2H, *H*^{Trz-5}), 8.59 (m, 2H, *H*^{Py-6}), 8.25-8.23 (m, 2H, *H*^{Py-3}), 7.84 (td, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2H, *H*^{Py-4}), 7.55 (dd, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H, *H*-2), 7.40 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H, *H*-4), 7.29 (m, 2H, *H*^{Py-5}), 7.22 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2H, *H*-1), 3.14-2.90 (m, 4H, C₂H₄) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, chloroform-*d*₁, 298 K): δ = 155.9 (C-4a), 149.2 (C^{Py-2}), 148.7 (C^{Py-6}), 148.2 (C^{Trz-4}), 137.8 (C^{Py-4}), 135.7 (C-3), 131.4 (C-1), 128.6 (C-1a), 123.3 (C^{Py-5}), 120.7 (C^{Py-3}), 120.4 (C^{Trz-5}), 119.1 (C-2), 110.9 (C-4), 31.2 (C₂H₄) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 1600 (m), 1503 (m), 1471 (m), 1393 (w), 1240 (w), 1028 (s), 877 (w), 828 (m), 778 (s), 741 (m), 715 (w) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 587.09 (45), 497.19 (95) [*M*]⁺, 386.03 (35), 297.98 (100).

HRMS (ESI): *m/z* (C₂₈H₂₁N₁₀) = calc.: 497.19452, found: 497.19416 \pm 0.72 ppm.

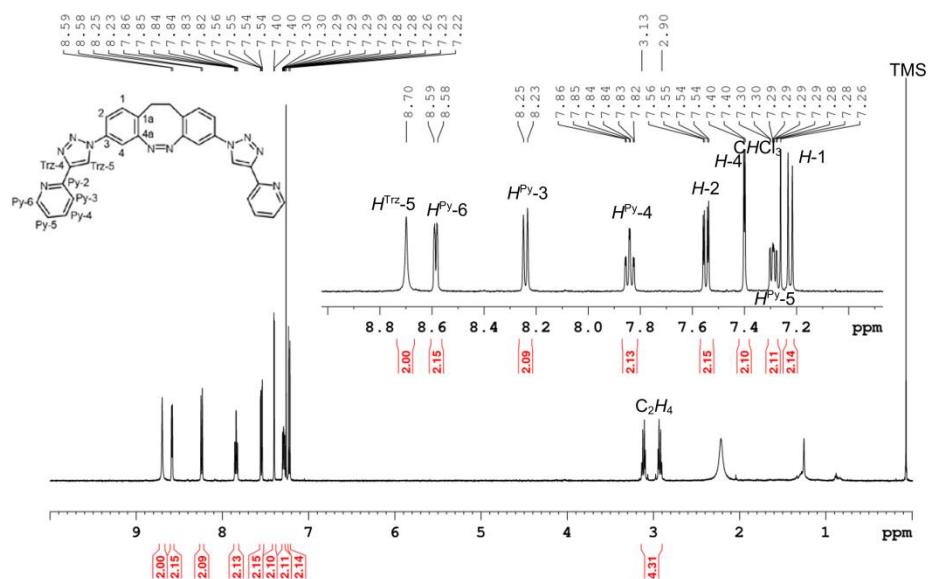


Figure S9: ^1H NMR spectrum (500 MHz, chloroform- d_1 , 298 K) of ligand 2.

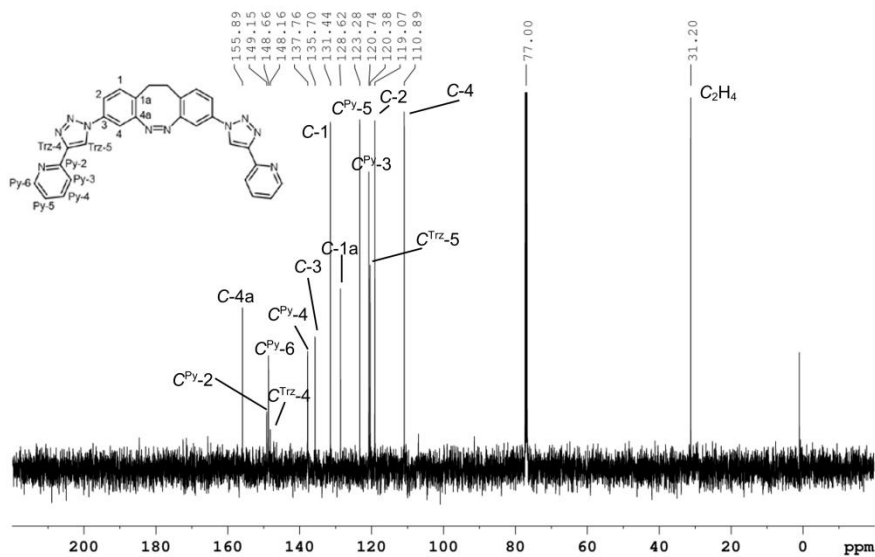


Figure S10: ^{13}C NMR spectrum (125 MHz, chloroform- d_1 , 298 K) of ligand 2.

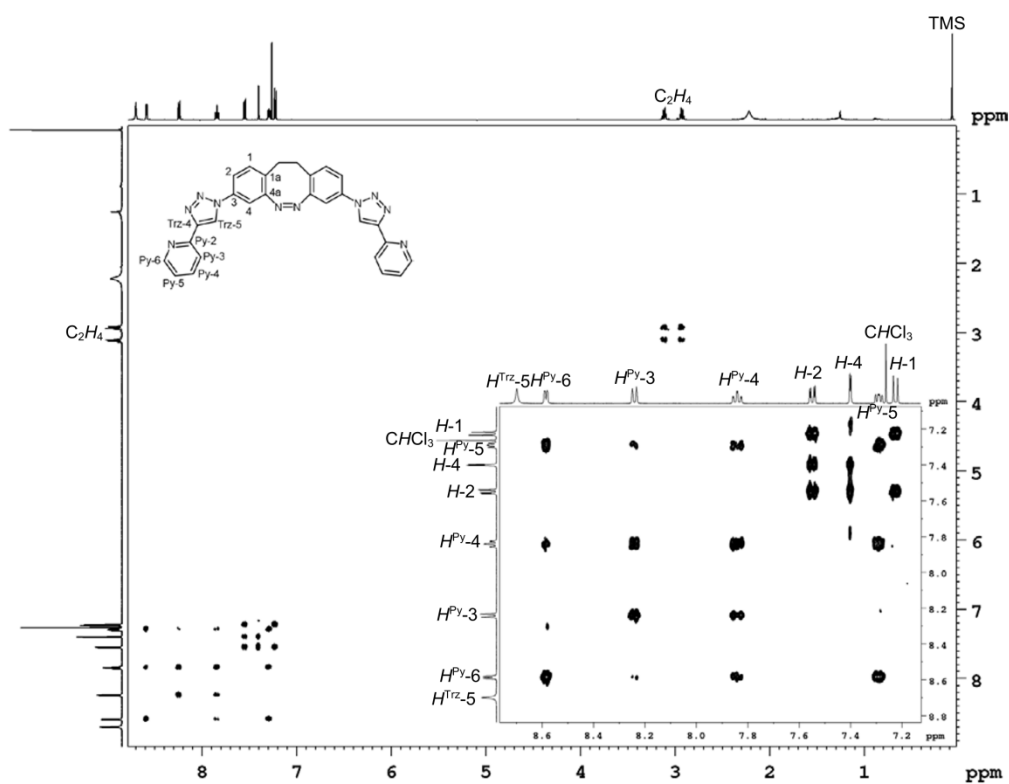


Figure S11: ^1H - ^1H COSY NMR spectrum (500 MHz, chloroform- d_1 , 298 K) of ligand **2**.

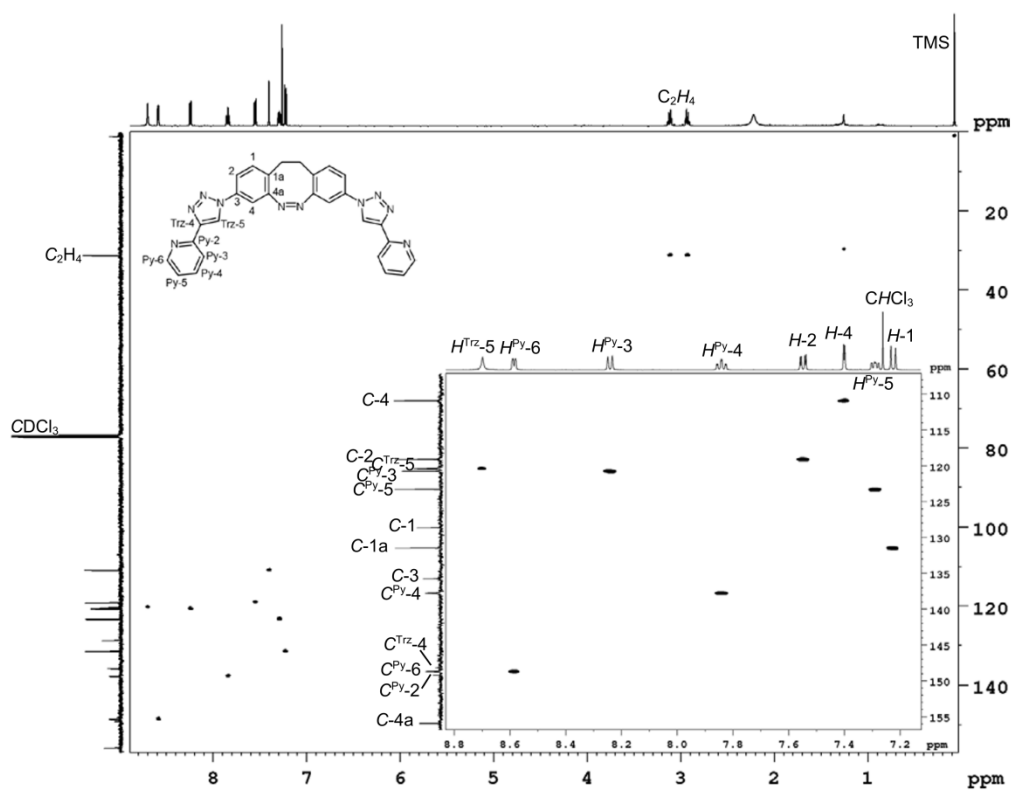


Figure S12: ^1H - ^{13}C HSQC NMR spectrum (500 MHz/125 MHz, chloroform- d_1 , 298 K) of ligand **2**.

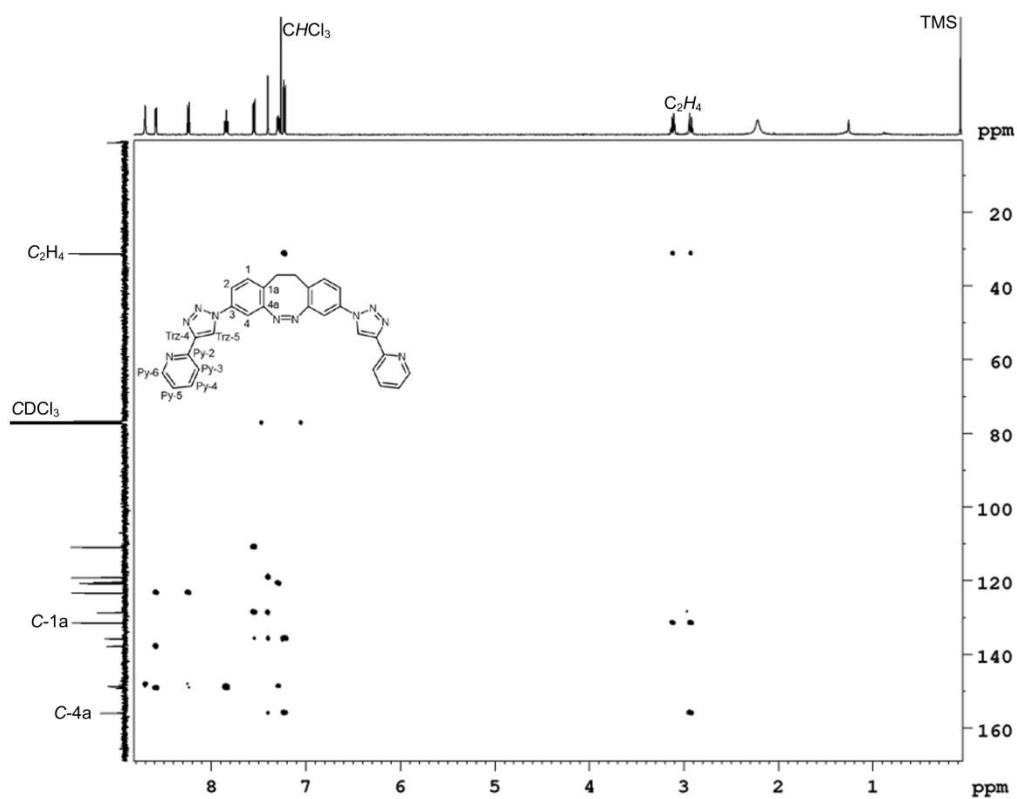


Figure S13: ^1H - ^{13}C HMBC NMR spectrum (500 MHz/125 MHz, chloroform- d_1 , 298 K) of ligand **2**.

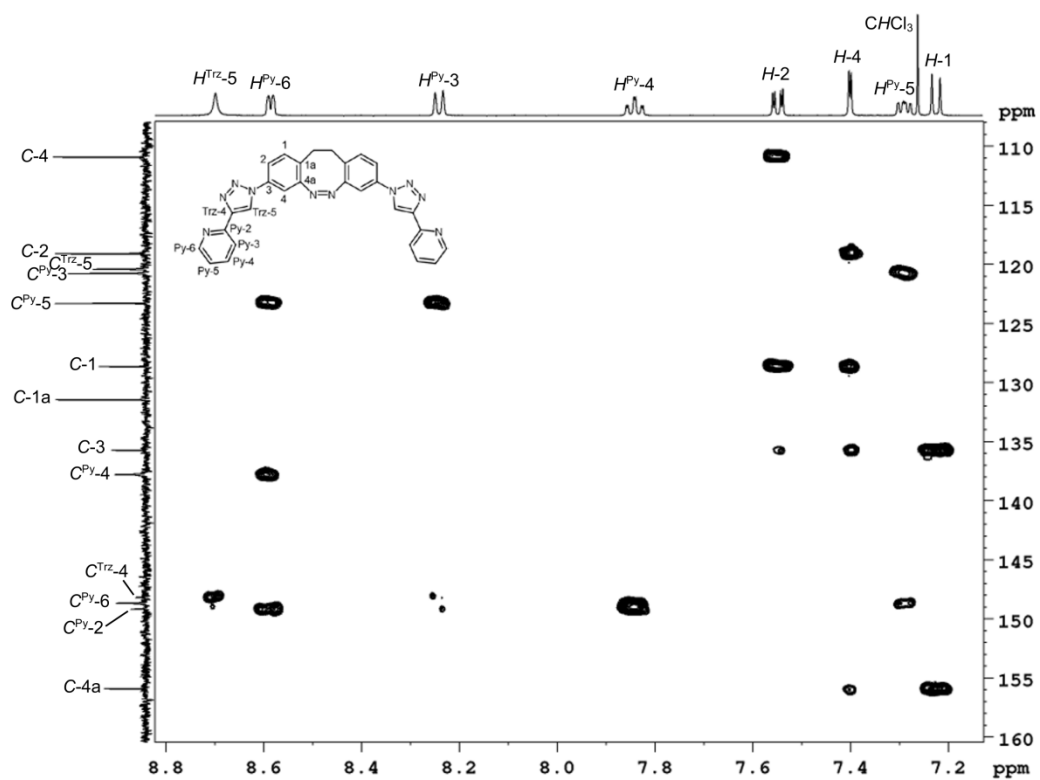
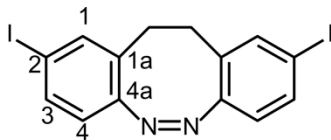


Figure S13.1: Zoomed region of the ^1H - ^{13}C HMBC NMR spectrum (500 MHz/125 MHz, chloroform- d_1 , 298 K) of ligand **2**.

2.2 Ligand 1

2.2.1 2,9-Diiodo-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (7)



1,2-Bis(5-iodo-2-aminophenyl)ethane (7.34 g, 15.8 mmol) was dissolved in acetic acid (2.00 L). *meta*-Chloroperoxybenzoic acid (5.46 g, 31.6 mmol) was added portionwise over the course of 4 h and the mixture was stirred at room temperature for another 15 h. After removal of the solvent *in vacuo*, the crude product was taken up with dichloromethane (250 mL), washed with saturated aq. sodium carbonate solution (200 mL) and dried over magnesium sulfate. After flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate; 10:1 to 3:1), the product was obtained as a yellow solid (**7**, 3.60 g, 7.83 mmol, 49%).

Melting point: 192 °C.

R_f: 0.78 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 7.55 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-3), 7.53 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-1), 6.70 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 2H, *H*-4), 2.83-2.73 (m, 4H, C₂H₄) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 154.4 (C-4a), 138.0 (C-1), 135.5 (C-3), 130.3 (C-1a), 120.6 (C-4), 92.8 (C-2), 30.0 (C₂H₄) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 1509 (w), 1460 (m), 1383 (w), 1155 (w), 1099 (w), 892 (m), 878 (m), 816 (m), 802 (s), 676 (m), 513 (m) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 460.90 (10) [M]⁺, 416.92 (27), 267.01 (70), 181.08 (100).

HRMS (ESI): *m/z* (C₁₄H₁₁N₂I₂) = calc.: 460.90061, found: 460.90031 ± 0.65 ppm.

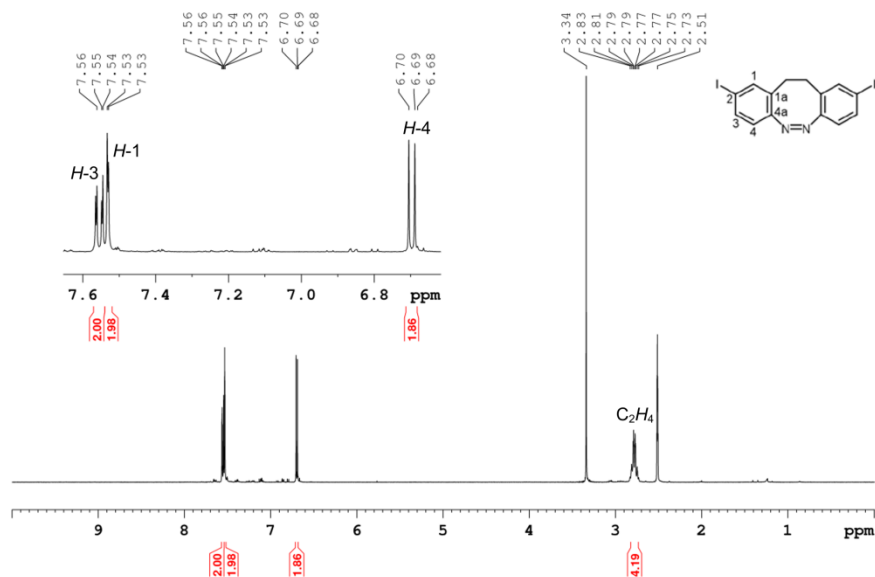


Figure S14: ¹H NMR spectrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) of compound 7.

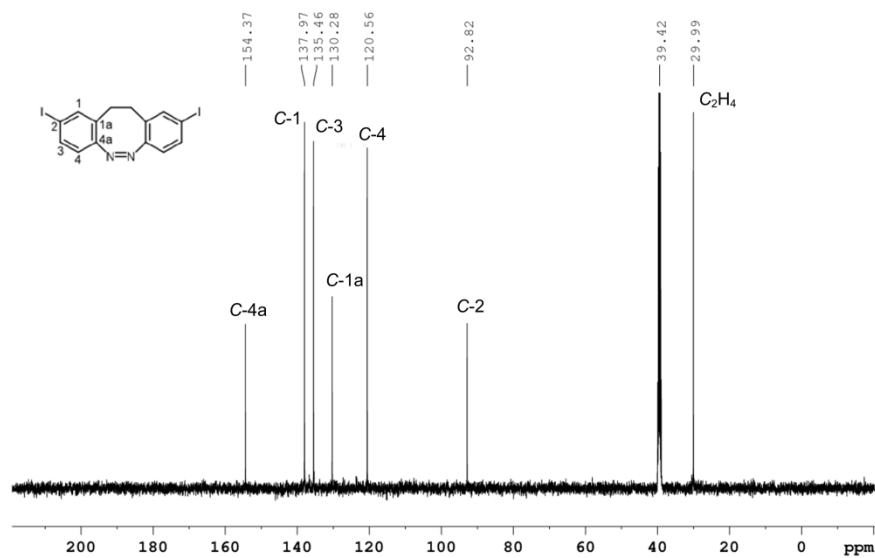
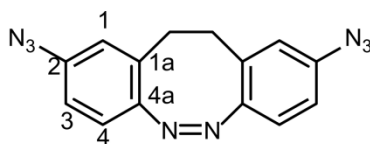


Figure S15: ¹³C NMR spectrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) of compound 7.

2.2.2 2,9-Diazido-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocine (8)



2,9-Diiodo-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocine (**7**, 1.17 g, 2.54 mmol), sodium azide (659 mg, 10.1 mmol), copper(I) iodide (97.0 mg, 507 μ mol) and 1,2-dimethylethylenediamine (67.0 mg, 761 μ mol) were dissolved under a nitrogen atmosphere in a ethanol/water mixture (3:7, 50 mL) and dimethyl sulfoxide (10 mL) was added. The resulting mixture was heated to 100 °C for 15 h and additional quantities of sodium azide (373 mg, 5.74 mmol), copper(I) iodide (55.0 mg, 287 μ mol) and 1,2-dimethylethylenediamine (38.0 mg, 431 μ mol) were added. After heating the mixture to 100 °C for an additional 6 h, the solution was cooled to room temperature, extracted with dichloromethane (3 x 100 mL) and the combined organic layers were washed with sat. sodium chloride solution (200 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate; 10:1 to 3:1) to obtain a yellow solid (**8**, 500 mg, 1.72 mmol, 68%).

Melting point: 132 °C.

R_f: 0.52 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

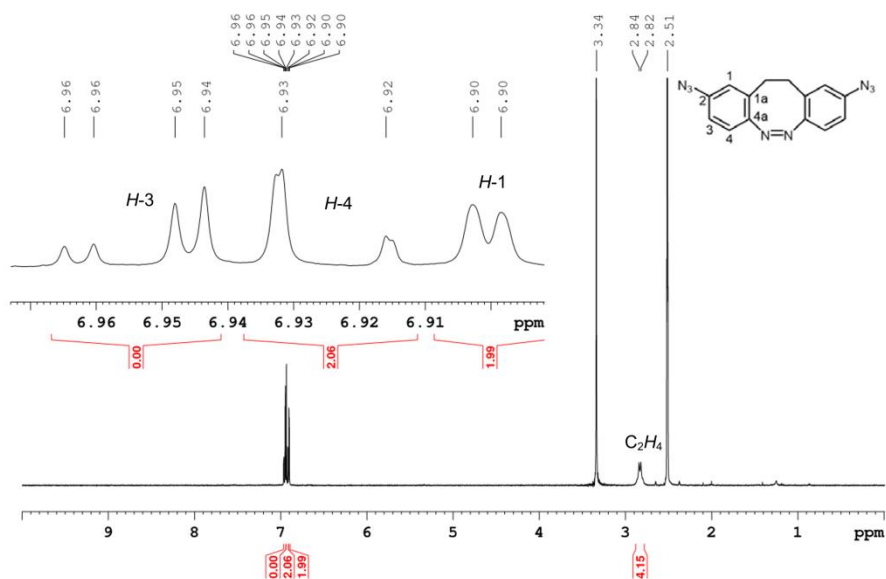
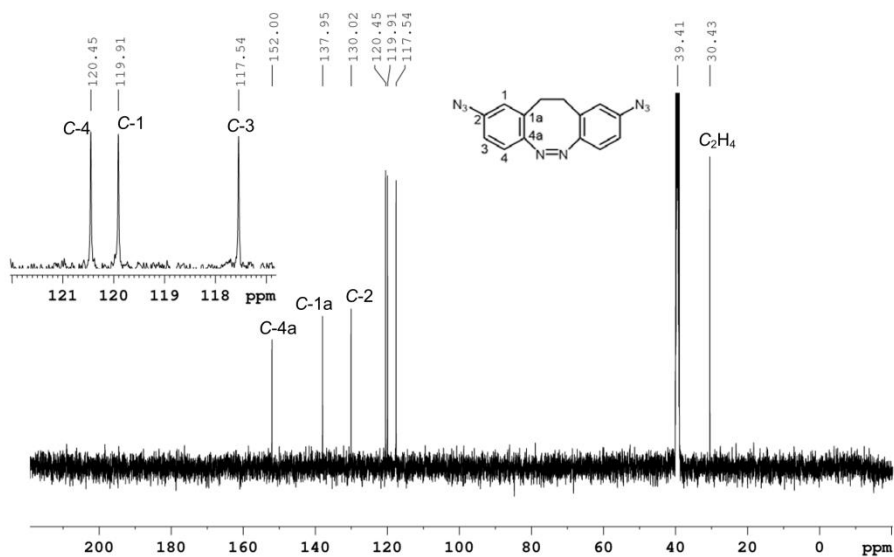
¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 6.95 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2H, *H*-3), 6.92 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2H, *H*-4), 6.90 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2H, *H*-1), 2.87-2.80 (m, 4H, C₂H₄) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 152.0 (C-4), 138.0 (C-1a), 130.0 (C-2), 120.5 (C-4), 119.9 (C-1), 117.5 (C-3), 30.4 (C₂H₄) ppm.

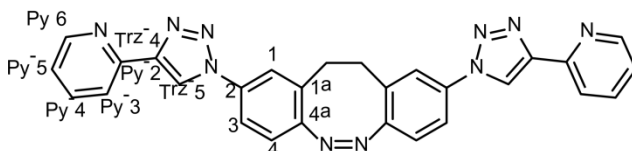
FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2103 (s_{br}), 1597 (w), 1570 (w), 1479 (m), 1427 (w), 1298 (s), 1280 (s), 1266 (s), 1177 (w), 891 (m), 824 (m), 804 (m), 681 (m), 533 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 375.00 (70), 290.10 (7) [M]⁺, 220.09 (100), 190.07 (70), 165.07 (80).

HRMS (EI 70 eV): *m/z* (C₁₄H₁₀N₈) = calc.: 290.10271, found: 290.10284 \pm 0.13 ppm.

Figure S16: ¹H NMR spectrum (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K) of compound **8**.Figure S17: ¹³C NMR spectrum (125 MHz, DMSO-d₆, 298 K) of compound **8**.

2.2.3 2,9-Bis(4-pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (**1**)



2,9-Diazido-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (**8**, 500 mg, 1.72 mmol), copper(I) iodide (1.31 g, 6.89 mmol), 2-ethynylpyridine (711 mg, 6.89 mmol), *N,N*-diisopropylethylamine (250 μ L, 2.55 mmol) and sodium ascorbate (360 mg, 1.82 mmol) were dissolved under a nitrogen atmosphere in dry and degassed dichloromethane (200 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 6 h, followed by addition of additional copper(I) iodide (1.31 g, 6.89 mmol), 2-ethynylpyridine (711 mg, 6.89 mmol), *N,N*-diisopropylethylamine (250 μ L, 2.55 mmol) and sodium ascorbate (360 mg, 1.82 mmol) and further stirring for 12 h. Saturated aq. ethylenediaminetetraacetic acid (pH 8, 300 mL) was added and the mixture stirred vigorously for 3 h at room temperature. The reaction mixture was extracted with dichloromethane (3 x 100 mL), and the combined organic phases washed with saturated aq. ethylenediaminetetraacetic acid (pH 8, 300 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent evaporated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate; 3:1 to 1:1) to obtain a yellow solid (**1**, 277 mg, 558 μ mol, 32%).

Melting point: 236 °C.

R_f: 0.44 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

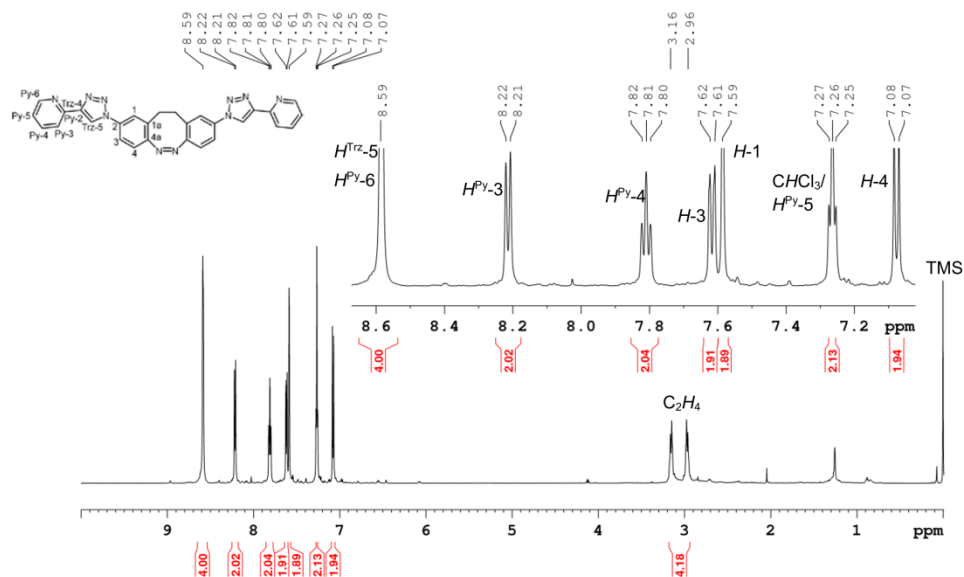
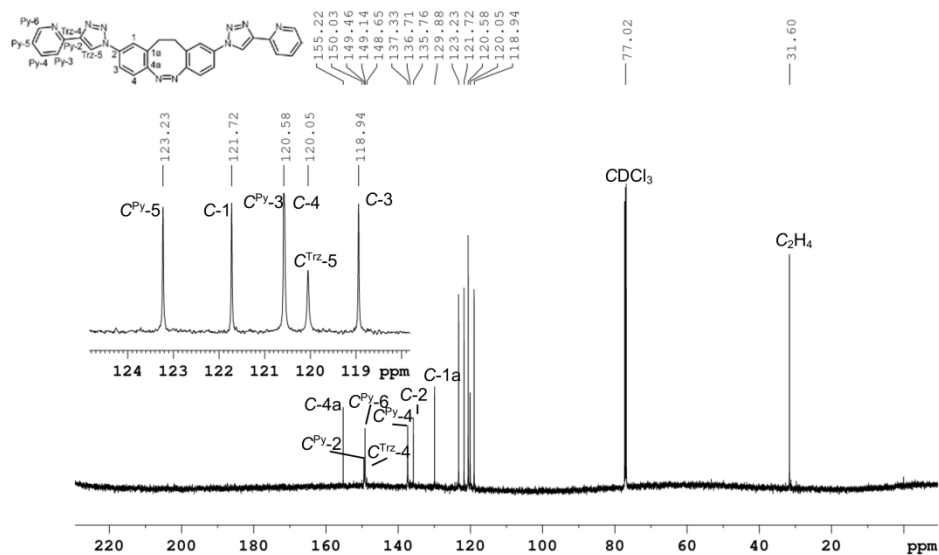
¹H NMR (600 MHz, chloroform-*d*₁, 298 K): δ = 8.62–8.56 (m, 4H, *H*^{Trz-5}, *H*^{Py-6}), 8.21 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, *H*^{Py-3}), 7.81 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 2H, *H*^{Py-4}), 7.62 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-3), 7.59 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-1), 7.26 (m, 2H, *H*^{Py-5}), 7.08 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 2H, *H*-4), 3.20–2.96 (m, 4H, C₂H₄) ppm.

¹³C NMR (151 MHz, chloroform-*d*₁, 298 K): δ = 155.2 (C-4a), 149.5 (C^{Py-2}), 149.1 (C^{Py-6}), 148.7 (C^{Trz-4}), 137.3 (C^{Py-4}), 135.8 (C-2), 129.9 (C-1a), 123.2 (C^{Py-5}), 121.7 (C-1), 120.6 (C^{Py-3}), 120.6 (C-4), 120.1 (C^{Trz-5}), 118.9 (C-3), 31.6 (C₂H₄) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 1736 (w_{br}), 1603 (m), 1494 (m), 1427 (m), 1400 (w), 1363 (w), 1231 (m), 1025 (s), 886 (m), 773 (s), 746 (m), 714 (m) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 496.18 (30) [M]⁺, 468.18 (29), 439.16 (35), 412.16 (45), 411.16 (100), 333.12 (35), 295.12 (50), 293.10 (95), 292.10 (40), 267.10 (45), 178.07 (48), 177.07 (50), 176.06 (90), 152.06 (46).

HRMS (EI, 70 eV): *m/z* (C₂₈H₂₀N₁₀) = calc.: 496.18724, found: 496.18640 \pm 1.69 ppm.

Figure S18: ¹H NMR spectrum (600 MHz, chloroform-d₁, 298 K) of ligand **1**.Figure S19: ¹³C NMR spectrum (151 MHz, chloroform-d₁, 298 K) of ligand **1**.

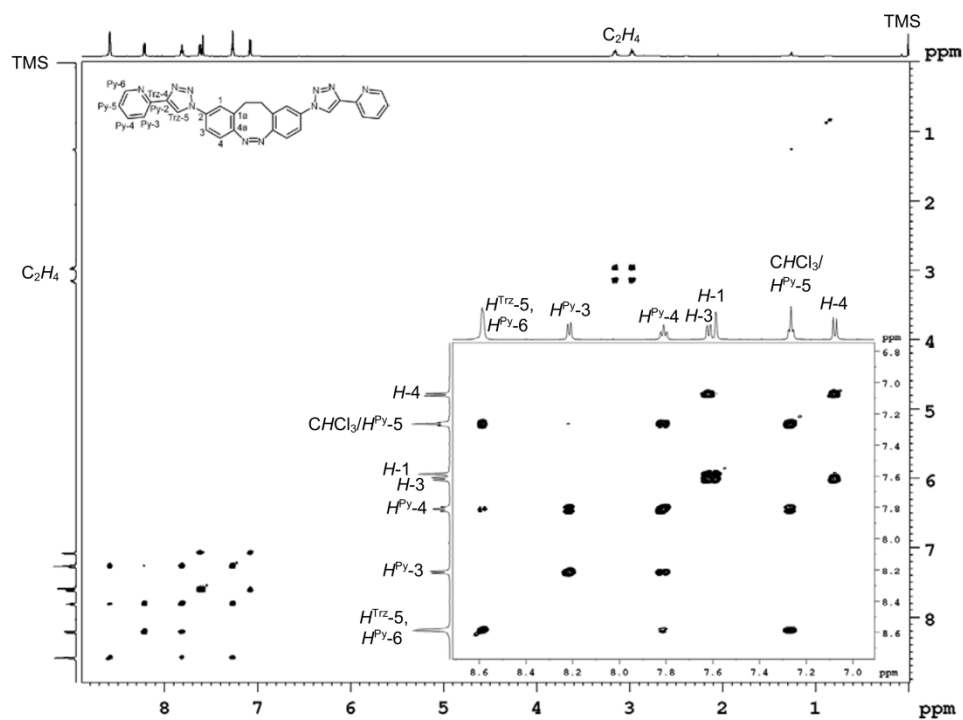


Figure S20: ¹H-¹H COSY NMR spectrum (600 MHz, chloroform-d₁, 298 K) of ligand 1.

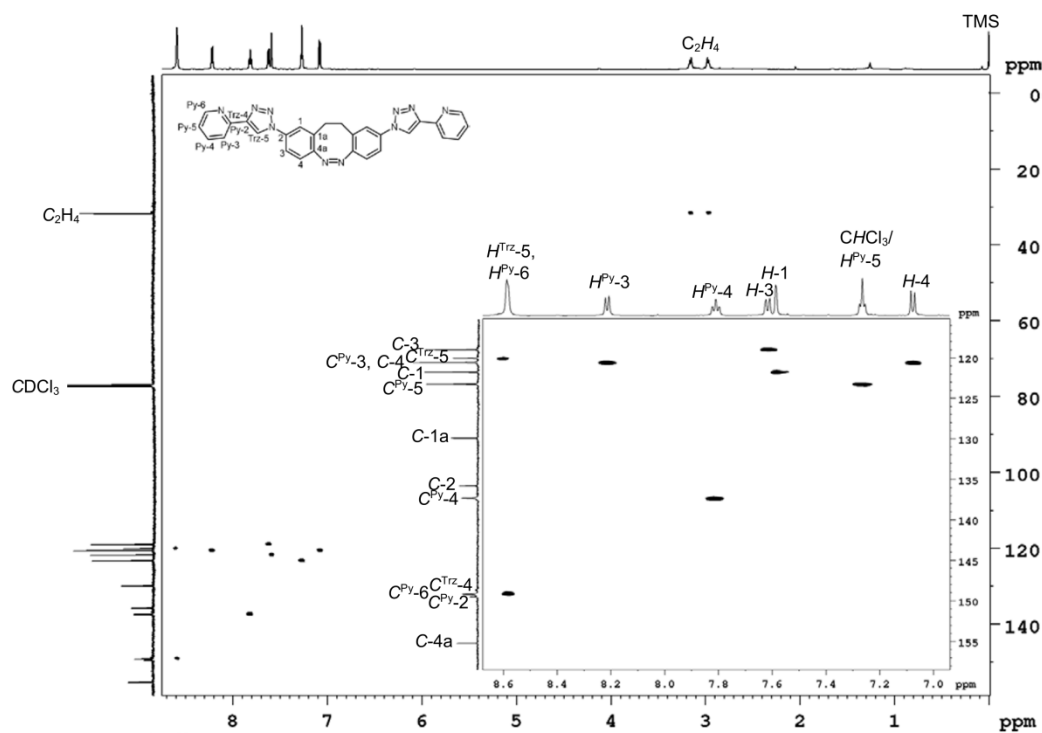
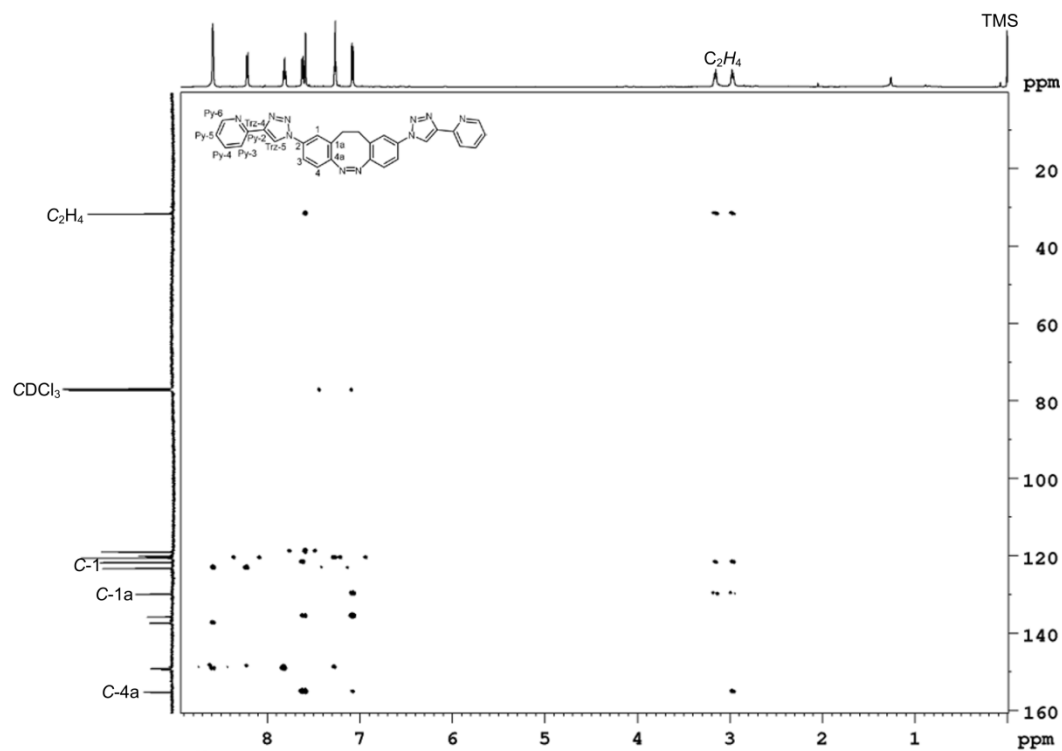


Figure S21: ^1H - ^{13}C HSQC NMR spectrum (600 MHz/151 MHz, chloroform- d_1 , 298 K) of ligand 1.



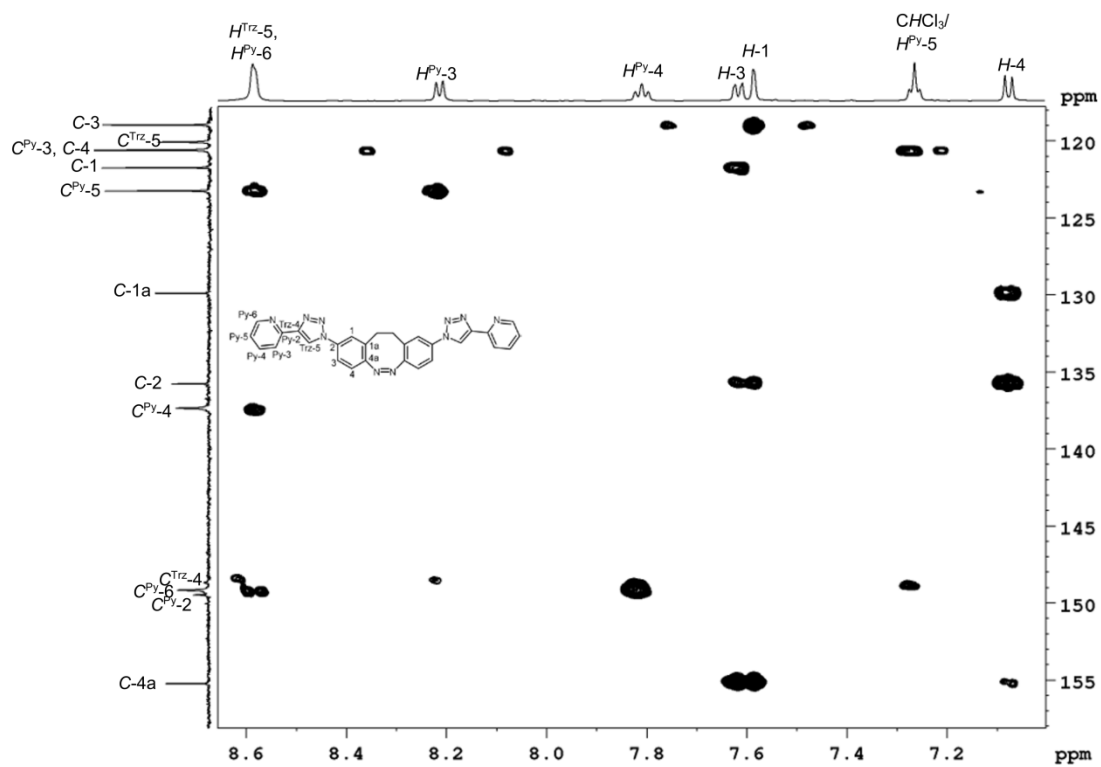
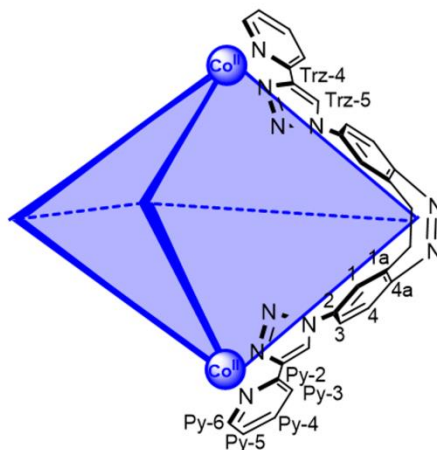


Figure S22.1: Zoomed region of the ^1H - ^{13}C HMBC NMR spectrum (600 MHz/ ^{13}C 151 MHz, CDCl_3 , 298 K) of ligand **1**.

3. Self-Assemblies

3.1 $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$



2,9-Bis(4-pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (**1**, 9.98 mg, 20.0 μmol) and cobalt(II) tetrafluoroborate hexahydrate (4.58 mg, 13.4 μmol) were dissolved in acetonitrile (3 mL). The solution was gently shaken for 2 min, added to diethyl ether (10 mL) and centrifuged (10 min, 3000 rpm) followed by removal of the solvent, addition of diethyl ether (10 mL) and centrifuged (10 min, 3000 rpm). The resulting solid was dried for 3 h under reduced pressure and exclusion of light to obtain a yellow solid ($\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$, 13 mg).

^1H NMR (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K): δ = 79.9 (s_{br}, 2H, $H^{\text{Py-6}}$), 66.3 (s, 2H, $H^{\text{Py-3}}$), 47.4 (s, 2H, $H^{\text{Py-5}}$), 41.6 (s, 2H, $H^{\text{Trz-5}}$), 14.9 (s, 2H, $H^{\text{Py-4}}$), 12.3 (s, 2H, $H-3$), 9.1 (s, 2H, $H-4$), 0.1 (s, 2H, $\text{C}_2\text{H}_4^{\text{ax./eq.}}$), -2.2 (s, 2H, $H-1$), -4.3 (s, 2H, $\text{C}_2\text{H}_4^{\text{ax./eq.}}$) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K): δ = 644.3 (s), 605.8 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 181 Hz, $\text{C}^{\text{Py-5}}$), 513.7 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 158 Hz, $\text{C}^{\text{Py-3}}$), 255.9 (s), 221.2 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 191 Hz, $\text{C}^{\text{Trz-5}}$), 180.0 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 167 Hz, C-3), 154.8 (s), 145.7 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 157 Hz, C-4), 136.8 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 161 Hz, $\text{C}^{\text{Py-4}}$), 125.7 (s), 108.2 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 157 Hz, C-1), 90.0 (unresolved d), 26.0 (t, $^1J_{\text{CH}}$ = 126 Hz, $\text{C}_2\text{H}_4^{\text{ax./eq.}}$), -4.8 (s), -181.9 (s) ppm.

MS (ESI): m/z = 1867.4415 [$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3 + 3\text{BF}_4$] $^+$, 890.2171 [$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3 + 2\text{BF}_4$] $^{2+}$, 564.4772 [$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3 + \text{BF}_4$] $^{3+}$, 525.6538 [$\text{Co}_1(\mathbf{1-Z})_2$] $^{2+}$, 401.8572 [$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$] $^{4+}$.

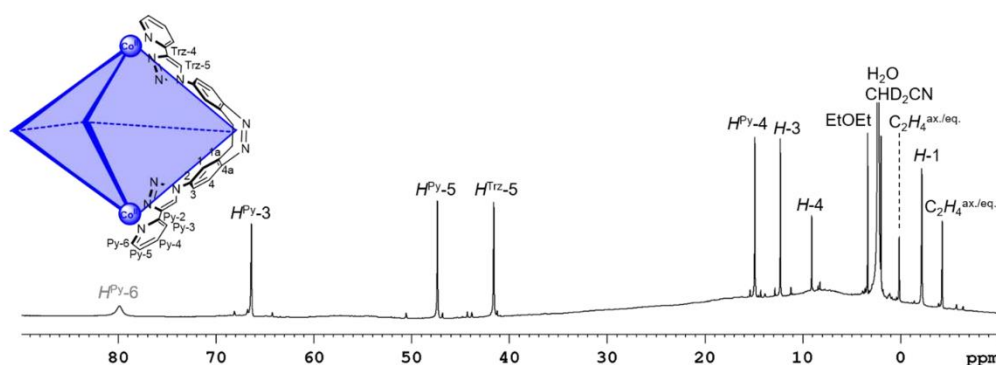


Figure S23: ^1H NMR spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$.

The ^{13}C spectra (Figures S24-S25) were assigned based on the HMQC spectra (Figures S27-S28). The tertiary carbon $\text{C}^{\text{Py-6}}$ could not be assigned unambiguously due to the absence of a cross-peak in the HMQC, most likely due to the broad linewidth (> 70 Hz) in the ^1H NMR spectrum.^[1] The assignment of this carbon and the quaternary carbon signals (singlets) were tentatively assigned in grey based on related complexes.^[4]

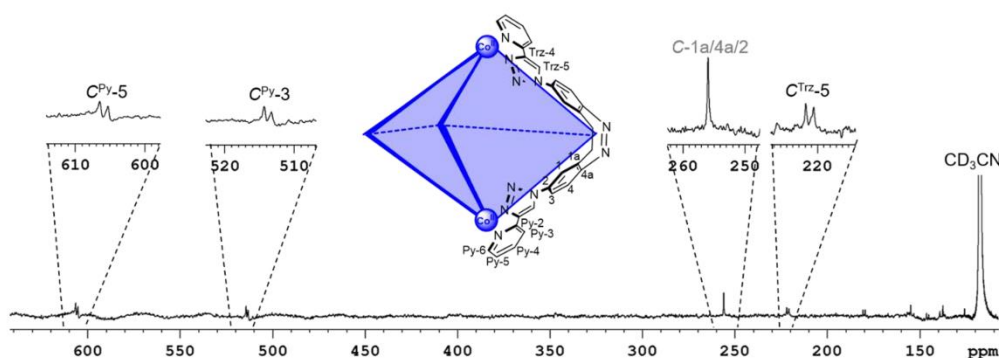


Figure S24: ^{13}C NMR spectrum (125 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$.

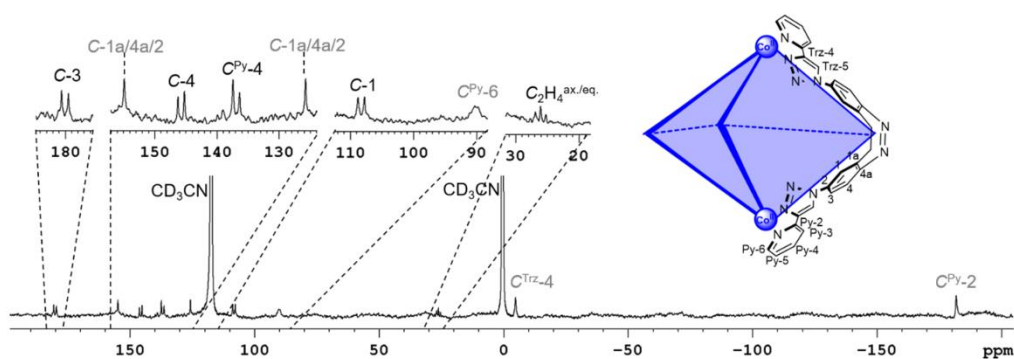
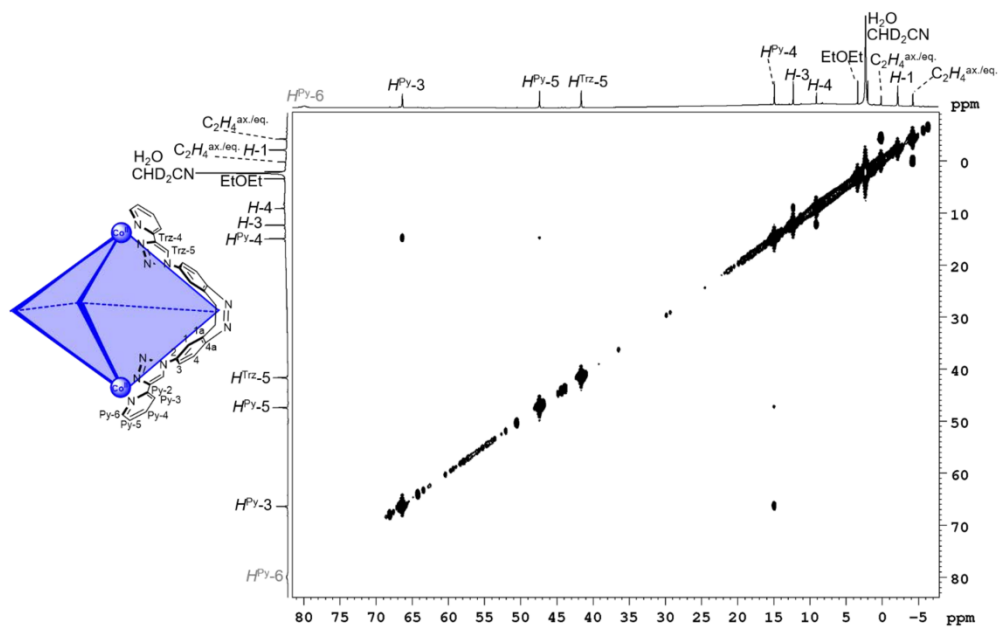
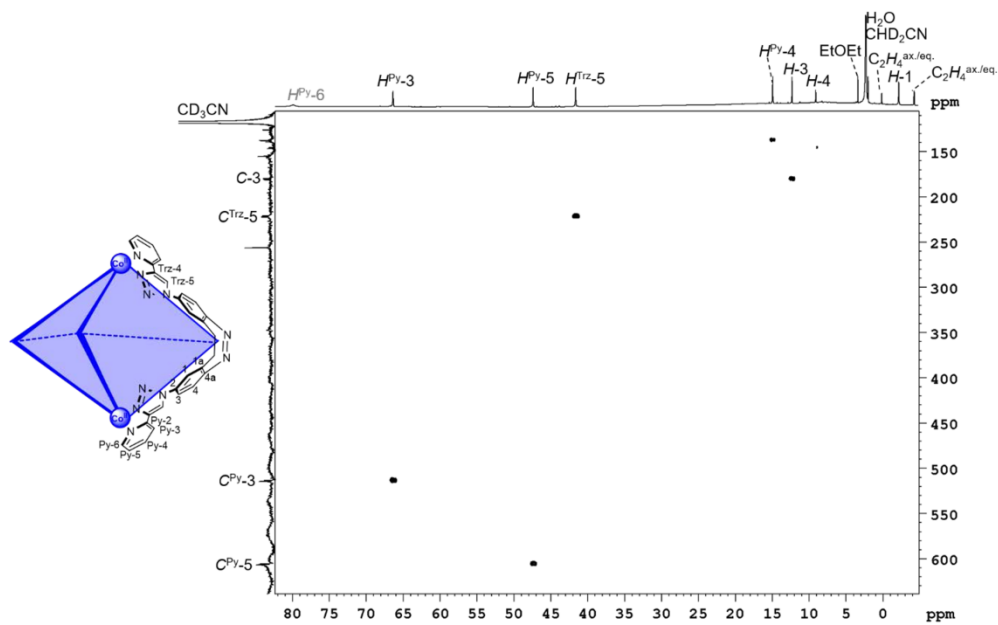


Figure S25: ^{13}C NMR spectrum (125 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$.

Figure S26: ^1H - ^1H COSY spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$.Figure S27: HMQC spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(1\text{-Z})_3$.

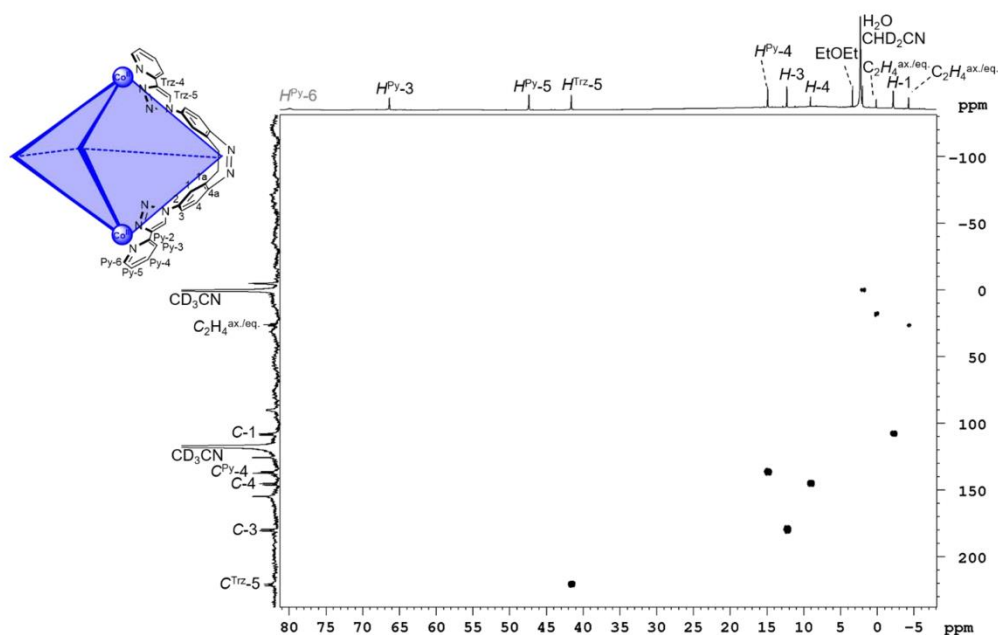


Figure S28: HMQC spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$.

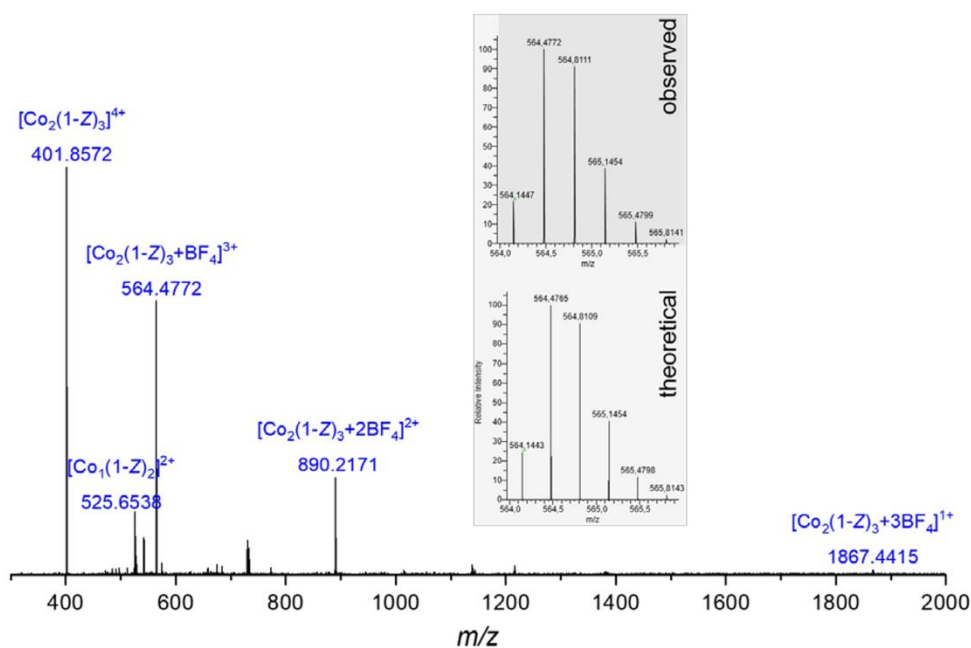


Figure S29: HR ESI mass spectrum of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ in the insets the observed and theoretical isotope patterns.

Heating an NMR sample of isolated $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ for 20 h at 50 °C showed no change in signals in the ^1H NMR spectrum as shown in Figure S30.

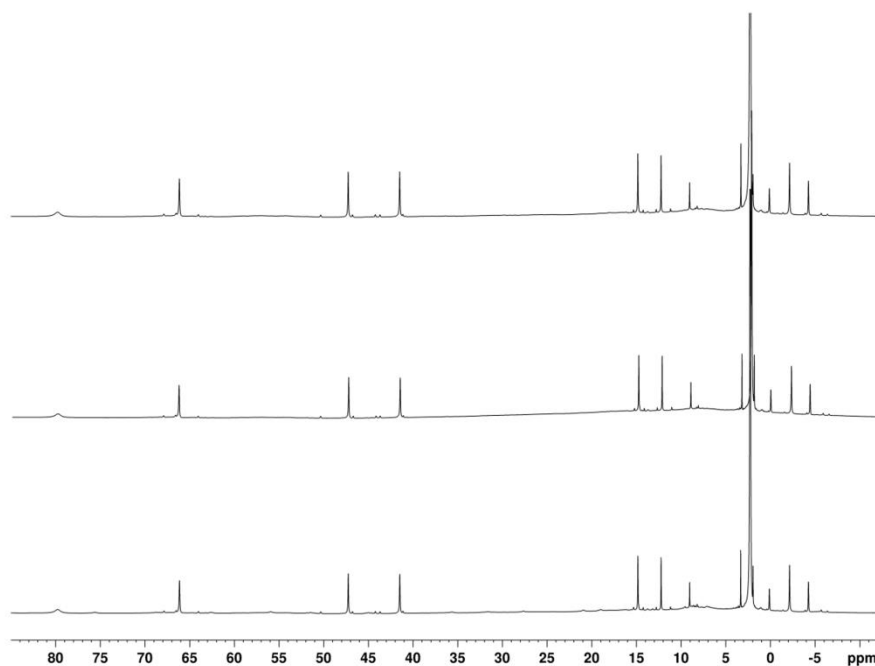


Figure S30: ^1H NMR spectrum of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) after preparation as described above (bottom), after standing at room temperature for 6 months and after (top) heating for 20 h at 50 $^\circ\text{C}$.

3.2 Mixture of Ill-Defined Species with **1-E** and $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$

$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (prepared as described in Section 3.1, 6.51 mg, 3.00 μmol) was dissolved in 0.5 mL of acetonitrile- d_3 and the sample was irradiated with 385 nm for 2 min in order to obtain the mixture of ill-defined species formed with ligand **1-E** and $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (Figure S31).

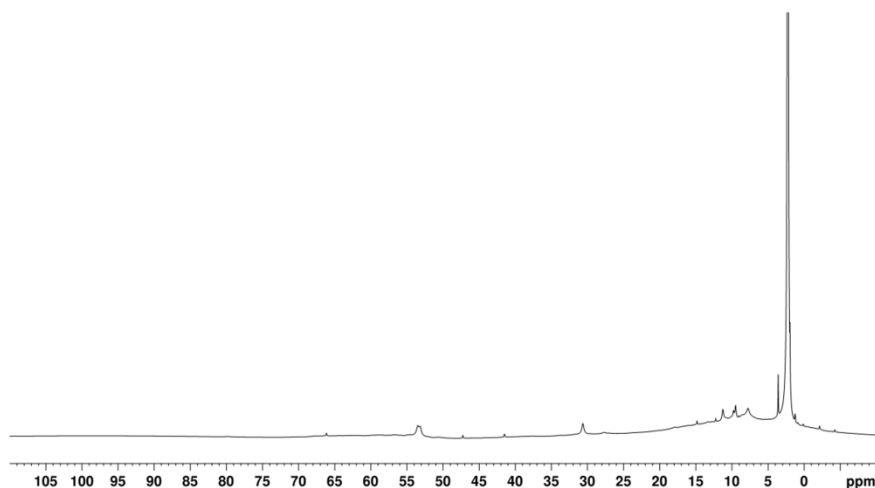
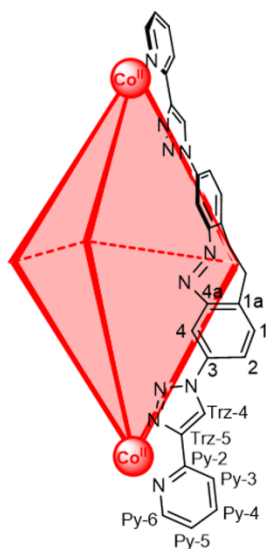


Figure S31: ^1H NMR spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of the mixture of ill-defined species containing ligand **1-E** and $\text{Co}(\text{BF}_2)_4$.

3.3 $\text{Co}_2(\text{2-E})_3$



3,8-Bis(4-pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (**2**, 9.98 mg, 20.0 μmol) and cobalt(II) tetrafluoroborate hexahydrate (4.58 mg, 13.4 μmol) were dissolved in acetonitrile (3 mL). The solution was irradiated with 385 nm for 40 minutes while air-cooling and stirring. The bright red solution was added to diethyl ether (10 mL) and centrifuged (10 min, 3000 rpm) followed by removal of the solvent, addition of diethyl ether

36

(10 mL) and centrifuged (10 min, 3000 rpm). The resulting solid was dried for 45 minutes *in vacuo* and exclusion of light to obtain a red solid ($\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$, 12 mg).

^1H NMR (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K): δ = 98.5 (s_{br}, 2H, $H^{\text{Py-6}}$), 61.8 (s, 2H, $H^{\text{Py-3}}$), 49.5 (s, 2H, $H^{\text{Py-5}}$), 37.7 (s, 2H, $H^{\text{Trz-5}}$), 13.8 (s, 2H, $H^{\text{Py-4}}$), 11.9 (s, 2H, $H-2$), 9.1 (s, 2H, $H-1$), 2.1 (s, 2H, $\text{C}_2\text{H}_4^{\text{ax./eq.}}$), 1.5 (s, 2H, $\text{C}_2\text{H}_4^{\text{ax./eq.}}$), -4.7 (s, 2H, $H-4$) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K): δ = 597.8 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 163 Hz, $\text{C}^{\text{Py-5}}$), 510.6 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 161 Hz, $\text{C}^{\text{Py-3}}$), 257.0 (s), 228.8 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 173 Hz, $\text{C}^{\text{Trz-5}}$), 172.9 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 173 Hz, C-2), 153.0 (s), 151.8 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 156 Hz, C-1), 137.5 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 179 Hz, $\text{C}^{\text{Py-4}}$), 135.2 (s), 98.4 (unresolved d), 97.4 (d, $^1J_{\text{CH}}$ = 166 Hz, C-4), 29.6 (t, $^1J_{\text{CH}}$ = 119 Hz, $\text{C}_2\text{H}_4^{\text{ax./eq.}}$), -19.6 (s), -187.5 (s) ppm.

MS (ESI, acetonitrile): m/z = 564.4756 [$\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3 + \text{BF}_4$] $^{3+}$, 525.6535 [$\text{Co}_1(\mathbf{2-E})_2$] $^{2+}$, 401.8570 [$\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$] $^{4+}$.

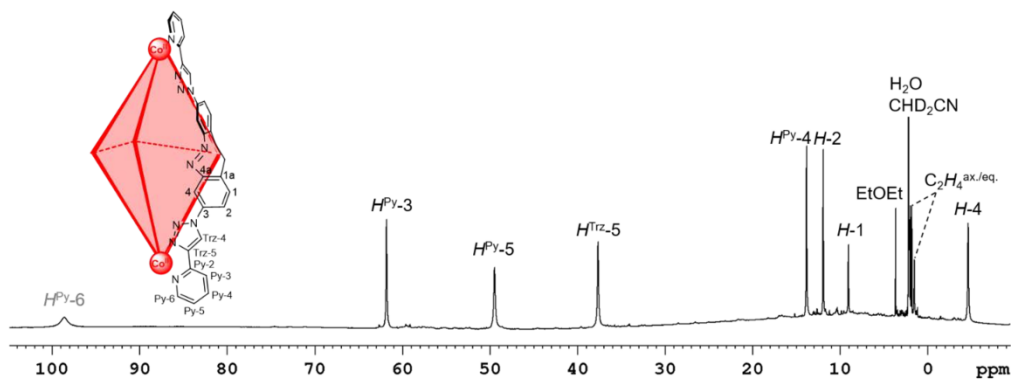


Figure S32: ^1H NMR spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$.

The ^{13}C spectra (Figures S33-S34) were assigned based on the HMQC spectra (Figures S36-S37). The tertiary carbons $\text{C}^{\text{Py-5}}$ and $\text{C}^{\text{Py-6}}$ could not be assigned unambiguously due to the absence of a cross-peak in the HMQC, most likely due to the broad linewidth (> 70 Hz) in the ^1H NMR spectrum.^[1] The assignment of these carbons and the quaternary carbon signals (singlets) were tentatively assigned in grey based on related complexes.^[4]

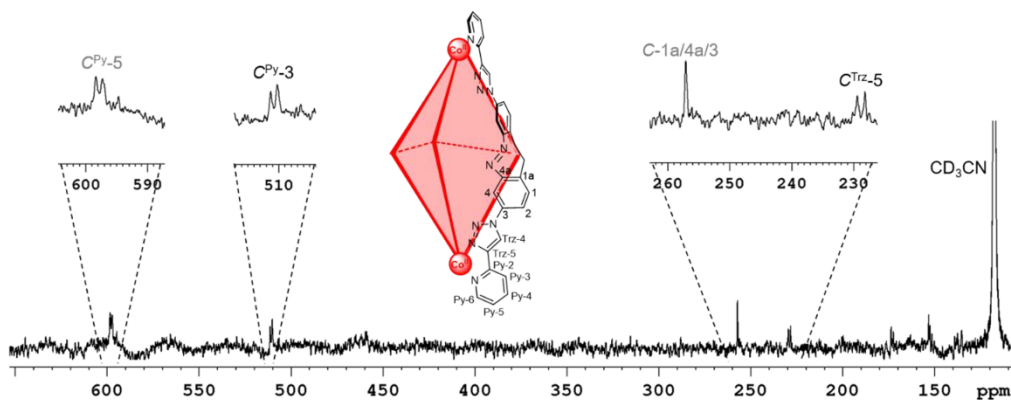


Figure S33: ^{13}C NMR spectrum (125 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$.

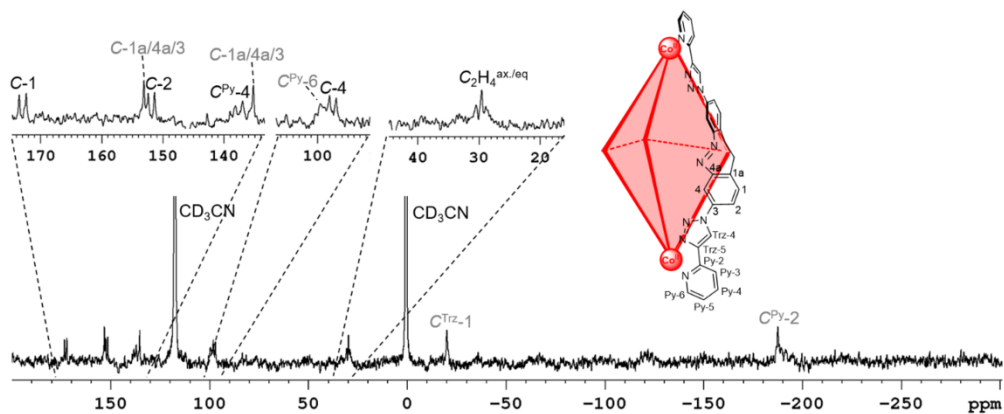


Figure S34: ^{13}C NMR spectrum (125 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(2\text{-E})_3$.

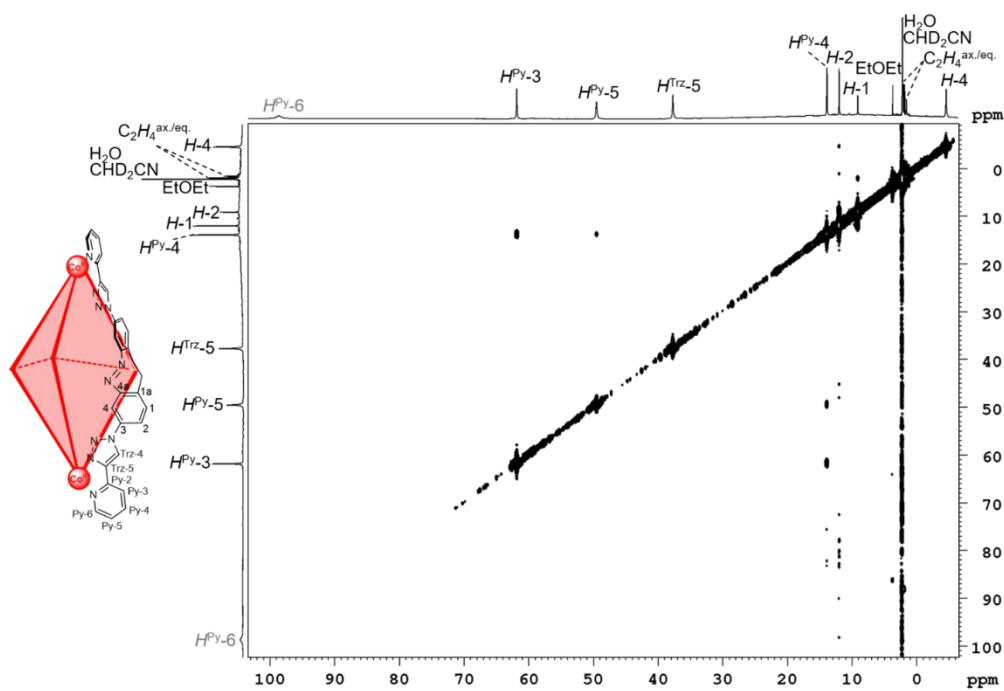
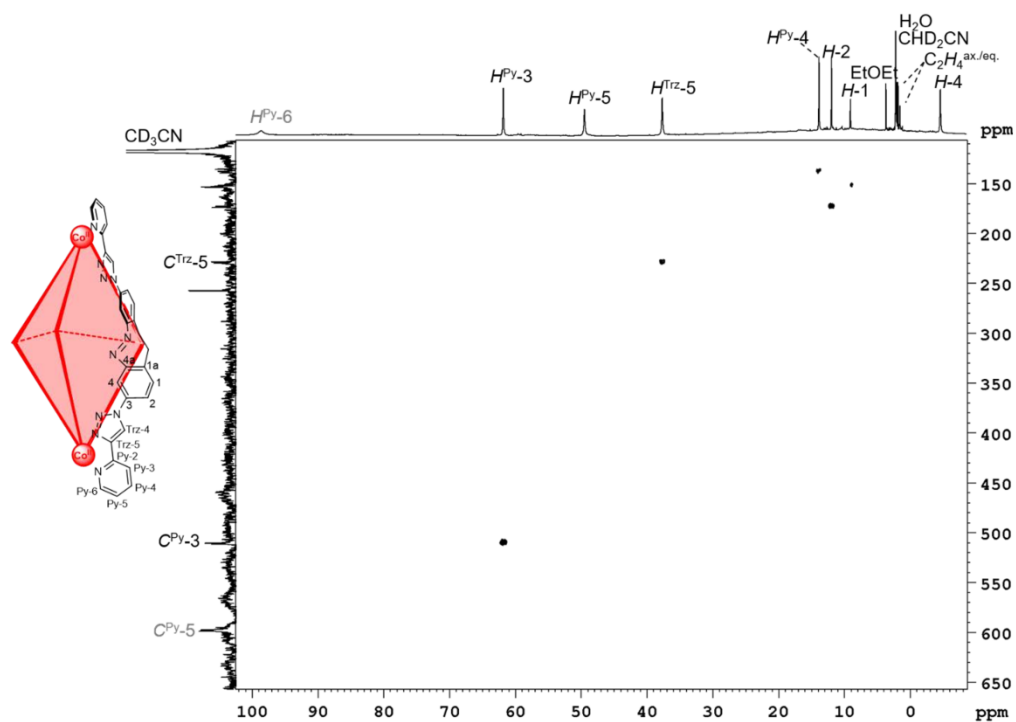
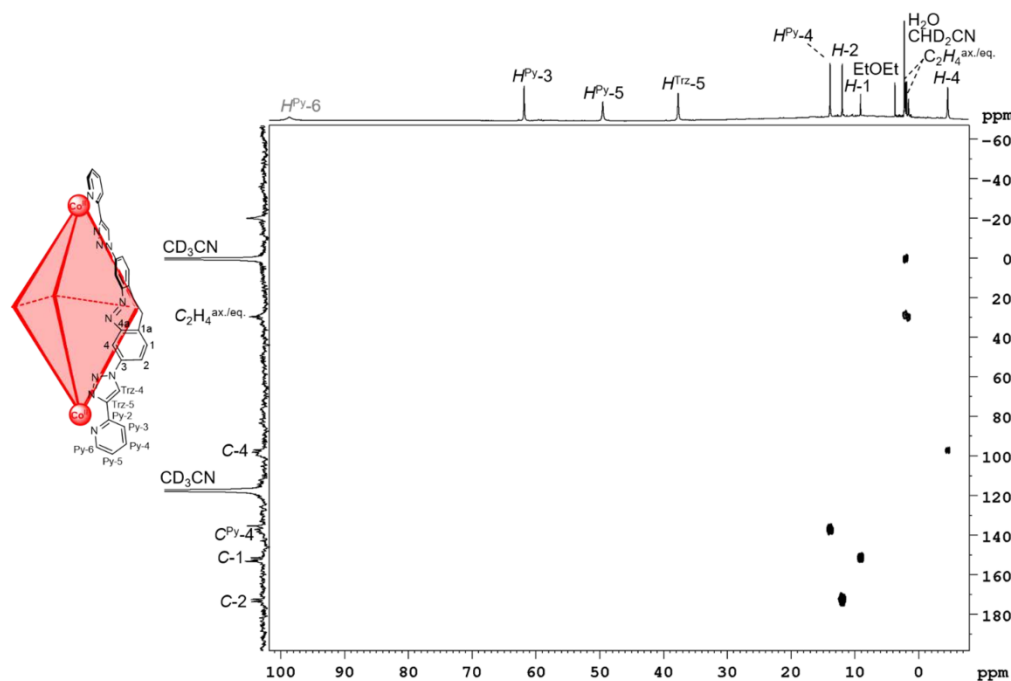


Figure S35: ^1H - ^1H COSY spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(2\text{-E})_3$.

Figure S36: HMQC spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$.Figure S37: HMQC spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$.

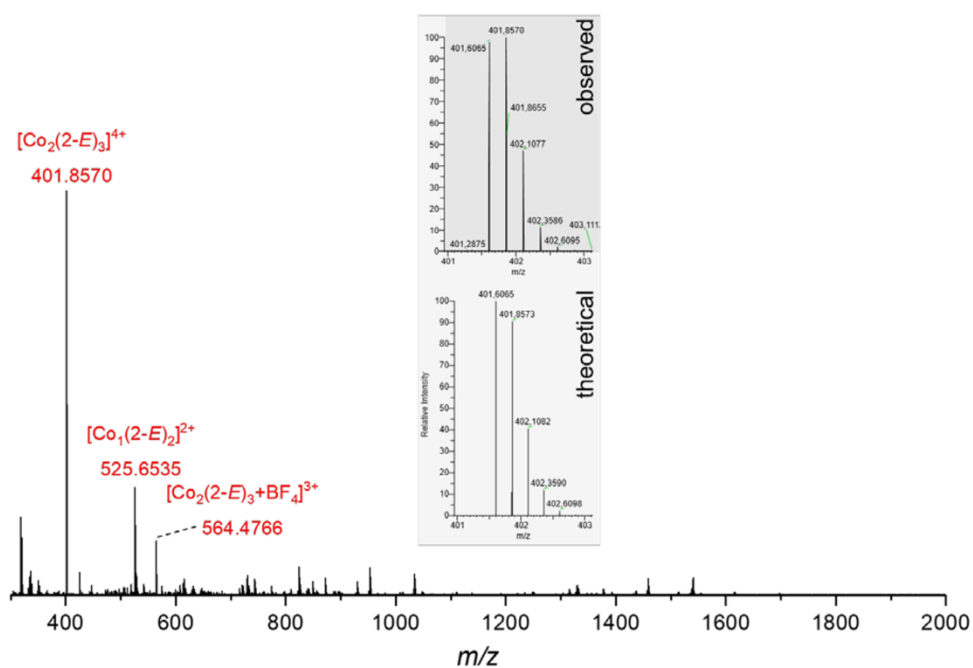


Figure S38: HR-ESI mass spectrum of $\text{Co}_2(2\text{-E})_3$ in the insets the observed and theoretical isotope patterns.

3.4 Mixture of Ill-Defined Species with 2-Z and $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$

$\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ was prepared as described in Section 3.3. An NMR sample with a concentration of 6 mM in acetonitrile- d_3 was then irradiated with 520 nm for 2 min in order to obtain the mixture of ill-defined species formed with ligand **2-Z** and $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ (Figure S39).

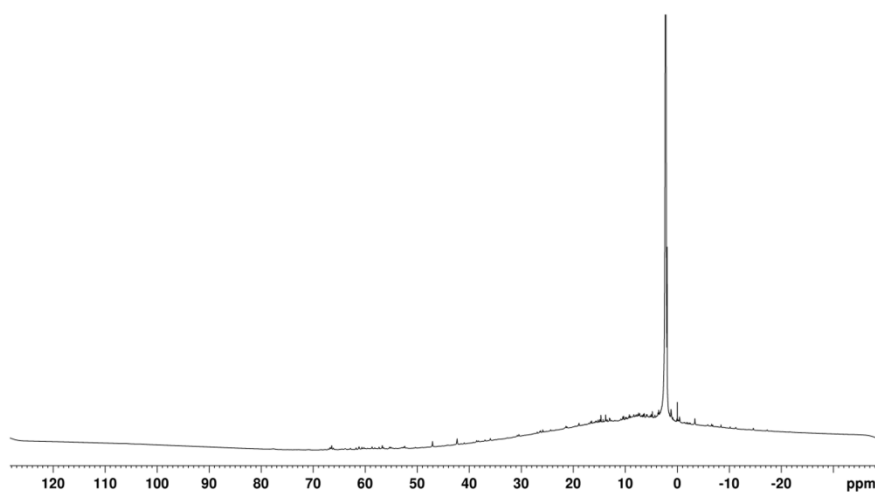


Figure S39: ^1H NMR spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of ligand **2-Z** and $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$.

Heating of the NMR sample for 20 h at 50 °C showed no change in signals in the ^1H NMR spectrum as shown in Figure S40.

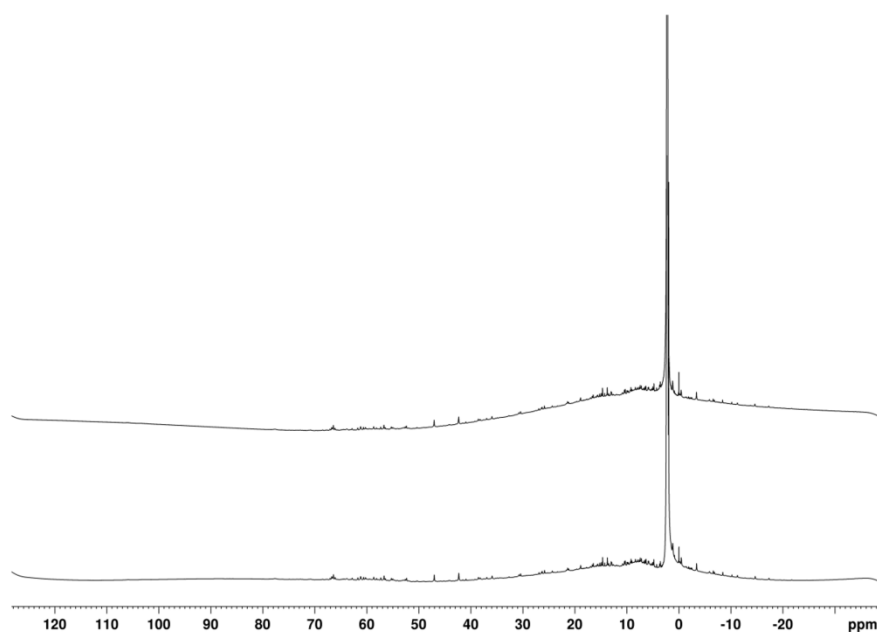


Figure S40: ¹H NMR spectrum (600 MHz, acetonitrile-d₃, 298 K) of the mixture of ill-defined species formed with ligand **2-Z** and Co(BF₄)₂ before (bottom) and after (top) heating for 20 h at 50 °C.

4. Photochemical characterization of the ligands

The photoswitching properties of the two ligands **1** and **2** in acetonitrile were investigated via NMR spectroscopy and UV/vis spectroscopy. Both ligands were converted from their thermodynamically stable *Z*-configuration into the metastable *E*-form by excitation of the corresponding $n\text{-}\pi^*$ bands (λ_{max} : **1**: 402 nm, **2**: 399 nm). An irradiation wavelength of 385 nm was chosen to minimise back-isomerisation from simultaneous excitation of the $n\text{-}\pi^*$ transition (491 nm for ligand **1** and 485 nm for ligand **2**).

The photostationary state (PSS) for *Z* to *E* photoisomerization was determined via ^1H NMR measurements through integration of the Trz-5 protons for the *Z*- and *E*-configurations following irradiation with 385 nm for 2 minutes at 298 K. The PSS was found to be 76% for ligand **1** (0.5 mM solution, Figures S41-S42) and 72% for ligand **2** (0.25 mM solution, Figures S45-S46). These lower conversion rates compared to the parent diazocine (92%)^[6] were attributed to band overlap due to slightly red-shifted $\pi\text{-}\pi^*$ absorption bands.

The half-life ($t_{1/2}$) was determined from UV/vis relaxation measurements following irradiation with 385 nm for 2 minutes and UV/vis spectra were measured every 10 min. $\ln(A/A_0)$ at 491 nm (ligand **1**) or 485 nm (ligand **2**) was plotted as a function of time and by linear fitting of the following equation (where m is the slope), the thermal half-life was determined to be 2.0 hours for ligand **1** (Figures S43-S44) and 5.5 hours for ligand **2** (Figures S47-S48).

$$t = \frac{\ln 2}{-m}$$

For the photochemical experiments, the following amounts of the respective ligand were dissolved in acetonitrile (deuterated for the NMR experiments). The samples were prepared under exclusion of light.

Table S1: Amounts of ligands to achieve the needed concentration.

Concentration	Ligand (mg)	Acetonitrile (mL)
0.5 mM (UV/vis)	0.744	3.00
0.5 mM (NMR)	0.124	0.50
0.25 mM (UV/vis)	0.372	3.00
0.25 mM (NMR)	0.062	0.50

4.1 Ligand 1

4.1.1 ^1H NMR measurements

The PSS (photostationary state) for ligand **1** (0.5 mM in acetonitrile- d_3) was determined to be 76% (Figures S41-S42).

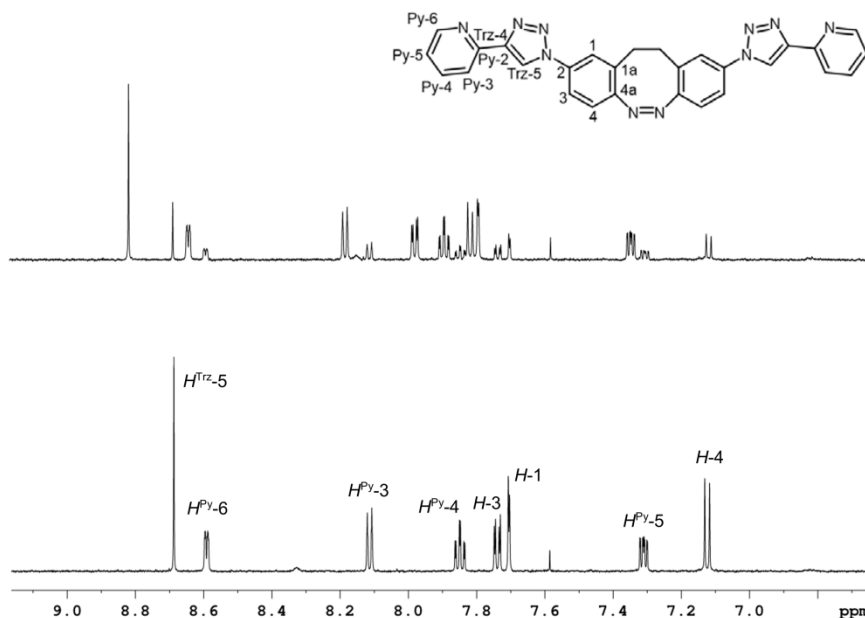


Figure S41: ^1H NMR spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of aromatic region of ligand **1** before (bottom) and after irradiation with 385 nm for 2 min (top).

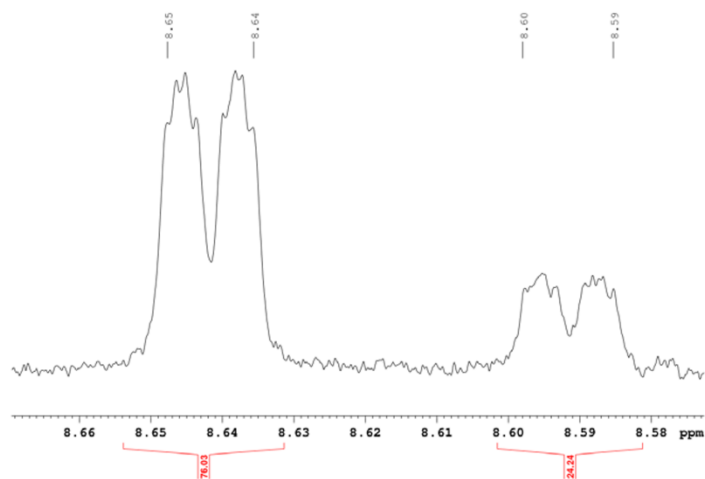


Figure S42: Zoomed region of the ^1H NMR spectrum (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of ligand **1** after irradiation with 385 nm for 2 min and integration for determination of the PSS.

4.1.2 UV/vis measurements

Following conversion of ligand **1** to its metastable *E*-form by irradiation with 385 nm for 2 min, UV/vis relaxation measurements (0.5 mM, acetonitrile, 298.15 K, $\Delta T = 10$ min) and fitting $\ln(A/A_0)$ at 491 nm as a function of time gave the half-life time ($t_{1/2}$) of compound **1** as 2.0 h (Figures 43-44).

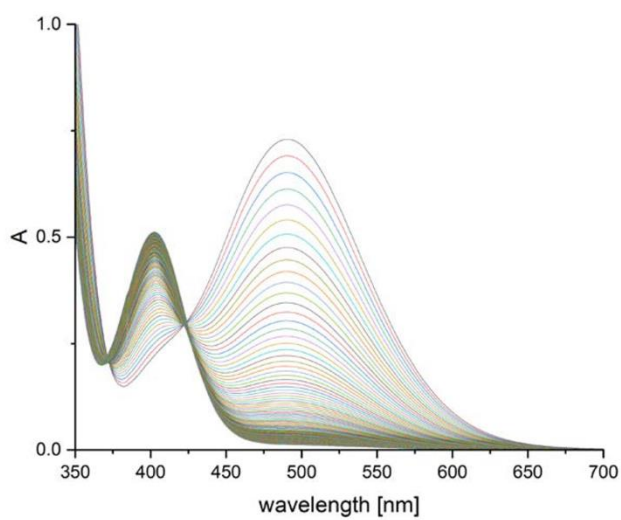


Figure S43: UV/vis relaxation experiment of compound **1** (0.5 mM, acetonitrile, 298.15 K, $\Delta T = 10$ min) after irradiation with 385 nm for 2 min and sequential measurement in an interval of 10 minutes.

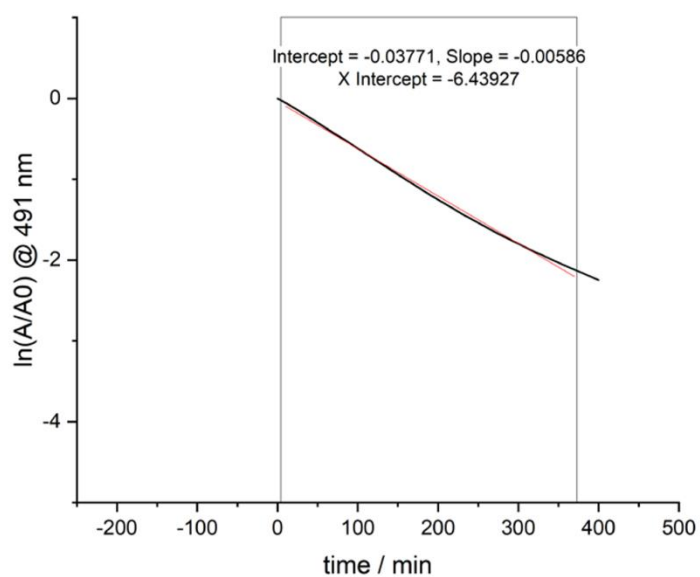
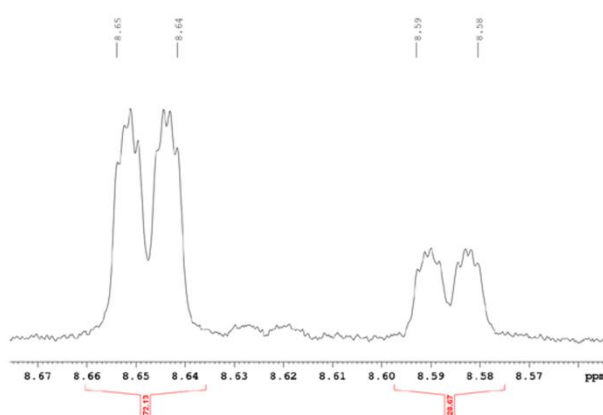
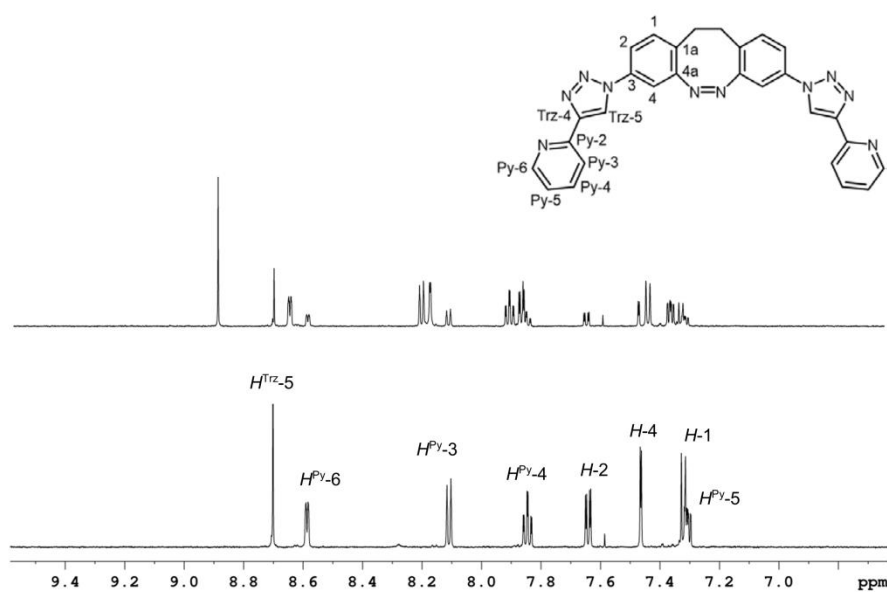


Figure S44: Plot of $\ln(A/A_0)$ measured at 491 nm of compound **1** as a function of time and linear fitting.

4.2.1 ^1H NMR measurements



4.2.2 UV/vis measurements

Following conversion of ligand **2** to its metastable *E*-form by irradiation with 385 nm for 2 min, UV/vis relaxation measurements (0.25 mM, acetonitrile, 298.15 K, $\Delta T = 10$ min) and fitting $\ln(A/A_0)$ at 491 nm as a function of time gave the half-life time ($t_{1/2}$) of compound **2** as 5.5 h (Figures 47-48).

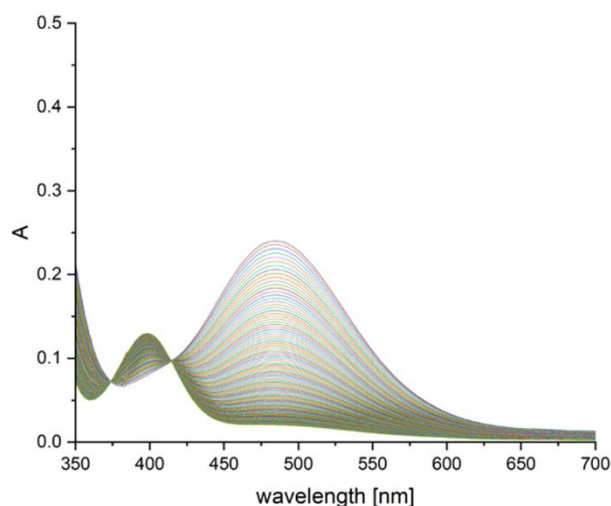


Figure S47: UV/vis relaxation experiment of ligand **2** (0.25 mM, acetonitrile, 298.15 K, $\Delta T=10$ min) after irradiation with 385 nm and sequential measurement in an interval of 10 minutes.

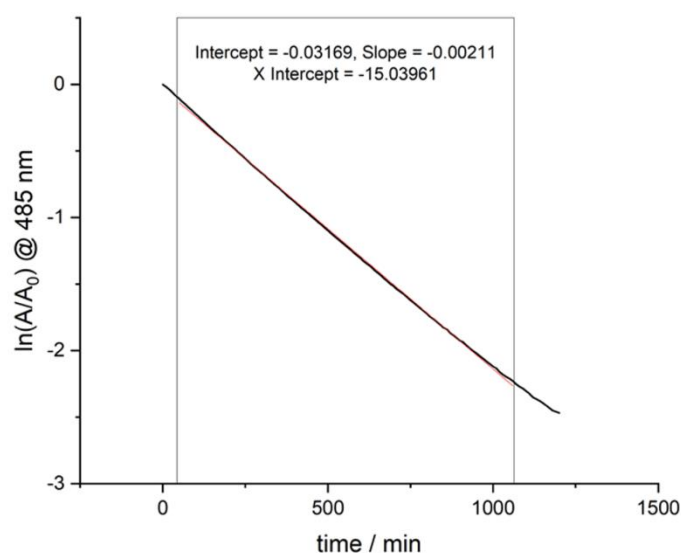


Figure S48: Plot of $\ln(A/A_0)$ measured at 485 nm of ligand **2** as a function of time and linear fitting.

5. Photochemical characterization of the self-assemblies

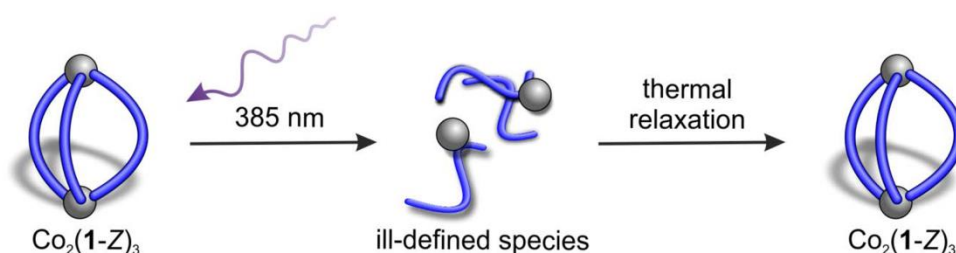
The photochemical properties of the self-assemblies were investigated via NMR spectroscopy and UV/vis spectroscopy in acetonitrile using similar methods to those in Section 4. Similar absorption maxima were observed for $n\text{-}\pi^*$ bands of the ligands in the absence and presence of cobalt(II) ions (Table S2) and therefore, an irradiation wavelength of 385 nm was chosen to minimize back-isomerization from simultaneous excitation of the $n\text{-}\pi^*$ transition of the *E*-configuration (491 nm for ligand **1** and 483 nm for ligand **2** in the presence of cobalt(II) ions). It was not possible to quantify the PSS following irradiation due to the paramagnetism of the resulting helicate $\text{Co}_2(\mathbf{2}\text{-}E)_3$ and the formation of a mixture of ill-defined species with ligand **1**-Z. Nevertheless, NMR experiments were carried out to identify the species formed upon photoswitching over multiple cycles and from thermal relaxation (Figures S49-S50 and S55-S56). Furthermore, ^1H NMR measurements showed the helicates were stable upon dilution to a concentration of 0.33 mM, the concentration used for UV/vis experiments (Figures S51 and S57).

The half-life ($t_{1/2}$) for both ligands in the presence of Co(II) ions was determined by UV/vis-measurements as 1.6 hours for **1**-*E* (Figures S52-S53) and 9.2 hours for **2**-*E* (Figures S58-S59). The ligands were photostable in the presence of Co(II) ions over multiple cycles using UV/vis spectroscopy (Figures S54 and S60).

Table S3: Photochemical properties of ligands **1** and **2** and their self-assemblies formed with $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$. Note: The PSS for the self-assemblies could not be determined.

Substance	PSS (%)	$t_{1/2}$ (h)	λ_{max} (nm)
Ligand 1	76	2.0	Z: 402, E: 491
Ligand 2	72	5.5	Z: 399, E: 485
Self-assembly with 1 and $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	/	9.2	Z: 404, E: 491
Self-assembly with 2 and $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	/	1.6	Z: 397, E: 483

5.1 Self-assemblies with ligand **1**



5.1.1 NMR measurements

Reversible photoswitching between $\text{Co}_2(\mathbf{1}\text{-}Z)_3$ and the mixture of ill-defined species formed from ligand **1**-*E* and Co(II) ions was possible over 20 cycles (Figure S49) and the mixture of

ill-defined species was observed to convert to $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ following thermal relaxation (Figure S50).

General procedure:

$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (prepared according to Section 3.1, 6.51 mg, 3.00 μmol) was dissolved in 0.5 mL of acetonitrile- d_3 and the ^1H NMR spectrum was recorded.

For the switching experiment (Figure S49), irradiation (385 nm or 520 nm) was carried out for 2 min and during this time the sample was gently shaken. Following irradiation, the sample was left to stand in the dark for 1 min before the ^1H NMR spectrum was measured. A total of 20 irradiation cycles were carried out.

For the thermal relaxation experiment (Figure S50), the sample was irradiated with 385 nm for 2 minutes and a ^1H NMR spectrum was measured. The sample was kept in the dark at room temperature and ^1H NMR spectra were measured over time for 15.5 h.

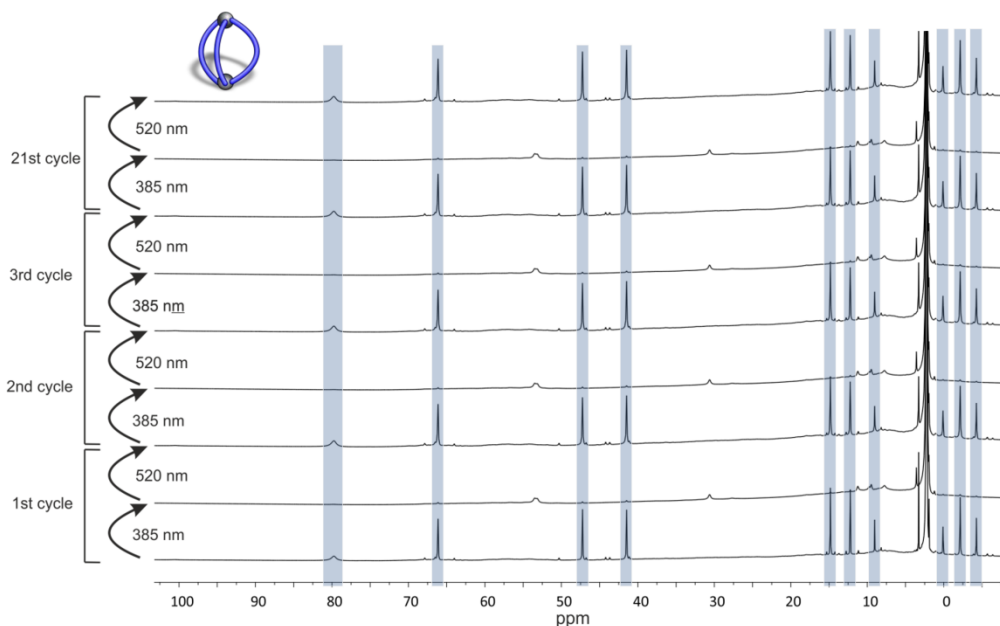


Figure S49: ^1H NMR spectra (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of the reversible photoswitching between $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (6 mM) and a mixture of ill-defined species for over 20 cycles with alternating irradiation of 385 nm and 520 nm for 2 mins each.

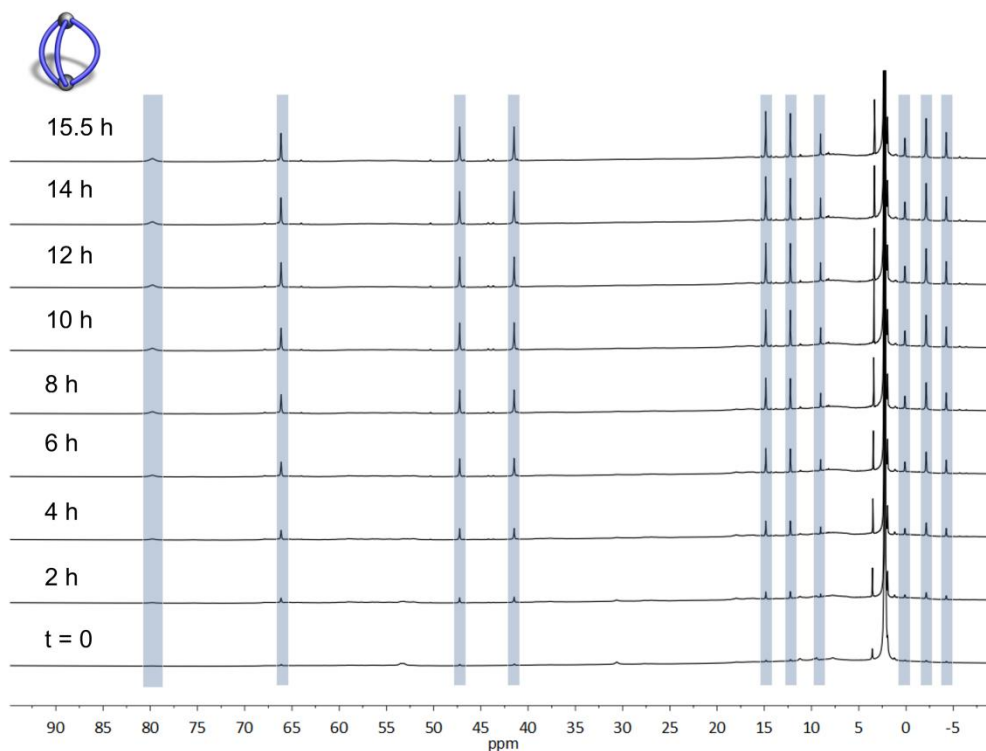


Figure S50: ^1H NMR spectra (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of the mixture of ill-defined species formed from irradiation of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ with 385 nm ($t = 0$) at a concentration of 6 mM and thermal relaxation to $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (blue boxes) over time.

Helicate $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ is stable at the concentration used for the UV/vis measurements (0.33 mM) since similar ^1H NMR spectra are obtained for 0.33 mM (0.36 mg helicate in 0.5 mL acetonitrile- d_3) and 6 mM (6.51 mg helicate in 0.5 mL acetonitrile- d_3) samples (Figure S51).

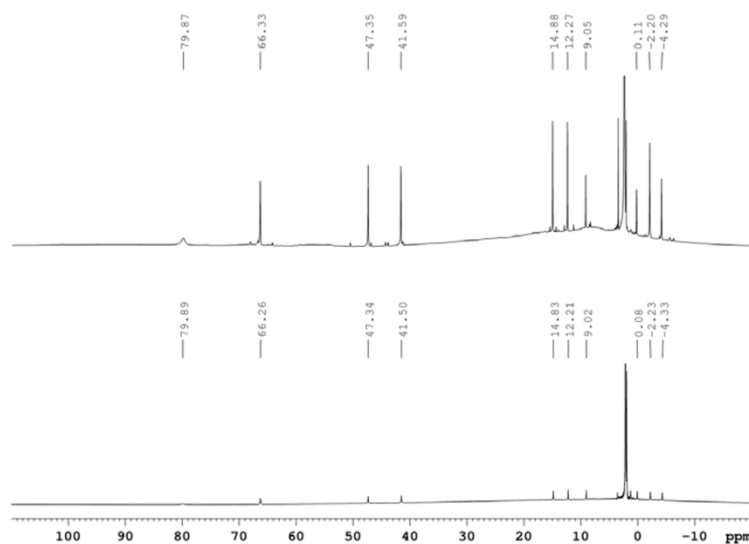


Figure S51: ^1H NMR spectra (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ at concentrations of 0.33 mM (bottom) and 6 mM (top).

5.1.2 UV/vis measurements

Following conversion of ligand **1** to its metastable *E*-form by irradiation with 385 nm for 2 min, UV/vis relaxation measurements (acetonitrile, 298.15 K, $\Delta T = 10$ min) and fitting $\ln(A/A_0)$ at 492 nm as a function of time gave the half-life time ($t_{1/2}$) of compound **1** in the presence of Co(II) ions as 1.6 h (Figures S52-53). Furthermore, photoswitchable ligand **1** is stable over multiple switching cycles in the presence of Co(II) ions, as shown by the absorbance of a solution of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (MeCN, 298 K, 0.33 mM) was measured at 404 nm (black) and 491 nm (red) after alternating irradiation at 385 nm and 520 nm (Figure S54).

General procedure:

The UV/vis experiments were carried out using similar procedures to those in Section 5.1.1 but at a concentration of 0.33 mM (2.17 mg of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ was dissolved in 3 mL acetonitrile).

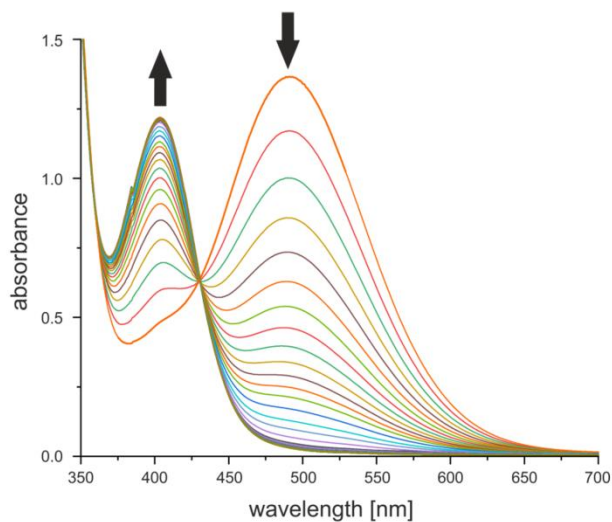


Figure S52: UV/vis relaxation experiment (MeCN, 298 K) following irradiation of helicite $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (0.33 mM) with 385 nm for 2 min.

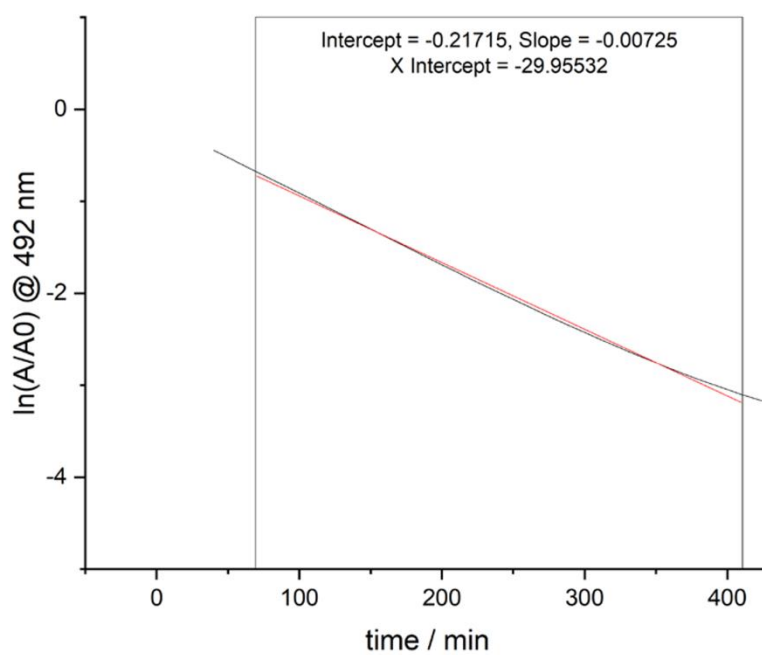


Figure S53: Plot of $\ln(A/A_0)$ measured at 492 nm of ligand **1** in the presence of Co(II) ions as a function of time and linear fitting.

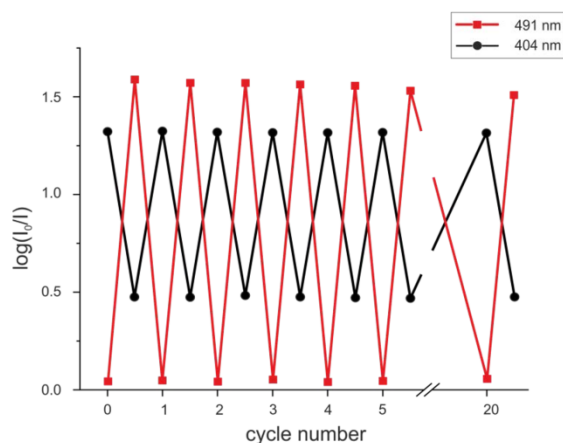
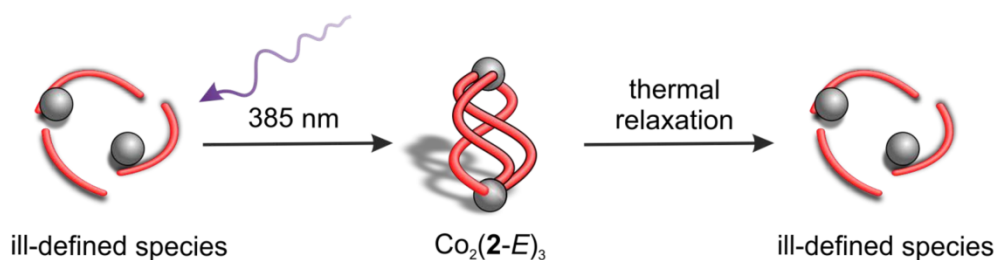


Figure S54: Absorbance at 404 nm and 491 nm of the solution (MeCN, 298 K) prepared from helicate $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (0.33 mM) after alternating irradiation at 385 nm and 520 nm.

5.2 Self-assemblies with ligand 2



5.2.1 NMR measurements

Reversible photoswitching between a mixture of ill-defined species (formed from ligand **2-Z** and Co(II) ions) and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ was possible over 20 cycles (Figure S55) and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ was observed to convert to the mixture of ill-defined species following thermal relaxation (Figure S56).

General procedure:

$\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (prepared according to Section 3.3, 6.51 mg, 3.00 μmol) was dissolved in 0.5 mL of acetonitrile- d_3 and the ^1H NMR spectrum was recorded.

For the switching experiment (Figure S55), irradiation (initially 520 nm to generate the mixture of ill-defined species for the start of the 1st cycle then alternating 385 nm or 520 nm) was carried out for 2 min and during this time the sample was gently shaken. Following irradiation, the sample was left to stand in the dark for 1 min before the ^1H NMR spectrum was measured. A total of 20 irradiation cycles were carried out.

For the thermal relaxation experiment (Figure S56), the sample was irradiated with 385 nm for 2 minutes to ensure the PSS was reached and a ^1H NMR spectrum was measured ($t=0$). The sample was kept in the dark at room temperature and ^1H NMR spectra were measured over time for 16 h.

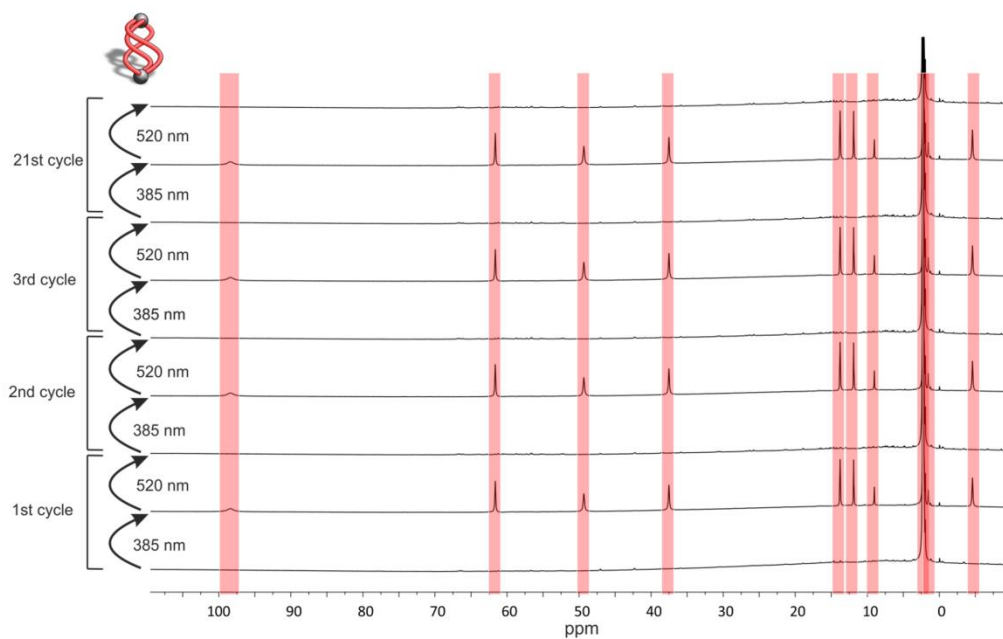


Figure S55: ^1H NMR spectra (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of the reversible photoswitching between the mixture of ill-defined species and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (6 mM) with alternating irradiation with 385 nm and 520 nm for 2 mins each, for a total of 20 cycles.

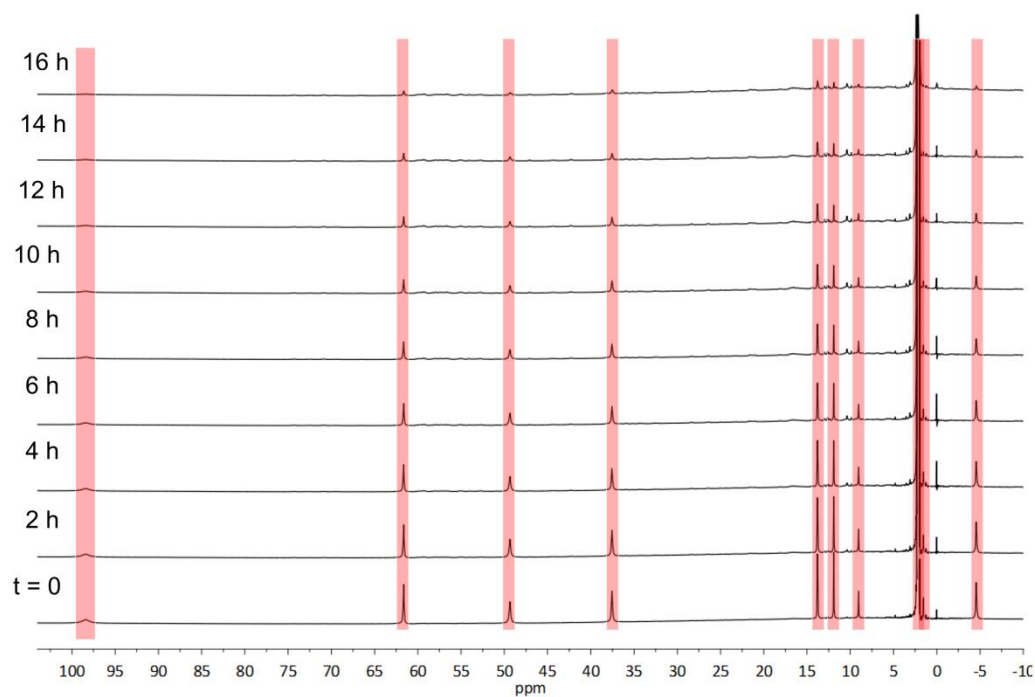


Figure S56: ^1H NMR spectra (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ at a concentration of 6 mM after irradiation with 385 nm, the first spectrum is shown at the bottom.

Helicate $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ is stable at the concentration used for the UV/vis measurements (0.33 mM) since similar ^1H NMR spectra are obtained for 0.33 mM (0.36 mg helicate in 0.5 mL acetonitrile- d_3) and 6 mM (6.51 mg helicate in 0.5 mL acetonitrile- d_3) samples (Figure S57).

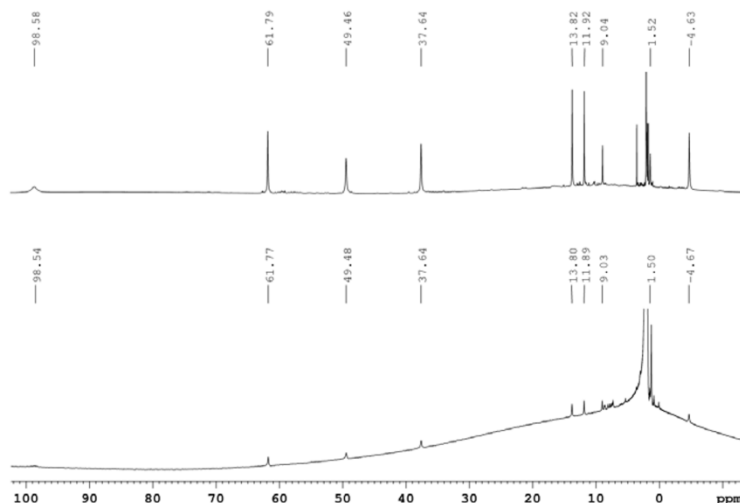


Figure S57: ^1H NMR spectra (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ at a concentration of 0.33 mM (bottom) and 6 mM (top).

5.2.2 UV/vis measurements

Following conversion of ligand **2** to its metastable *E*-form by irradiation with 385 nm for 2 min, UV/vis relaxation measurements (acetonitrile, 298.15 K, $\Delta T = 10$ min) and fitting $\ln(A/A_0)$ at 484 nm as a function of time gave the half-life time ($t_{1/2}$) of compound **2** in the presence of Co(II) ions as 9.2 h (Figures S58-59). Furthermore, photoswitchable ligand **2** is stable over multiple switching cycles in the presence of Co(II) ions, as shown by the absorbance at 397 nm (black) and 483 nm (red) after alternating irradiation at 385 nm and 520 nm.

General procedure:

The UV/vis experiments were carried out using similar procedures to those in Section 5.2.1 but at a concentration of 0.33 mM (2.17 mg of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ was dissolved in 3 mL acetonitrile) and the sample was irradiated with 385 nm for 2 minutes to ensure the PSS was reached.

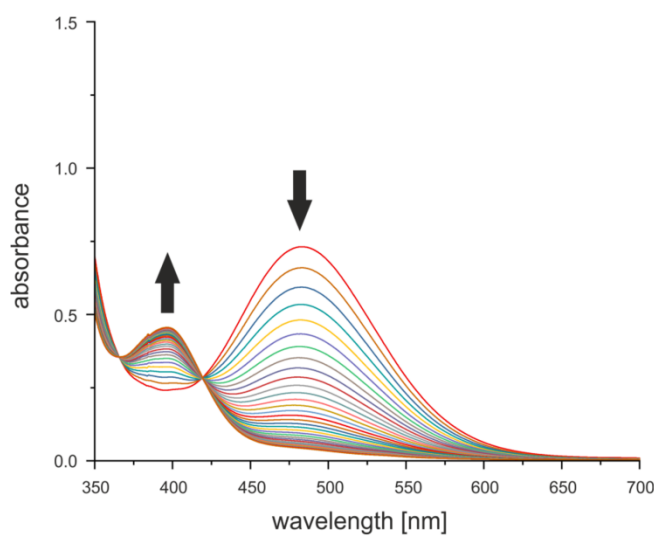


Figure S58: UV/vis relaxation experiment of helicite $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (MeCN, 298 K, 0.33 mM) after irradiation with 385 nm for 2 min.

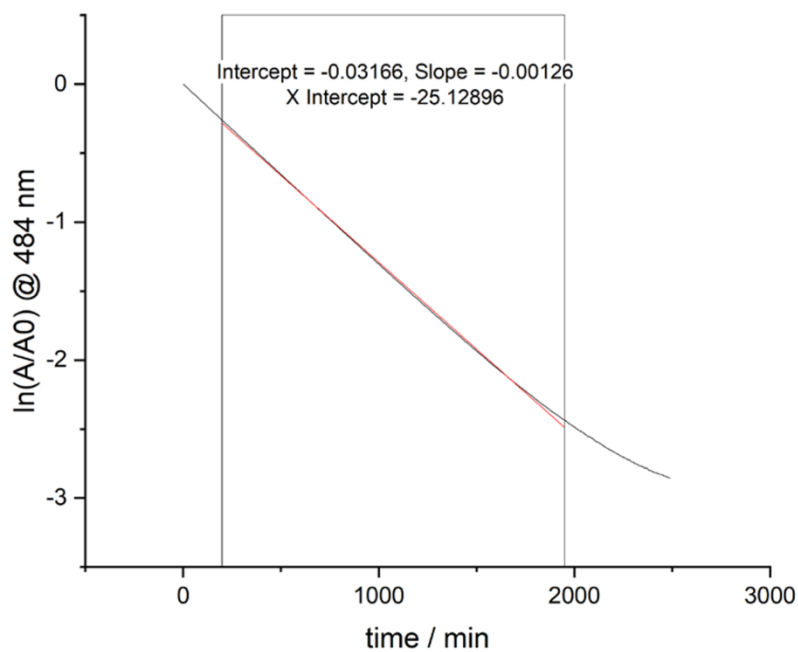


Figure S59: Plot of $\ln(A/A_0)$ measured at 484 nm of ligand **2** in the presence of Co(II) ions as a function of time and linear fitting.

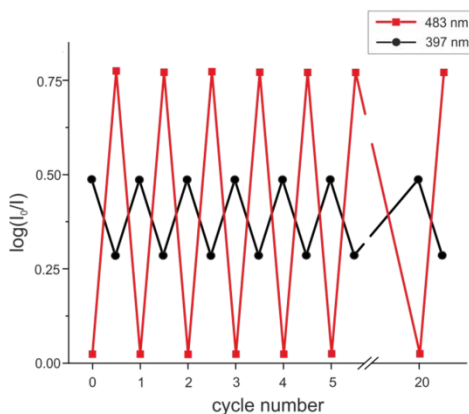


Figure S60: Absorbance of a solution of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (MeCN, 298 K, 0.33 mM) at 397 nm and 483 nm after alternating irradiation at 385 nm and 520 nm.

6. Ligand Competition Experiments

6.1 Helicate Stability Experiments

In order to compare the relative stability of the two helicates $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$, competition experiments were carried out where a competing ligand ($\mathbf{1-Z}$ or $\mathbf{2-E}$, respectively) was added to a solution containing the helicate and changes to the ^1H NMR spectra were monitored over time.

6.1.1 Addition of $\mathbf{2-E}$ to $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$

Following addition of 3 equivalents of $\mathbf{2-E}$ to the preformed helicate $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$, signals corresponding to $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ appeared in the ^1H NMR spectrum (Figures S61 and S62). Time course NMR measurements revealed that these signals decrease over time due to thermal relaxation of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$, while those for the $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ helicate remained. Ill-defined species are also proposed to form following addition of $\mathbf{2-E}$ and during thermal relaxation.

Procedure:

Ligand $\mathbf{2-E}$ was obtained by dissolving $\mathbf{2-Z}$ (1.49 mg, 3.00 μmol) in 2 mL of dichloromethane and the solution was irradiated with 385 nm light for 5 min before removal of the solvent by a nitrogen stream.

$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (prepared according to Section 3.1, 6.51 mg, 3.00 μmol) was dissolved in 0.5 mL of acetonitrile- d_3 and the ^1H NMR spectrum was measured. 3 Equivalents of ligand $\mathbf{2-E}$ (prepared above) relative to the helicate were added to the solution of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and NMR spectra were measured over 17.5 hours.

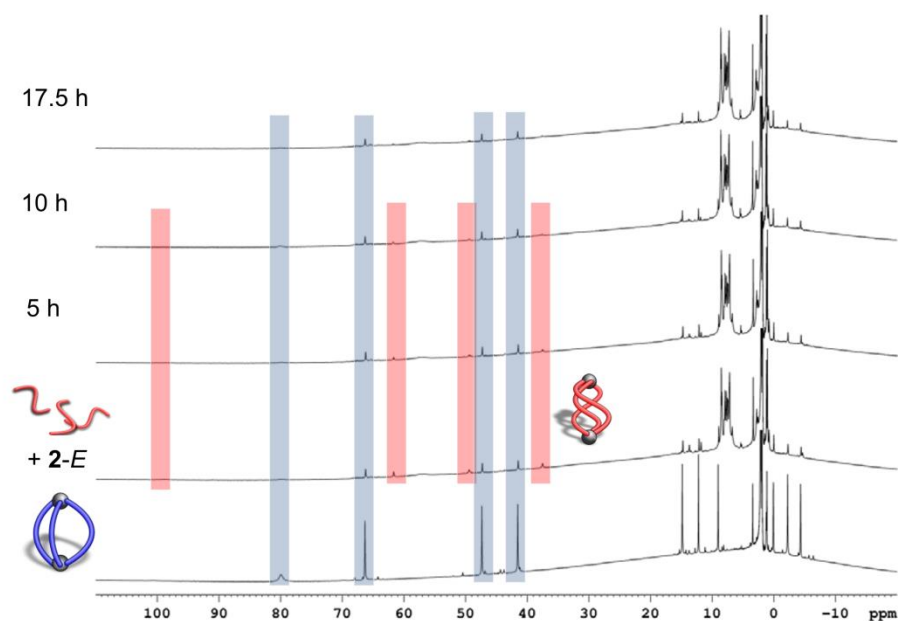


Figure S61: ^1H NMR spectra (500 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of pre-formed helicate $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (bottom spectrum, blue boxes, 6 mM), following addition of ligand **2-E** and over time showing the appearance and disappearance of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (red boxes) due to thermal relaxation. For clarity, signals below 30 ppm are not assigned with colored boxes.

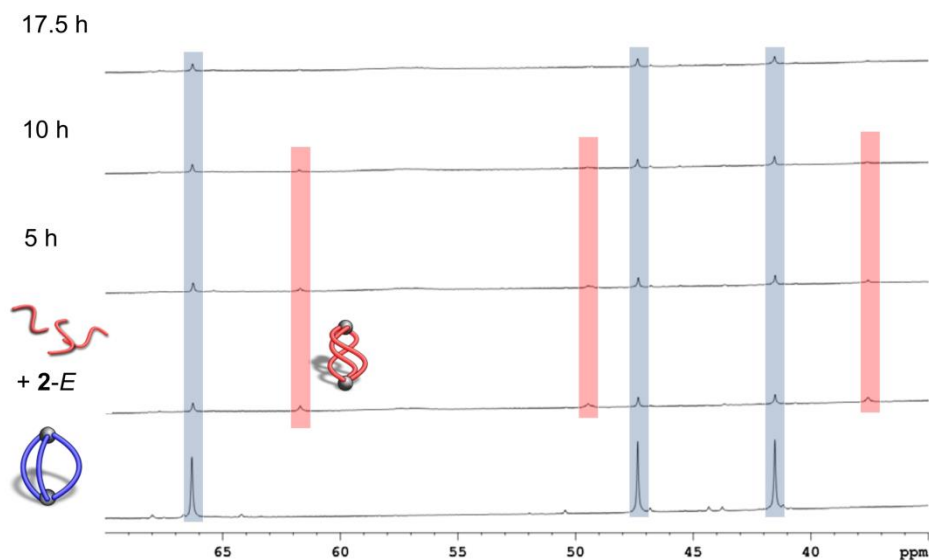


Figure S62: Zoomed region of the ^1H NMR spectra (500 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) in Figure S61 of pre-formed helicate $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (bottom spectrum, blue boxes, 6 mM) and following the addition of **2-E**.

6.1.2 Addition of 1-Z to $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$

Addition of **1-Z** to $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ resulted in the formation of a small amount of helicate $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$, indicating that **1-Z** is competitive with **2-E** for the cobalt ions, although $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ was still the major species (Figures S63 and S64). Over time, as ligand **2-E** relaxes, $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ is degraded and the amount of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ increases.

Procedure:

$\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (prepared according to Section 3.3, 7.60 mg, 3.50 μmol) was dissolved in 0.5 mL of acetonitrile- d_3 and the ^1H NMR spectrum was measured. 3 Equivalents of ligand **1-Z** (1.74 mg, 3.50 μmol) relative to the helicate were added to the solution of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and NMR spectra were measured over 17.5 hours.

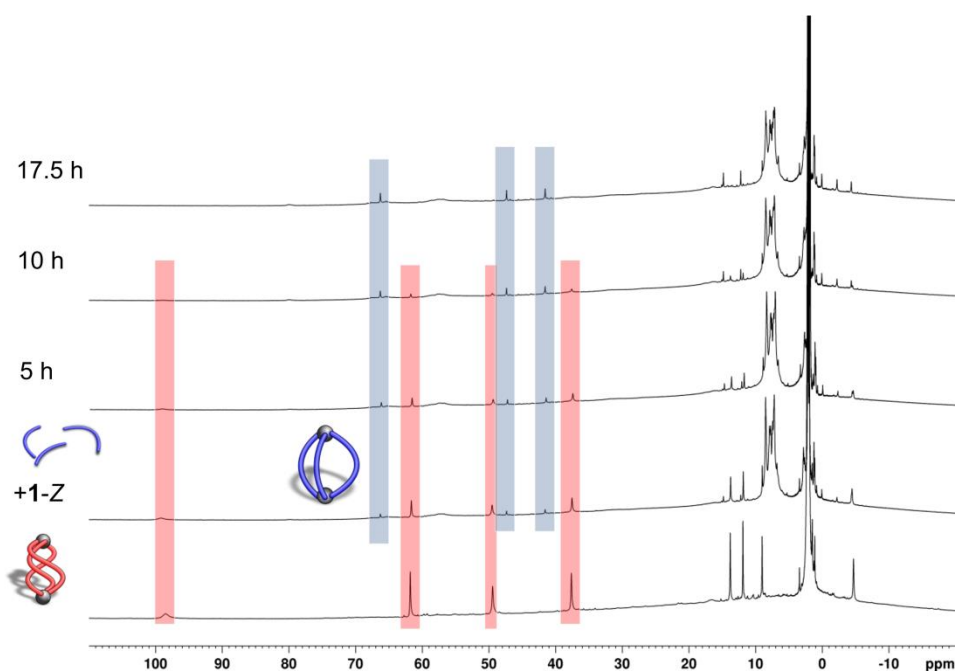


Figure S63: ^1H NMR spectra (500 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of pre-formed helicate $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (bottom spectrum, red boxes, 7 mM), following addition of ligand **1-Z** and over time showing the appearance of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (blue boxes). For clarity, signals below 30 ppm are not assigned with colored boxes.

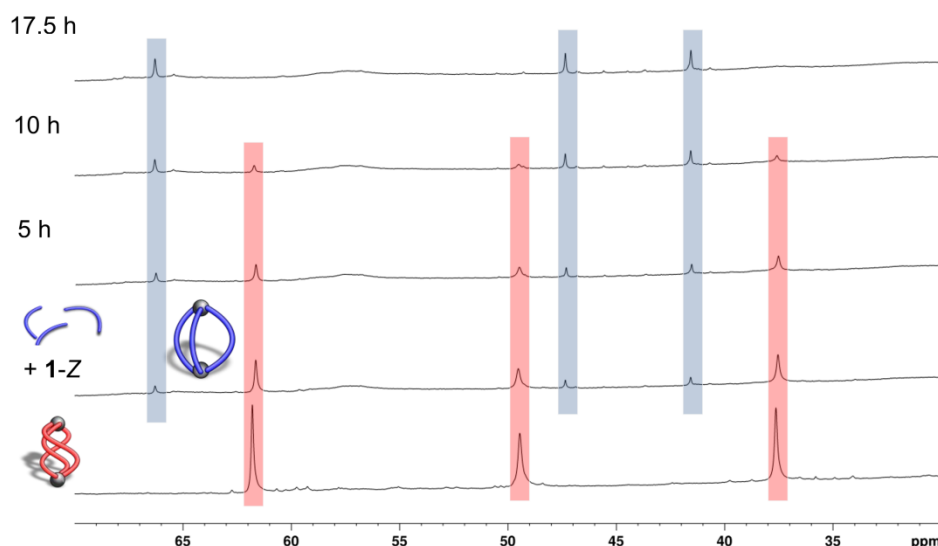


Figure S64: Zoomed region of the ^1H NMR spectra (500 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K, 7 mM) in Figure S63 of pre-formed helicate $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (bottom spectrum, red boxes, 7 mM) and following the addition of $\mathbf{1-Z}$.

6.2 Light-Controlled Assembly/Disassembly of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$

Switching between the two helicates, $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$, is induced in the ligand competition experiment by alternating irradiation of 385 nm and 520 nm light and is fully reversible (Figure S65). Irradiation with 385 nm disassembles $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (blue boxes) and assembles $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (red boxes), whereas irradiation with 520 nm disassembles $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (red boxes) and assembles $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (blue boxes).

Procedure:

$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (prepared according to Section 3.1, 6.51 mg, 3.00 μmol) was dissolved in 0.5 mL of acetonitrile- d_3 and 3 equivalents of ligand $\mathbf{2-Z}$ (1.49 mg, 3.00 μmol) relative to the helicate were added before measuring the ^1H NMR spectrum. For switching, irradiation (385 nm or 520 nm) was carried out for 2 min and during this time the sample was gently shaken. Following irradiation, the sample was left to stand in the dark for 2 min before the ^1H NMR measurement was carried out.

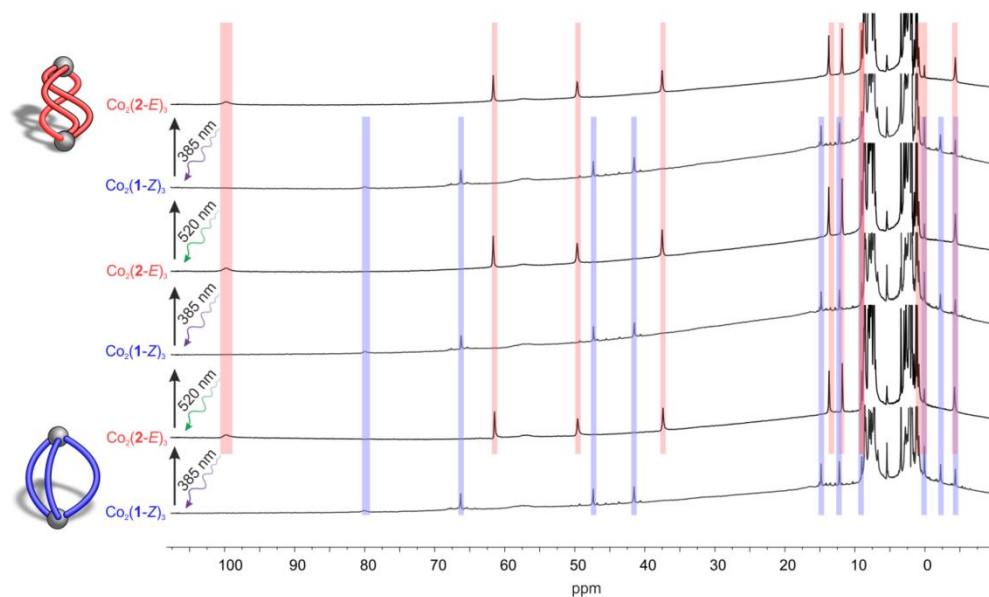


Figure S65: ^1H NMR spectra (500 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of the ligand competition experiment showing the formation of either helicate $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (blue boxes) or $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (red boxes) induced by alternating irradiation with 385 nm and 520 nm.

In a related ligand competition experiment, the thermal relaxation from helicate $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ back to $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ was measured over time at room temperature and under exclusion of light (Figure S66).

Procedure:

$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (prepared according to Section 3.1, 5.43 mg, 2.50 μmol) was dissolved in 0.5 mL of acetonitrile- d_3 and 3 equivalents of ligand $\mathbf{2-Z}$ (1.24 mg, 2.50 μmol) relative to the helicate were added. The sample was irradiated with 385 nm for 2 minutes and a ^1H NMR spectrum was measured. The sample was kept in the dark at room temperature and ^1H NMR spectra were measured over time.

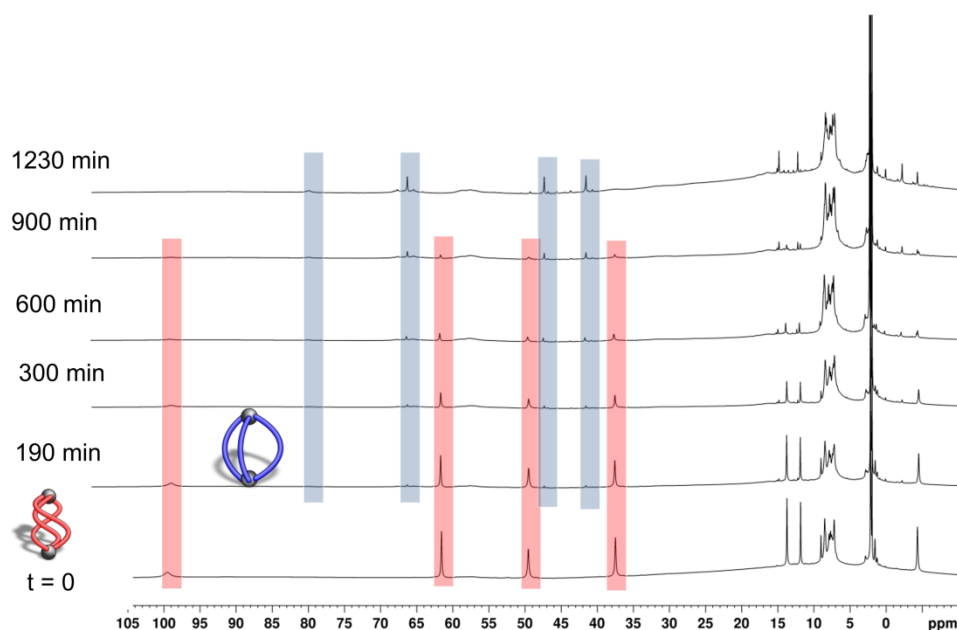


Figure S66: ^1H NMR spectra (600 MHz, acetonitrile- d_3 , 298 K) of the ligand competition experiment after irradiation with 385 nm for 2 min showing the transformation from $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ (red boxes) to $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ (blue boxes) over time due to thermal relaxation. For clarity, signals below 30 ppm are not assigned with colored boxes.

7. Quantum mechanical calculations

All structures were obtained from a series of geometry optimizations. Pre-optimizations were carried out with xtb^[6] and the GFN2-xtb method.^[7] The resulting structures were refined in ORCA^[8] using a $\omega\text{B97X-D3}^{[6]}/\text{def2-SVP}^{[9]}$ level of theory with Grimme's Dispersion correction^[10] as well as an auxiliary basis set^[11] and the ROJCOSX approximation for Coulomb and HF Exchange.^[12] The structures were then further refined using a $\omega\text{B97X-D3}/\text{def2-TZVP}$ level of theory.

The bite angle (Θ) of the diazocine ligands was calculated from two straight lines given by the coordinates of the carbon atom in the diazocine phenyl ring carrying the nitrogen substituent (4, 4'- for $\mathbf{2-Z}$ and $\mathbf{2-E}$, 3, 3'- for $\mathbf{1-Z}$ and $\mathbf{1-E}$) and the neighboring nitrogen atom (see Figure S67: $\overline{N_1C_1}$ and $\overline{N_2C_2}$). The minimal distance between the two lines (given by P_1 and P_2) was calculated and a center point (M) equidistant and perpendicular to both straight lines was obtained. The bite angles were calculated from the nitrogen atoms on either side of the diazocine (N_1 and N_2) and the center point (M) between the initial straight lines (angle between $\overline{N_1M}$ and $\overline{N_2M}$). The bite angle for the free $\mathbf{2-Z}$ ligand is 63° , while a bite angle of 137° was obtained for the freely optimized $\mathbf{1-E}$.

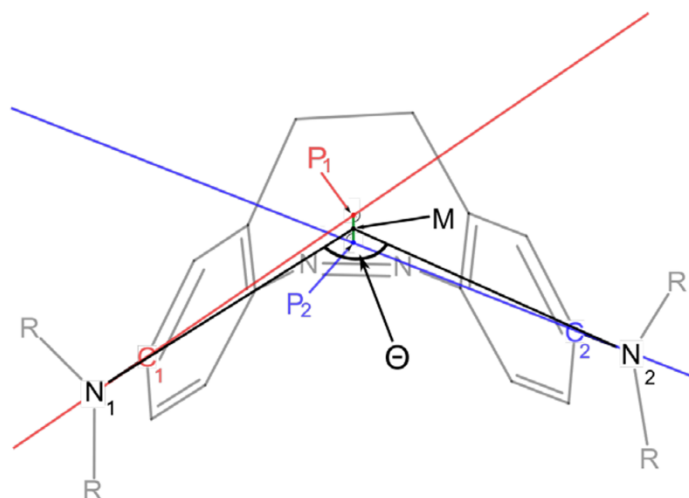


Figure S67: Schematic representation of the method used to determine the bite angle Θ . Two straight lines are given by the vectors $\overrightarrow{N_1C_1}$ and $\overrightarrow{N_2C_2}$ (blue and red). The line $\overline{P_1P_2}$ represents the minimal distance between the two straight lines and is perpendicular to both initial vectors. M is the center of $\overline{P_1P_2}$. Θ is defined as the angle between the vectors $\overrightarrow{N_1M}$ and $\overrightarrow{N_2M}$, which corresponds to the projection of $\overrightarrow{N_1C_1}$ and $\overrightarrow{N_2C_2}$ onto the N_1MN_2 plane.

A comparison of the total energies of the experimentally observed self-assemblies $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ as the mesocate ($\Delta\Delta$) and helicate ($\wedge\wedge$) indicates the helicates are lower in energy compared to the mesocate (Table S4). Thus, $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ are proposed to be helicates.

Table S4: Total energy of the $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ self-assemblies as mesocates ($\Delta\Delta$) and helicates ($\wedge\wedge$).

Self-Assembly	Total Energy (Hartree)	Relative Energy (kcal/mol)
$\Delta\Delta\text{-Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$	-7644.493636020295	1.22
$\wedge\wedge\text{-Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$	-7644.495581080593	0
$\Delta\Delta\text{-Co}_2(\mathbf{2-E})_3$	-7644.491614934993	1.77
$\wedge\wedge\text{-Co}_2(\mathbf{2-E})_3$	-7644.494445751221	0

Strain energies (E_{strain}) for the proposed helicates were obtained comparing the total energy of a freely optimized ligand with a ligand from the proposed helicate structures (Table S5). The calculations predict less strain energy within the respective helicates for $\mathbf{1-Z}$ and $\mathbf{2-E}$ when compared to $\mathbf{2-Z}$ and $\mathbf{1-E}$ (Table S6). This suggests $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ are the less strained helicates..

$$E_{\text{strain}} = \sum E_{\text{Co}_2(\mathbf{L})_3} - E_{\mathbf{L}_{\text{free}}}$$

Table S5: Total energies for a single ligand calculated on the ω B97X-D3/def2-TZVP level of theory. The energies for ligands $\text{Co}_2(\text{L})_3$ were obtained by a single point calculation for the ligand as present in the proposed helicate.

Ligand	Total Energy of a Single Ligand (Hartree)	Bite Angle Θ in $^\circ$
1- <i>E</i> (free optimization)	-1626.504907121961	137
1- <i>Z</i> (free optimization)	-1626.518811203468	61
2- <i>E</i> (free optimization)	-1626.504426802891	110
2- <i>Z</i> (free optimization)	-1626.517445797561	63
1- <i>E</i> (in $\text{Co}_2(\mathbf{1-E})_3$)	-1626.504907121961	125
1- <i>Z</i> (in $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$)	-1626.518811203468	81
2- <i>E</i> (in $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$)	-1626.504426802891	110
2- <i>Z</i> (in $\text{Co}_2(\mathbf{2-Z})_3$)	-1626.517445797561	82

Table S6: Strain energy per ligand in $\text{Co}_2(\text{L})_3$.

Ligand	E_{strain} (Hartree)	E_{strain} (kcal/mol)
1- <i>E</i>	0.015315495872982865	9.61
1- <i>Z</i>	0.013784665178945943	8.65
2- <i>E</i>	0.01172895116997097	7.36
2- <i>Z</i>	0.015175018660102069	9.52

The properties of the molecular cavity and windows was analyzed using *pywindow*.^[13] *pywindow* estimates the volume of the cavity (V_{void}) by fitting a sphere with maximum diameter (D_{void}) inside a given structure. The calculated pore diameter corresponds to the diameter of the largest sphere (D_{wind}) that fits into that window.

Table S7: Properties of the molecular cavities and pores of $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$.

Helicate	n_{wind}	$D_{\text{wind},1}$ (Å)	$D_{\text{wind},2}$ (Å)	$D_{\text{wind},3}$ (Å)	D_{void} (Å)	V_{void} (Å ³)
$\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$	3	3.84	3.08	3.31	4.63	51.90
$\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$	3	5.30	5.32	4.97	6.51	144.58

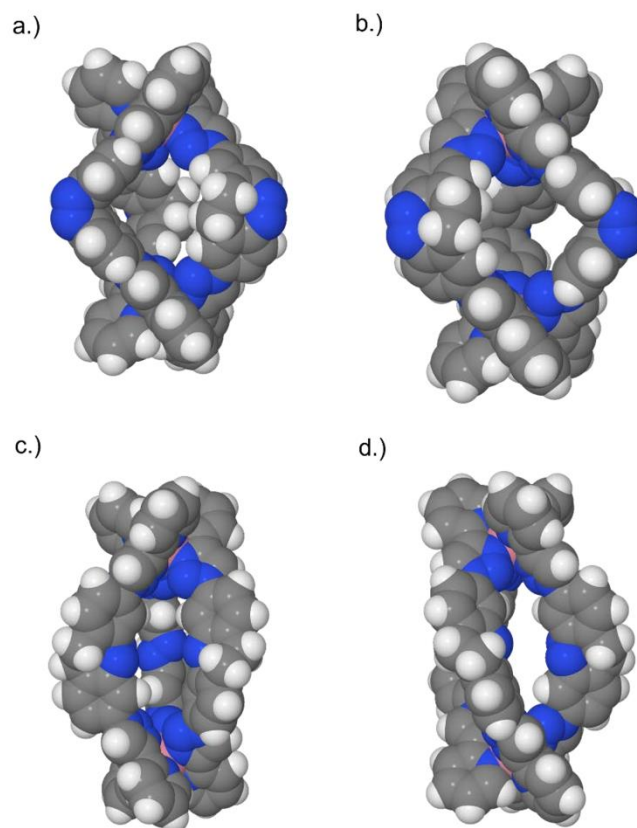


Figure S68: Van der Waals representation of the optimized structures for helicates and mesocates of $\text{Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ and $\text{Co}_2(\mathbf{2-E})_3$. a) $\Delta\Delta\text{-Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ b) $\Lambda\Lambda\text{-Co}_2(\mathbf{1-Z})_3$ c) $\Delta\Delta\text{-Co}_2(\mathbf{2-E})_3$ d) $\Lambda\Lambda\text{-Co}_2(\mathbf{2-E})_3$.

7.1 Xyz files for the ligands

7.1.1 1-E (in $\text{Co}_2(\mathbf{1-E})_3$)

58
 ENERGY = -7644.491169817798 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT
 H -3.60210 -15.74290 7.58230
 C -2.81030 -15.26030 8.13860
 H -1.27850 -16.67290 7.61030
 C -1.52280 -15.77090 8.15690
 C -3.07530 -14.11010 8.85420
 C -0.55120 -15.10980 8.88650
 H -4.06650 -13.67660 8.86570
 N -2.14510 -13.46720 9.56550
 H 0.46220 -15.48670 8.92610
 C -0.89090 -13.95910 9.57890
 C 0.06930 -13.17990 10.36000
 C 1.43670 -13.15110 10.45040
 H 2.22380 -13.72500 9.99180
 N -0.40220 -12.17530 11.13300
 N 1.69040 -12.11480 11.27640
 N 0.56660 -11.53240 11.68170
 H 2.43130 -9.65110 10.88890
 C 3.20120 -10.23550 11.37990
 C 5.39350 -7.29610 12.43840

H	4.93970	-6.30490	12.36030
C	2.95800	-11.57320	11.65360
N	6.51700	-9.78990	12.75150
C	7.80820	-8.12800	12.11110
C	4.41900	-9.66640	11.71350
N	7.14610	-9.34010	11.79160
C	9.17420	-7.94090	12.03870
C	6.90350	-7.08120	12.35220
H	9.82510	-8.77780	11.82250
C	3.89290	-12.37750	12.27760
C	9.69380	-6.67390	12.25280
C	5.36260	-10.50030	12.33340
C	7.44180	-5.81830	12.53590
H	3.66870	-13.41210	12.50450
C	5.11030	-11.82320	12.63770
C	8.81640	-5.63460	12.49330
H	10.76100	-6.49740	12.20690
C	4.69280	-8.20060	11.38380
H	6.80050	-4.96510	12.72940
N	9.31530	-4.30460	12.68440
N	9.00350	-3.36140	11.81040
H	5.86000	-12.41320	13.14830
C	10.01370	-3.80790	13.72950
H	10.33020	-4.42430	14.55350
N	9.49040	-2.26590	12.27660
C	10.12210	-2.46990	13.45570
C	10.63810	-1.27330	14.11320
C	11.37350	-1.27170	15.28290
H	11.62130	-2.20410	15.77260
N	10.30880	-0.13610	13.46530
C	11.78850	-0.05930	15.80930
C	10.70920	1.02480	13.98410
C	11.44940	1.10880	15.14890
H	12.36910	-0.02940	16.72270
H	10.42330	1.91820	13.44510
H	11.75250	2.07640	15.52460
H	5.24010	-8.14950	10.43970
H	3.71720	-7.75160	11.18270
H	5.14570	-7.65030	13.44180

7.1.2 1-Z (in Co₂(1-Z)₃)

58

ENERGY = -7644.495581080593 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

H	-7.65060	-13.69980	-0.03810
C	-6.77890	-13.41590	0.53550
H	-5.36080	-14.47420	-0.68540
C	-5.50890	-13.84140	0.18070
C	-6.91860	-12.61170	1.64880
C	-4.42990	-13.44740	0.95190
H	-7.88990	-12.25380	1.96520
N	-5.88250	-12.23120	2.40130
H	-3.42610	-13.76210	0.69940
C	-4.64700	-12.64170	2.05810
C	-3.57440	-12.18820	2.94310
C	-2.23010	-12.44260	3.02770
H	-1.55640	-13.06130	2.45990
N	-3.88950	-11.36520	3.96970
N	-1.82850	-11.74800	4.11250
N	-2.84540	-11.10120	4.67430
H	0.46240	-11.21020	2.88450
C	0.58260	-11.46200	3.93240
C	3.67260	-9.83750	3.84740
H	4.69810	-9.84540	3.46700
C	-0.52920	-11.73380	4.71140
N	3.24970	-12.15070	6.37520
C	3.79070	-9.87460	6.43540

C	1.85410	-11.51970	4.48920
N	4.08060	-11.27410	6.58230
C	3.80480	-9.18170	7.64210
C	3.67310	-9.19800	5.21970
H	3.91690	-9.74160	8.56200
C	-0.41640	-12.05200	6.05480
C	3.70240	-7.80950	7.67390
C	1.95890	-11.86300	5.83740
C	3.61680	-7.80480	5.26820
H	-1.29990	-12.27540	6.63760
C	0.84260	-12.13360	6.61500
C	3.64520	-7.12550	6.46990
H	3.68610	-7.29620	8.62590
C	3.10150	-11.25830	3.69150
H	3.56310	-7.24340	4.34440
N	3.65670	-5.69260	6.48040
N	3.24660	-4.99220	5.43380
H	0.97090	-12.44180	7.64480
C	4.09100	-4.88550	7.47450
H	4.49760	-5.25890	8.39700
N	3.40510	-3.74970	5.73990
C	3.91560	-3.62090	6.98720
C	4.13900	-2.26320	7.46690
C	4.65780	-1.94380	8.70800
H	4.93270	-2.72610	9.40300
N	3.78490	-1.32310	6.56880
C	4.82060	-0.60910	9.04040
C	3.94660	-0.04100	6.89930
C	4.45760	0.35880	8.11980
H	5.22590	-0.32930	10.00460
H	3.65840	0.69020	6.15660
H	4.56970	1.41240	8.33590
H	3.85770	-11.99390	3.96850
H	2.89950	-11.41880	2.63190
H	3.11140	-9.16740	3.19240

7.1.3 2-Z (in Co₂(2-Z)₃)

58

ENERGY = -7644.494445751221 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

H	-8.37100	-14.93870	0.22750
C	-7.51360	-14.60330	0.79460
H	-6.08910	-15.88230	-0.18390
C	-6.24850	-15.12100	0.56920
C	-7.66850	-13.63900	1.77030
C	-5.18780	-14.64890	1.32100
H	-8.63760	-13.20730	1.98310
N	-6.65130	-13.18470	2.50680
H	-4.18800	-15.03230	1.16680
C	-5.41810	-13.67630	2.28050
C	-4.36200	-13.10760	3.11650
C	-3.00440	-13.27670	3.19460
H	-2.30680	-13.87960	2.64000
N	-4.70180	-12.17780	4.03830
H	2.19370	-10.71080	7.97140
N	-2.61950	-12.43160	4.17360
N	-3.65990	-11.77270	4.67450
H	-1.74960	-10.13460	5.17600
C	-0.99700	-10.90910	5.13060
C	3.00230	-10.53710	7.25730
H	3.89300	-10.96350	7.71980
C	-1.29830	-12.17350	4.65260
N	0.71870	-9.45490	6.14460
C	3.25230	-9.03320	7.16090
C	0.29810	-10.66300	5.53150
N	1.60590	-8.89950	5.49140
C	4.25480	-8.43750	7.91580

C	2.50350	-8.18770	6.32750
H	4.87310	-9.05200	8.55900
C	-0.34600	-13.17690	4.63290
C	4.49740	-7.07280	7.85890
C	1.30570	-11.63910	5.51780
C	2.73250	-6.83280	6.23040
H	-0.60010	-14.17880	4.31110
C	0.94220	-12.90110	5.06680
C	3.72500	-6.28540	7.02520
H	5.30430	-6.64260	8.43870
C	2.74020	-11.35950	5.96160
H	2.14340	-6.21510	5.56700
N	3.94990	-4.87440	6.96350
N	3.79980	-4.23000	5.81730
H	1.67790	-13.69640	5.05760
C	4.27870	-4.03200	7.96820
H	4.41430	-4.36470	8.98260
N	4.02490	-2.98810	6.06850
C	4.32830	-2.79980	7.37350
C	4.58930	-1.42140	7.77340
C	4.93730	-1.02260	9.04980
H	5.03860	-1.75370	9.84090
N	4.45750	-0.54640	6.75540
C	5.15660	0.32350	9.29220
C	4.66810	0.74690	7.00040
C	5.01870	1.22380	8.25000
H	5.43320	0.66290	10.28240
H	4.54980	1.42140	6.16280
H	5.17970	2.28310	8.39560
H	3.20710	-12.33340	6.11200
H	3.27920	-10.90530	5.12670

7.1.4 2-E (in Co₂(2-E)₃)

58

ENERGY = -7644.499062571830 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

H	4.23450	-14.43950	4.07980
C	5.04280	-14.08190	4.70270
H	6.62150	-14.97350	3.54670
C	6.36500	-14.37530	4.41200
C	4.76470	-13.31440	5.81610
C	7.35530	-13.89120	5.24730
H	3.74580	-13.06310	6.07870
N	5.71400	-12.84980	6.63380
H	8.39830	-14.09500	5.04470
C	6.99940	-13.13520	6.35230
C	7.97420	-12.62100	7.31250
C	9.28680	-12.91050	7.57730
H	10.00690	-13.57260	7.12710
N	7.55710	-11.74740	8.25860
N	9.56830	-12.19070	8.68260
N	8.51020	-11.49320	9.08690
H	12.03800	-11.56260	7.88120
C	11.97620	-11.92380	8.90060
C	15.60680	-12.22090	11.58850
H	16.25990	-12.45260	12.42990
C	10.76550	-12.25380	9.46520
N	14.31480	-11.76250	8.83920
C	15.34330	-10.74510	11.54590
C	13.15230	-12.07690	9.63410
N	15.10750	-10.86540	9.11290
C	15.39340	-9.95150	12.68530
C	15.04780	-10.12280	10.33420
H	15.60110	-10.41210	13.64390
C	10.69420	-12.74220	10.75890
C	15.19950	-8.58420	12.62370
C	13.12470	-12.63480	10.91590

C	14.92050	-8.74580	10.23430
H	9.73910	-13.00750	11.19280
C	11.86840	-12.92730	11.45560
C	14.99610	-7.98930	11.38850
H	15.22910	-8.00180	13.53480
C	14.32380	-13.04140	11.73940
H	14.79660	-8.27930	9.26700
N	14.94000	-6.56090	11.29600
N	14.49540	-5.96780	10.19860
H	11.82340	-13.34500	12.45420
C	15.38090	-5.65740	12.20070
H	15.81420	-5.93370	13.14480
N	14.64180	-4.70140	10.38270
C	15.17890	-4.44730	11.59920
C	15.42930	-3.04820	11.92240
C	15.92850	-2.59610	13.12930
H	16.15570	-3.29630	13.92210
N	15.12550	-2.21360	10.90870
C	16.12870	-1.23650	13.30120
C	15.32090	-0.90620	11.08500
C	15.82000	-0.37740	12.26060
H	16.51990	-0.85400	14.23550
H	15.06840	-0.26340	10.25270
H	15.96110	0.69080	12.35210
H	14.01520	-13.02020	12.78620
H	14.55000	-14.08810	11.51580
H	16.14750	-12.52210	10.69070

7.1.5 1-E (free optimization)

58

ENERGY = -1626.504907121961 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

H	-24.25652045485303	-19.29341548168389	13.36229471521733
C	-23.65286523790430	-18.47856865599104	13.74068059004637
H	-24.92026063296894	-18.02859021624352	15.42015220083576
C	-24.01572133794122	-17.77868245138149	14.87859661754813
C	-22.48809216854827	-18.10476133797534	13.08704882348581
C	-23.20759439165550	-16.74259861265539	15.30697932007119
H	-22.16843901720011	-18.62956950751598	12.19176799592848
N	-21.69878481702075	-17.11926677830183	13.49395542597154
H	-23.47307548493048	-16.15472276579384	16.17679475938371
C	-22.05194261824618	-16.44621042581080	14.58663749891817
C	-21.16214164998551	-15.36346203143823	15.03865168305010
C	-20.91111635827063	-14.94836824106997	16.31868890890762
H	-21.23594838469085	-15.31316818079973	17.27740950796698
N	-20.42430703499662	-14.58825645849897	14.19705105041961
N	-20.03169970846413	-13.93406607418070	16.18006877162882
N	-19.75258046899531	-13.73609175025064	14.88452742286368
C	-19.42226728379860	-13.14792490033310	17.19122254492475
C	-20.12260866060481	-12.86750478753755	18.35338560215686
C	-18.13669699124719	-12.66404806867707	16.99172164063959
C	-19.51211222023850	-12.12024943855257	19.34579053591296
H	-21.14418313009433	-13.20443592228900	18.47259004273310
C	-17.50408756940298	-11.91887553726559	17.97486251880705
H	-17.63800018731882	-12.87732295528547	16.05459855663575
H	-20.03920548647245	-11.87267481100331	20.25821021308300
C	-18.21295621122825	-11.69186594176443	19.16406549974487
C	-16.09270141926635	-11.38103855982290	17.73852824119434
N	-16.46759087068848	-11.35956746593486	20.45242069827162
C	-15.75364920275504	-9.92718215695104	18.18149844384980
H	-15.37206287403002	-12.07102876237862	18.18373692320400
H	-15.92385159937688	-11.43286839328105	16.66197023295027
N	-17.51815729765134	-10.84012891446836	20.06066195701697
C	-15.07543668818864	-9.70565251781117	19.53298136019560
H	-15.07735668977116	-9.51663485581690	17.43031014496994

H	-16.65514153081469	-9.31238172343894	18.13407421377974
C	-15.46668330242277	-10.38390825550297	20.69729767994181
C	-14.01614317487157	-8.81807152839192	19.64091557074578
C	-14.81614862550551	-10.22081471776316	21.90268527576573
C	-13.39130294123645	-8.60900959671312	20.86357221621353
H	-13.66523096778089	-8.27121740501345	18.77527070940216
C	-13.78600991648271	-9.30065512134520	21.99746122384773
H	-15.13360009852112	-10.78835286497478	22.76794466074214
H	-13.30560332319032	-9.12014356504913	22.95007653440266
N	-12.32681148391860	-7.67470102284324	20.94207344647902
N	-12.27269742247311	-6.62769270666174	20.10624755802190
C	-11.29299535764848	-7.63230644241222	21.80854658831670
N	-11.23879461430069	-5.92928862130960	20.40653767306022
C	-10.59445476864587	-6.50735833279793	21.45814270962778
H	-11.11368872195378	-8.40132388660247	22.53920312588323
C	-9.37845487995651	-5.94421183528788	22.06800944870182
N	-8.63121371957514	-5.14127776656002	21.31466376707625
C	-9.04411668009249	-6.25569332605483	23.38517371393122
C	-7.53722651974435	-4.61879429537353	21.85227319416258
C	-7.89532723765411	-5.71405586782132	23.92987624509856
H	-9.68589617695974	-6.89538953883283	23.97810144788096
C	-7.12081884101014	-4.87180215656971	23.15031859018400
H	-6.95822306296734	-3.96446812932426	21.20754996474979
H	-7.61259444958535	-5.94316071752703	24.95038190590399
H	-6.21460803388129	-4.42151761706350	23.53434208754507

7.1.6 1-Z (free optimization)

58

ENERGY = -1626.518811203468 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

H	-11.46271519084897	-26.09299646194644	11.37353952991668
C	-11.65056532968222	-25.24845695960826	12.02371415383324
H	-9.70600832186620	-24.35867343764932	11.79210209614131
C	-10.68275671231958	-24.28591029129419	12.25510080698261
C	-12.87681225685568	-25.10477256583458	12.65447065900631
C	-10.97983340275501	-23.23312105334400	13.10036833440373
H	-13.66168338941271	-25.83948630977478	12.50166241633973
N	-13.17782505739294	-24.09481578151678	13.45883927754948
H	-10.23693071331076	-22.47758449202298	13.32367157932433
C	-12.24523728810105	-23.17135792987675	13.68083756562072
C	-12.60564457730739	-22.06044396866128	14.57716561940281
C	-12.09429677545268	-20.79082900896795	14.63855687858580
H	-11.35691757521581	-20.27068106872282	14.05235819944632
N	-13.57491873232842	-22.16364639743034	15.52790713651566
N	-12.79103189922256	-20.19170405907197	15.62687072408682
N	-13.68095676700003	-21.04783525691990	16.15145199948483
C	-12.68984301818579	-18.87073629884341	16.12949873332254
C	-13.82707078476348	-18.23677466596021	16.60171362700235
C	-11.46232518387267	-18.23098048097945	16.15869326435566
C	-13.70823851097738	-16.96523815726652	17.12576558406994
H	-14.78134731539985	-18.74289555262558	16.56126653520625
C	-11.32719722789963	-16.94775323642654	16.67556782892363
H	-10.57904219233239	-18.74739046707352	15.80168008767511
H	-14.58062695839421	-16.44222391160839	17.49734018032399
C	-12.47090965078486	-16.34165455020032	17.19342936153872
C	-9.97554211206156	-16.27776177538876	16.65605559548020
N	-12.46612542776368	-15.01891757052230	17.76310310243673
C	-9.44853280723107	-15.74405313874404	18.01497656698555
H	-9.26044498154651	-16.99894060117392	16.25903222308099
H	-10.00346738569359	-15.44883618083946	15.94405644079646
C	-11.99654091458021	-14.83972602208801	18.88850901402210
N	-10.11310255513364	-16.36497059423238	19.20999314160930
H	-8.37428505510321	-15.92000925104891	18.06802217042978
H	-9.59053287898931	-14.66322488882117	18.05929682049053
C	-11.38350640084337	-15.93444046885824	19.59045078548980

C	-9.52027926568343	-17.38786581534871	19.93126949859510
C	-12.02389989819318	-16.47002119066099	20.69361628160836
C	-10.17932886048042	-17.95775620313659	21.00973898773016
H	-8.53921448342604	-17.75506096587224	19.65901886221393
C	-11.42460029315512	-17.49551392935683	21.40358936322378
H	-12.98956497987239	-16.08409209083824	20.99476523986032
H	-11.91554958217523	-17.91262501735920	22.27320391146760
N	-9.56076879501875	-19.01969785881838	21.71512219131488
N	-8.22512808372921	-19.10051942964919	21.80415886137675
C	-10.13509039990009	-20.06228222669109	22.35058849199584
N	-7.93410823818793	-20.15842261103429	22.46989685356525
C	-9.08252859237128	-20.79236229349744	22.83493876556243
H	-11.19897080334760	-20.22285688215650	22.35981487518331
C	-9.10345964056207	-22.04410626529966	23.60943313274686
N	-8.03454752680068	-22.83214281024169	23.52298940423025
C	-10.21251361459199	-22.37128186120858	24.38753628485273
C	-8.04065907121624	-23.96774388183407	24.20798204743588
C	-10.21072553863374	-23.56361247583801	25.08674356191760
H	-11.05376311324156	-21.69274195232504	24.45486085720310
C	-9.09963765473476	-24.38513035089656	24.99965979077033
H	-7.14891777832089	-24.58045733831490	24.11647759913800
H	-11.06063657261548	-23.84237175919154	25.69809895448081
H	-9.04969186311239	-25.32629193508435	25.53152814364471

7.1.7 2-E (free optimization)

58

ENERGY = -1626.504426802891 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

N	-6.50064733686131	-10.93130649983989	5.13158670405925
C	-6.75031971924383	-12.22359801408555	5.43212926204707
N	-6.46744166731871	-10.76404837990769	3.80140104227322
N	-6.68294958154097	-11.90294273890152	3.25056938096182
C	-6.86693840335608	-12.84347626420977	4.21815432113924
C	-7.13592940028759	-14.26245820728650	3.93367098044798
N	-6.55904150330774	-14.79018133595202	2.85645560763583
C	-6.78109976799494	-16.07169924410977	2.59709997865181
C	-7.56872060104569	-16.89341022558445	3.38929097265833
C	-8.16804215390437	-16.34097657624997	4.50797688231012
C	-7.95530734097771	-15.00301241148964	4.78302956189703
H	-6.29910693061706	-16.46613577422450	1.70767670497220
H	-7.70924995101259	-17.93468176100366	3.12993673874522
H	-8.80049780244640	-16.94091011712433	5.15120541559219
H	-8.43115350789269	-14.52841238352511	5.63216278796283
H	-6.77221903690488	-12.59705372071074	6.44068372600234
C	-6.27213620982177	-9.84305359288032	6.00909232484198
C	-5.54954901890526	-8.74383569791975	5.57142860117374
C	-6.77579928301065	-9.88297914728902	7.29922925071509
H	-5.18195000384836	-8.72173173096187	4.55526778627819
C	-5.32516683610965	-7.68547842302203	6.43650932262857
H	-7.38692953066716	-10.70539226628102	7.64689272954771
C	-6.48244547041890	-8.84017386267218	8.15309094226756
C	-5.77074511764424	-7.70286343370406	7.75262411449779
H	-4.77474830496899	-6.82400169339698	6.07537909385545
N	-7.01688935051100	-8.72423056237598	9.46230194796989
C	-5.49042488131088	-6.52417037842980	8.68343675888424
N	-6.11687883074301	-8.64116385198165	10.30355899967154
C	-6.62078629042434	-6.00136175789035	9.61753668320167
H	-4.60249946781803	-6.74445213458020	9.28081929616617
H	-5.21041543104540	-5.69070329440794	8.03674050105583
C	-6.50333555285931	-7.84484614393647	11.41072300059886
C	-6.69827557580499	-6.50152133327328	11.05931529701196
H	-6.49705475237767	-4.91861991564673	9.68079336030661
H	-7.58789236563205	-6.15875820930323	9.13337110618062
C	-6.53088834548378	-8.29815419013452	12.71119935382317
C	-6.96152432104991	-5.62305234613221	12.10090082790962

C	-6.81574588588446	-7.38801688869396	13.71738103648682
H	-6.34146744728512	-9.33612239076832	12.94570325040067
C	-7.02767235490924	-6.05192285573554	13.41836484227093
H	-7.10818380773569	-4.57086409074942	11.88465417106601
H	-7.20826528529917	-5.33510973287964	14.20889091802747
N	-6.82589070737394	-8.57350733297288	19.47549125314605
N	-6.38224522986919	-9.12602857180637	16.68117440468897
C	-7.20733475248142	-8.53965562730993	20.74474362791207
C	-7.67389339083401	-8.11860564954254	18.55571070839361
C	-7.22674626501748	-8.16793745858960	17.15386476816239
N	-6.17501242979183	-8.93075366904417	15.43097192488728
C	-8.43303651253100	-8.04910867722932	21.16827780388991
H	-6.49045624801829	-8.92204521917897	21.46503272646335
C	-8.93139683969640	-7.61426268870960	18.88070179686149
C	-7.54358832572692	-7.33880090053229	16.11170723331100
N	-6.86738218620707	-7.84402703782151	15.05797918936520
H	-8.68837614488652	-8.04470365704686	22.21996309448264
C	-9.31173338654979	-7.57444484255831	20.20944221161002
H	-9.60517060859793	-7.28099287075886	18.10118486545450
H	-8.17162755996364	-6.46823328935890	16.04065327050304
H	-10.28467498617172	-7.19000892828666	20.49116553667218

7.1.8 2-Z (free optimization)

58

ENERGY = -1626.517445797561 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

H	-1.75774064402819	-13.80926857217354	-0.18656547434929
C	-1.87387522675611	-14.07818412564171	0.85524818698340
H	-0.71301189543067	-15.88597041852171	0.74674198652350
C	-1.29751338311412	-15.22487996804356	1.37517878744086
C	-2.61325061161964	-13.27680155126406	1.71100097948712
C	-1.48433821399274	-15.51599582184292	2.71256407122429
H	-3.08305929811458	-12.36942835441692	1.34344660350940
N	-2.79389423453730	-13.54165648299997	2.99779018809834
H	-1.05890162850117	-16.41464075491043	3.14103611125267
C	-2.23915077752336	-14.64330385040665	3.49593165892368
C	-2.44959856068719	-14.91800376282651	4.92727752028123
C	-1.83885387859809	-15.84890046516296	5.72529394610397
H	-1.08846701916644	-16.59518810218348	5.53407080640386
N	-3.35220807385760	-14.24504751800340	5.69461651086597
N	-2.40975246902017	-15.68755355826819	6.93709749034685
N	-3.32691153625167	-14.70961176224908	6.88943812981916
C	-2.17165587082293	-16.40291143046169	8.13603175526353
C	-3.16621975626270	-16.49099202351169	9.09720436121893
C	-0.95582853546792	-17.02689878485901	8.33961851661287
H	-4.11431104526161	-15.99761861190326	8.93720151879979
C	-2.92031852084161	-17.21876756449774	10.24433936574918
H	-0.16152923252551	-16.96314006695397	7.60701717060789
C	-0.72454393324664	-17.73452623900900	9.51051522765037
C	-1.71239250658831	-17.87161597136648	10.48489474719427
H	-3.70316532165865	-17.29252817456098	10.99032955660178
N	0.56869594820154	-18.37018713347788	9.55963925090923
C	-1.57583885179666	-18.70078611033316	11.73987475942114
N	1.44135774652139	-17.96964748807705	10.32924428598571
C	-0.25427172011959	-18.57439641023950	12.52844586754068
H	-2.40178261254061	-18.41913267437981	12.39473543977243
H	-1.73345878448228	-19.75419995387950	11.49054314917082
C	1.16469125041307	-16.93246034540736	11.28288025889438
C	0.39114884812338	-17.22488881023530	12.40254586662851
H	-0.45856665374360	-18.78497192408331	13.57879049331165
H	0.44939958923013	-19.33754422115715	12.19259366676628
C	1.79319472247752	-15.70902488548566	11.12590136219498
C	0.24168122013316	-16.22728296438445	13.35720206335719
C	1.61869438901272	-14.73564478676988	12.09578180177875
H	2.39744865472190	-15.53091811569588	10.24590044197806
C	0.84132162847746	-14.98960994274131	13.21692049775177

H	-0.35519931513507	-16.42765030876382	14.23975864652715
H	0.72201227917907	-14.22034280885013	13.96619542186426
N	2.25234044258711	-13.47561698689679	11.96132080148382
C	3.32529792117293	-13.12889299737944	11.21656499142704
N	1.81690462071530	-12.41755972015571	12.66192670584184
C	3.52675914849077	-11.80574035213536	11.49781472769319
H	3.87106638906505	-13.82734508743746	10.60725973415398
N	2.57444426478874	-11.41920982657487	12.39155212051311
C	4.55893365909160	-10.89097430285128	10.98256594420076
C	4.99756689634434	-10.99197390683551	9.66451392231779
N	5.04118612831006	-9.98576376829476	11.83147592199658
C	5.97987958563065	-10.12560761851509	9.21984157520504
H	4.55646983768850	-11.72218807673692	8.99741295349096
C	5.97427269569178	-9.15417139461208	11.38896570994621
C	6.48315855404579	-9.18298228890932	10.09931277756351
H	6.33880442839333	-10.17812247987915	8.19897881280517
H	6.33919905956472	-8.42628200350541	12.10721979464716
H	7.24828020362069	-8.47984636927937	9.79690051024639

7.2 Xyz files for the self-assemblies

7.2.1 $\Delta\Delta\text{-Co}_2(1\text{-Z})_3$

176

ENERGY = -7644.495581080593 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

C	-6.81946285991986	-6.15740833713036	7.24405793113718
C	-5.87817871127667	-7.09243062891592	7.64004460320574
C	-4.94232268179767	-6.81647273912391	8.62215720346070
C	-4.94300818336395	-5.57929277828130	9.25390198282338
C	-5.91276617265649	-4.65255600024141	8.86926594603188
C	-6.84371299879283	-4.93144988737957	7.87886464493453
H	-7.54984396034000	-6.40604121385531	6.48569216107717
H	-7.60696871774961	-4.20104039433107	7.64237329514789
H	-4.21434195300632	-7.56850534938519	8.90558486477509
C	-2.78073469569736	-4.36726677862270	9.90188351100364
C	-3.97792655239167	-5.22736119033184	10.35114313133475
H	-2.33628737952297	-3.92229522893741	10.79676261732024
H	-2.01859411669339	-5.02812476016684	9.48382149483303
N	-6.09420657945119	-3.47965041268558	9.66296491153444
N	-5.29096511321874	-2.55417621479157	9.66223590645042
C	-3.00900364578262	-3.26836139596773	8.88516147782237
C	-4.17022667024142	-2.50225678372775	8.76600932802198
H	-3.58054614867538	-6.14024594005536	10.79579370954941
H	-4.52199496335889	-4.71633915706467	11.14672497890913
C	-4.25976241396994	-1.47542982190521	7.83177397199932
C	-3.20994667796996	-1.19197210860194	6.98726279678274
C	-1.94223901352361	-2.94192058221038	8.04789872803288
C	-2.03741055888638	-1.91748507848141	7.12535830430222
H	-5.16739653323921	-0.88635717240415	7.79232762202721
H	-1.01439492654408	-3.49272278632336	8.12898799483349
H	-3.31490279970777	-0.40664703417535	6.25098018245174
N	-5.92728109228875	-8.40416296002327	7.06446493185472
N	-0.89870641559473	-1.57338499131716	6.32831907075992
N	0.11830316452422	-2.41762427996874	6.18180993238791
C	-0.65645814010507	-0.41008550930801	5.68754295510041
N	1.00366211697402	-1.82318306651682	5.46019880435621
C	-6.09359508530687	-9.57514052264082	7.71784123955040
N	-5.88933736647164	-8.57734904981253	5.75216323039208
N	-6.02561743271412	-9.84295831810967	5.55171235072245
C	-6.15745843133978	-10.51141144327861	6.72221272602118
C	-6.35947311381846	-11.95250340044870	6.62553020983342
C	0.57870583903146	-0.58372588932114	5.12259364263913
C	1.45134625318376	0.26804025311070	4.31722952949867
N	2.66879303352971	-0.24223457445008	4.05419611142349
C	1.07104404000856	1.52026238677114	3.86229276484625
C	1.96243075359558	2.26700657380784	3.11300376609503

C	3.52020666927194	0.48097175533435	3.32096274690731
C	3.21157800816666	1.73568045632739	2.83463707896008
H	3.94084135991242	2.28253361150559	2.25290017220805
H	1.68587632764794	3.24972806610815	2.75243774842189
H	0.08686483616807	1.90468331410687	4.09466871953448
H	4.48651248015969	0.03133135415296	3.13561749881027
N	-6.35402222926949	-12.39991915073658	5.35401988951836
C	-6.55167943807957	-13.70089043477229	5.13867493749982
C	-6.76550737570442	-14.60378619460770	6.16372116643227
C	-6.77256397249081	-14.14165942867102	7.46876608884553
C	-6.56312145431767	-12.79271183728752	7.70413097876674
H	-6.54070692646325	-14.02531414254614	4.10670097638038
H	-6.92809431863725	-15.64825136353543	5.93547241812210
H	-6.94269071578019	-14.82211852057698	8.29351996283220
H	-6.56706868219763	-12.39688954387750	8.71100007796369
H	-6.17958166873868	-9.62764464298798	8.78964088554236
H	-1.33392409723532	0.42464689010463	5.71187747231465
H	-11.46662836418054	-10.79696644964418	4.62741193359623
C	-10.60746005273972	-10.33963460005611	4.15570867329847
H	-11.68629087673528	-8.68151998820470	3.31831148568983
C	-10.72485022705956	-9.16738521635805	3.42756311737196
C	-9.35770963995650	-10.92499376199232	4.26633918535454
C	-9.59491560847905	-8.62383434942087	2.83793006109440
H	-9.22016885636138	-11.84379286340776	4.82627350090815
N	-8.26913920178695	-10.41543660421408	3.69719728768141
H	-9.65564532409829	-7.70711516500434	2.26591575919581
C	-8.38612723015132	-9.28159028193199	2.99393267827906
C	-7.12916837494316	-8.82064102422732	2.39657502049127
C	-6.80323122644950	-7.86498854664392	1.47265862718482
H	-7.38542516055609	-7.15337449886376	0.91290537718477
N	-5.97621887236804	-9.46432251995094	2.70628776168282
H	-2.83333093725713	-2.97472517714472	0.83244299673635
N	-5.47265400259235	-8.00833719653908	1.29063761490940
N	-4.98179423417847	-8.98036081128098	2.04035054968258
H	-5.22039140102692	-5.38210412785164	1.04352723001890
C	-4.66353296459062	-5.94068956759211	0.29945324989403
C	-2.71496861612086	-3.07829972723326	-0.24826284158732
C	-2.68514960421527	-2.06044960791037	-0.64774045016035
C	-4.65740577367855	-7.32442046457879	0.33259822720567
N	-1.80152281707132	-4.64502734161055	-2.77473376618752
C	-1.00047959320512	-4.47590347097992	-1.59464580502576
C	-3.7048452290520	-5.26639758718138	-0.69771242403568
N	-2.77999676137152	-5.38161316999852	-2.81129546548472
C	0.28456502867448	-4.99366221208990	-1.72340591177943
C	-1.36417697563353	-3.72188343639849	-0.47679904357034
H	0.53303905530447	-5.55430142088743	-2.61577614114892
C	-3.95305791343287	-8.07441913560965	-0.59468778640542
C	1.23650155885934	-4.77779431396744	-0.75265892075510
C	-3.28955952301870	-6.03015591457164	-1.64659191727827
C	-0.37566689177900	-3.47912782498860	0.47653489220859
H	-3.97982304395387	-9.15528875952270	-0.55452618446805
C	-3.27734331362250	-7.41689495670569	-1.60329706496789
C	0.90216698064916	-3.98225184566450	0.33179313223460
H	2.22240894424111	-5.20847603770995	-0.86425657520988
C	-3.97014072384446	-3.76739134756255	-0.81369161860695
H	-0.60802015473647	-2.86797621984615	1.33906157623709
N	1.91679938909256	-3.63175735671213	1.27988746474193
N	1.61017306302091	-3.18013359607389	2.48444045965589
H	-2.77417471727740	-7.97058422804413	-2.38568904402303
C	3.25376094692147	-3.63256213257761	1.08231675771415
H	3.70780455287096	-3.92163868449476	0.15162824938369
N	2.72601475713067	-2.89151326038764	3.06664023929840
C	3.77753134967066	-3.15490531907020	2.25123431112572
H	-4.09876329879515	-3.49787820863665	-1.86286091136966
H	-4.83532901114202	-3.35881447071903	-0.29054438982325
C	5.13895778898174	-2.87087345593616	2.71226997024956
C	6.27465810570523	-3.21768021621348	1.99928484857995

H	6.19735277892906	-3.73431104809059	1.05156704898822
N	5.19381735072573	-2.23430617760993	3.88890861982157
C	7.51298667673468	-2.88802718148310	2.52576022240281
C	6.38746905559475	-1.92665097722809	4.38926172823923
C	7.57363431861592	-2.23059177751589	3.74349120057254
H	8.41920769361599	-3.14096614157764	1.98998862299533
H	6.38856631979215	-1.40943403410470	5.34277448460556
H	8.52084989316787	-1.95260564295800	4.18540289744549
H	-7.65061047384904	-13.69976500984964	-0.03806398410805
C	-6.77893341833452	-13.41589553344047	0.53546135624883
H	-5.36077124688516	-14.47415097708956	-0.68541909608459
C	-5.50892404037106	-13.84141375069049	0.18065201025819
C	-6.91863970351620	-12.61171989914629	1.64882664941993
C	-4.42991166313918	-13.44738108629051	0.95190410813587
H	-7.88987325460147	-12.25382763021033	1.96518198540404
N	-5.88249316412717	-12.23122330094835	2.40128872795111
H	-3.42611974462938	-13.76211924320164	0.69940786430555
C	-4.64703854880406	-12.64172272113259	2.05809956396414
C	-3.57443271160836	-12.18817952479719	2.94308528790457
C	-2.23006428157907	-12.44256212463242	3.02769630847452
H	-1.55636516320947	-13.06127820245935	2.45992356885129
N	-3.88953335308825	-11.36520183743019	3.96970373710968
N	-1.82854650523820	-11.74804070103175	4.11248104128020
N	-2.84541634940745	-11.10115717241908	4.67430035851240
H	0.46244323381467	-11.21021596363898	2.88448365166340
C	0.58256012557023	-11.46198671362086	3.93243417033791
C	3.67257651162034	-9.83751467548502	3.84740205054487
H	4.69806792715003	-9.84540687017552	3.46702335082022
C	-0.52924292620220	-11.73382697231003	4.71138699632719
N	3.24965842371021	-12.15066174842018	6.37520087181216
C	3.79065559017709	-9.87464036295320	6.43535752775580
C	1.85407348795859	-11.51969037158722	4.48922845117223
N	4.08057390886715	-11.27407408384696	6.58233601065139
C	3.80479966975952	-9.18168704320064	7.64210147479577
C	3.67308046168310	-9.19798408070191	5.21966193403149
H	3.91687569375862	-9.74160363269504	8.56202994243544
C	-0.41644531819124	-12.05200110354123	6.05483824081967
C	3.70235242622940	-7.80947578068841	7.67392306606370
C	1.95893191256012	-11.86301338439616	5.83738732826602
C	3.61682131693504	-7.80480440024565	5.26824121957642
H	-1.29986202329385	-12.27539222846895	6.63758762269200
C	0.84261289906857	-12.13360706903333	6.61502257082374
C	3.64520332079192	-7.12552502924365	6.46985760215026
H	3.68608446638802	-7.29622923896033	8.62588251536985
C	3.10147417419293	-11.25834116954094	3.69153850944411
H	3.56308048674589	-7.24344860722774	4.34440642568277
N	3.65668800421549	-5.69262422866299	6.48042418844057
N	3.24658517760468	-4.99222714815977	5.43378548762461
H	0.97087108755581	-12.44181703098733	7.64482999334399
C	4.09102763238805	-4.88552993848849	7.47445587819458
H	4.49764270859793	-5.25892310647844	8.39703733533808
N	3.40514612926638	-3.74971811295118	5.73992473202105
C	3.91561405885386	-3.62091507192187	6.98717776948891
C	4.13902514758875	-2.26318771299740	7.46691918027354
C	4.65779893579450	-1.94378337706599	8.70799690967362
H	4.93267330796158	-2.72609594638694	9.40296423436780
N	3.78490866464716	-1.32308718249008	6.56877366883985
C	4.82060805759033	-0.60913016153999	9.04042904455504
C	3.94660898889219	-0.04103760087204	6.89926995736931
C	4.45755113321864	0.35880960778663	8.11976550112981
H	5.22588230278321	-0.32927489298046	10.00458901568713
H	3.65840006460000	0.69023451214176	6.15661030813958
H	4.56974676553866	1.41239362436960	8.33592092670638
Co	-6.04128563021382	-10.97383625546625	3.96132639631349
H	3.85771307545034	-11.99390616756266	3.96854261002367
H	2.89951151543368	-11.41876004252896	2.63193178814072
Co	3.09580417027484	-2.05507490294118	4.81332388894401

H 3.11142486022368 -9.16738378568532 3.19235597813359

7.2.2 $\Delta\Lambda\text{-Co}_2(2\text{-E})_3$

176

ENERGY = -7644.494445751221 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

C	-7.08871246323417	-7.10877744959611	8.31677118381358
C	-6.42988863572757	-7.62576455863882	7.21601076731266
C	-5.51701973234161	-6.87027515115024	6.50029552273749
C	-5.24979453218249	-5.59398087113169	6.94318969544311
C	-5.88876592246154	-5.01822972619021	8.05205187758107
C	-6.81310523576031	-5.81056784455261	8.72104215388604
H	-7.83502307671496	-7.68978886270527	8.84382336768764
H	-7.34244143082088	-5.40464838532514	9.57476588332260
H	-5.02059461616250	-7.27355538098928	5.62878334564305
C	-5.60427333402669	-3.59459138648730	8.52653906449073
C	-5.47065507239041	-2.44864326485617	7.48089636362646
H	-4.71899010795014	-3.61078925306492	9.16675190428526
H	-6.43146452667241	-3.32228694200580	9.18278409348154
N	-4.42901281691143	-4.67235858626856	6.24464774366376
N	-3.47364039723295	-4.30544351363486	6.93409146113043
C	-3.09627984823471	-2.97149212163873	6.63514857102855
C	-4.08586426186364	-2.03983601296066	6.98335808846613
H	-6.10257670394820	-2.66713272754974	6.61683711256963
H	-5.90401224268451	-1.55883941546182	7.93853901919398
C	-3.75090959099889	-0.69807719517802	6.85601669710289
C	-2.50312486542256	-0.29888209586097	6.40011777808670
C	-1.83954454540751	-2.60941330350756	6.20295144896441
C	-1.56423337322715	-1.25935186994797	6.06882617469346
H	-4.47509773990380	0.05989464896085	7.12962298796723
H	-1.09493381670412	-3.35707942590950	5.96847966186549
H	-2.26409914466989	0.75533615706819	6.34030456314774
N	-6.68860809308013	-8.96477880309885	6.78577103710656
N	-0.27532900880022	-0.86835556608465	5.59423950591396
N	0.79694010876690	-1.59585914029784	5.89278064445671
C	0.05191892592666	0.18771167463886	4.82055572812869
N	1.80299748923167	-1.02785930499011	5.32915296363231
C	-6.95206230151492	-10.05449640105991	7.54102499970278
N	-6.63726865287614	-9.26611145394238	5.49792692321370
N	-6.86124410177343	-10.53058694905198	5.41227057661117
C	-7.06802829491909	-11.07362971987675	6.63440550712178
C	-7.32177338951076	-12.50967528823318	6.66074923225024
C	1.40811673140749	0.07756697165991	4.65669212313934
C	2.41893769972769	0.85100793509707	3.93805255949424
N	3.66852966279196	0.35296863995855	3.99783559713765
C	2.13027523472282	2.01419657696965	3.24287272721237
C	3.15042279638391	2.68154357283654	2.58960205125977
C	4.64780648632889	1.00354323803292	3.36309600579926
C	4.43507681285784	2.16674552594438	2.65110595608417
H	5.26372924752991	2.65529553330031	2.15721954413764
H	2.94601800935802	3.59234694848880	2.04108998656576
H	1.11730480950754	2.39305042266086	3.21720927843735
H	5.63401215936898	0.56504292297247	3.43743760202750
N	-7.25398553478016	-13.07654748232351	5.43867832777211
C	-7.47235364173808	-14.38783402801260	5.33751883145053
C	-7.76874334301316	-15.18335023407530	6.42908911785406
C	-7.84222195316698	-14.59813782523322	7.68128461545495
C	-7.61305795880964	-13.23728068009615	7.79919840324769
H	-7.41015715995659	-14.81304176074539	4.34455141680880
H	-7.94043508413491	-16.24206218008709	6.29106275492419
H	-8.07673963647265	-15.19198012115728	8.55564540011646
H	-7.66426436857905	-12.74620052188130	8.76190286139031
H	-7.00269707649894	-10.01731085745173	8.61533980814115
H	-0.68127654343840	0.88194669571464	4.44830425054185
H	-12.29949716211000	-11.64838103003697	4.26347637038529
C	-11.41884856121155	-11.20396350489386	3.81997838082299

H	-12.46581619264142	-9.61755987741044	2.81925853011611
C	-11.50638697175721	-10.07847452962885	3.01741601153411
C	-10.17018038510996	-11.75713245010611	4.04466514037241
C	-10.34926147245316	-9.54826578482627	2.47135445273894
H	-10.05490156969094	-12.63883737176931	4.66609172010340
N	-9.05399876750429	-11.25739368552757	3.52160608123162
H	-10.38777125557372	-8.66745207330404	1.84390650221496
C	-9.14170296848274	-10.16788676192010	2.74841774219963
C	-7.85396591944750	-9.69322125240961	2.23401651482349
C	-7.47642652378850	-8.66656259369522	1.41277788720054
H	-8.02884025180369	-7.89029115926917	0.91345972926325
N	-6.71477114976158	-10.32801468253134	2.60601899429277
H	-0.84968233387133	-5.32193679489482	-2.77551927954777
N	-6.13067466104174	-8.76301177036075	1.34284043873884
N	-5.68093576277641	-9.77201265975891	2.06971964029300
H	-3.61967860840876	-8.16632841019675	2.02247395325564
C	-3.95989408249214	-7.69103112033220	1.11280556051604
C	-1.12536615438999	-5.66107227913527	-1.77666891094822
H	-1.03430019445042	-6.74940376166213	-1.80445297383989
C	-5.23396524515859	-7.91680291551330	0.61824033702350
N	-1.77600641485659	-6.59713737232873	0.72556516773755
C	-0.06678644180826	-5.10158581096463	-0.83010884785527
C	-3.14273951394430	-6.82556418969894	0.41503660197280
N	-1.55106235122554	-5.40767328348665	0.96662953467591
C	1.13397234284641	-4.61997549119954	-1.33482182581701
C	-0.24435911797156	-5.02802613866943	0.56062611486720
H	1.30974495007341	-4.64292629636675	-2.40360707123659
C	-5.65969415362159	-7.33651332901048	-0.56331557944084
C	2.11035437361591	-4.08953933787968	-0.50664808615361
C	-3.52978912975039	-6.20526794946396	-0.78372468250153
C	0.69608217945257	-4.48168684547077	1.40948692173446
H	-6.63733091244385	-7.55904707899244	-0.97107192864258
C	-4.80548451667387	-6.48965564208546	-1.25174371637738
C	1.88308909692896	-4.03112714795160	0.85652573911400
H	3.02238304828552	-3.69262241034935	-0.93413155505354
C	-2.61560137448868	-5.26692011588579	-1.56667714847829
H	0.51472647090210	-4.41558517817811	2.47355472863376
N	2.88603579416970	-3.47745311805444	1.71198937697198
N	2.54487558190004	-2.76459855657430	2.77181469241773
H	-5.14308489485578	-6.05148211576344	-2.18324717196759
C	4.22844671906943	-3.57165311829481	1.59164017889567
H	4.70203679681577	-4.13091398450181	0.80378818859568
N	3.64496674415193	-2.39866163268599	3.33647003725216
C	4.72020229597871	-2.86123926529053	2.65368083679006
H	-3.05702849042689	-5.16848053158975	-2.55875675879491
H	-2.67235825891184	-4.27018222949692	-1.12305819972335
C	6.06376654192015	-2.54784285343727	3.14927867106823
C	7.22669755958794	-3.00500696183572	2.55198541598715
H	7.18690143344242	-3.62756702724565	1.66764917910585
N	6.07352216527203	-1.77446704689490	4.24303686904438
C	8.44317018459538	-2.64739912246714	3.11004594528236
C	7.24608216464274	-1.44072249064117	4.77451900571840
C	8.45656771120439	-1.85143597265465	4.24342841016082
H	9.36958482820475	-2.98853203901813	2.66560831049047
H	7.20945621234533	-0.81532461947983	5.66021634659378
H	9.38556663237517	-1.54899463433639	4.70731655248623
H	-8.37097072913543	-14.93873308468737	0.22745082108792
C	-7.51361833772652	-14.60334456423555	0.79455017499641
H	-6.08914141729415	-15.88230241510748	-0.18390743234208
C	-6.24854201450886	-15.12095840806072	0.56919656303700
C	-7.66854416330623	-13.63901176115239	1.77025453115703
C	-5.18775203850715	-14.64893751256365	1.32100481911210
H	-8.63760700337530	-13.20731050619969	1.98306545213844
N	-6.65126625366195	-13.18468134004358	2.50676147235676
H	-4.18796667147870	-15.03230001159060	1.16678641114609
C	-5.41806940229627	-13.67630449412166	2.28045844338007
C	-4.36198740960830	-13.10759734536869	3.11650389290306

C	-3.00443000923225	-13.27673999809825	3.19462236430558
H	-2.30677554813301	-13.87957322425785	2.63998532319782
N	-4.70182495482117	-12.17780692558599	4.03832110144717
H	2.19371852955385	-10.71078161274058	7.97136918554714
N	-2.61950126662567	-12.43157163973826	4.17362901714054
N	-3.65992795261130	-11.77265129011871	4.67454293032464
H	-1.74958481739941	-10.13458927181563	5.17604173070334
C	-0.99696053209686	-10.90912892930958	5.13063920486164
C	3.00234970637805	-10.53707181945070	7.25730648747403
H	3.89303755909762	-10.96348715665067	7.71977162134946
C	-1.29826233191259	-12.17353028086053	4.65263145078011
N	0.71869424176968	-9.45489725275497	6.14457119678945
C	3.25234117365054	-9.03316887385088	7.16089198007544
C	0.29807571680363	-10.66297749685200	5.53147231541334
N	1.60586922311955	-8.89946927510101	5.49138107459602
C	4.25475437521050	-8.43746592192900	7.91575595538115
C	2.50345138115388	-8.18768480635080	6.32753934800716
H	4.87305754368082	-9.05200036202918	8.55902103516188
C	-0.34600286011070	-13.17693474130477	4.63287393916188
C	4.49736971516923	-7.07276292126770	7.85892979763619
C	1.30573952059231	-11.63906434170093	5.51775703415441
C	2.73254270082448	-6.83282297968366	6.23035123473787
H	-0.60006345275354	-14.17880704409909	4.31108169412052
C	0.94218230542600	-12.90111727709001	5.06676281924375
C	3.72500771437048	-6.28538463139636	7.02520241870079
H	5.30425926850955	-6.64255551698170	8.43868521410566
C	2.74022272750132	-11.35949974251278	5.96163287239020
H	2.14340784188094	-6.21508117639957	5.56702443962668
N	3.94985808539528	-4.87443379879439	6.96348480187722
N	3.79978731125301	-4.23001128427202	5.81726666813262
H	1.67789513227518	-13.69636500942481	5.05755267661192
C	4.27865280842046	-4.03197317087864	7.96823840406917
H	4.41429519041354	-4.36467798422226	8.98264116560405
N	4.02491594333601	-2.98809076221118	6.06845164024051
C	4.32831271574600	-2.79984711023274	7.37346905670221
C	4.58927359223083	-1.42140973810861	7.77342306499262
C	4.93727562031944	-1.02264273688812	9.04983263906424
H	5.03863688680589	-1.75371808779216	9.84087399187220
N	4.45754968531945	-0.54640541855721	6.75536611764149
C	5.15664708899103	0.32347836482122	9.29224848424884
C	4.66809611189835	0.74693277247735	7.00042311279382
C	5.01868073003017	1.22376433943646	8.25000247952820
H	5.43317380325340	0.66289008153935	10.28236583927071
H	4.54982265690241	1.42142427624551	6.16278406090102
H	5.17970693000462	2.28309110206194	8.39561263660023
Co	-6.84724795726011	-11.78392282453246	3.93090342579761
H	3.20707068232982	-12.33338791347109	6.11200507079826
H	3.27917404621008	-10.90534694432658	5.12671460815017
Co	3.93291899795067	-1.37838659435623	4.98994367500863

7.2.3 $\Lambda\text{-Co}_2(1\text{-Z})_3$

176

ENERGY = -7644.495581080593 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

C	-6.81946285991986	-6.15740833713036	7.24405793113718
C	-5.87817871127667	-7.09243062891592	7.64004460320574
C	-4.94232268179767	-6.81647273912391	8.62215720346070
C	-4.94300818336395	-5.57929277828130	9.25390198282338
C	-5.91276617265649	-4.65255600024141	8.86926594603188
C	-6.84371299879283	-4.93144988737957	7.87886464493453
H	-7.54984396034000	-6.40604121385531	6.48569216107717
H	-7.60696871774961	-4.20104039433107	7.64237329514789
H	-4.21434195300632	-7.56850534938519	8.90558486477509
C	-2.78073469569736	-4.36726677862270	9.90188351100364
C	-3.97792655239167	-5.22736119033184	10.35114313133475
H	-2.33628737952297	-3.92229522893741	10.79676261732024
H	-2.01859411669339	-5.02812476016684	9.48382149483303

N	-6.09420657945119	-3.47965041268558	9.66296491153444
N	-5.29096511321874	-2.55417621479157	9.66223590645042
C	-3.00900364578262	-3.26836139596773	8.88516147782237
C	-4.17022667024142	-2.50225678372775	8.76600932802198
H	-3.58054614867538	-6.14024594005536	10.79579370954941
H	-4.52199496335889	-4.71633915706467	11.14672497890913
C	-4.25976241396994	-1.47542982190521	7.83177397199932
C	-3.20994667796996	-1.19197210860194	6.98726279678274
C	-1.94223901352361	-2.94192058221038	8.04789872803288
C	-2.03741055888638	-1.91748507848141	7.12535830430222
H	-5.16739653323921	-0.88635717240415	7.79232762202721
H	-1.01439492654408	-3.49272278632336	8.12898799483349
H	-3.31490279970777	-0.40664703417535	6.25098018245174
N	-5.92728109228875	-8.40416296002327	7.06446493185472
N	-0.89870641559473	-1.57338499131716	6.32831907075992
N	0.11830316452422	-2.41762427996874	6.18180993238791
C	-0.65645814010507	-0.41008550930801	5.68754295510041
N	1.00366211697402	-1.82318306651682	5.46019880435621
C	-6.09359508530687	-9.57514052264082	7.71784123955040
N	-5.88933736647164	-8.57734904981253	5.75216323039208
N	-6.02561743271412	-9.84295831810967	5.55171235072245
C	-6.15745843133978	-10.51141144327861	6.72221272602118
C	-6.35947311381846	-11.95250340044870	6.62553020983342
C	0.57870583903146	-0.58372588932114	5.12259364263913
C	1.45134625318376	0.26804025311070	4.31722952949867
N	2.66879303352971	-0.24223457445008	4.05419611142349
C	1.07104404000856	1.52026238677114	3.86229276484625
C	1.96243075359558	2.26700657380784	3.11300376609503
C	3.52020666927194	0.48097175533435	3.32096274690731
C	3.21157800816666	1.73568045632739	2.83463707896008
H	3.94084135991242	2.28253361150559	2.25290017220805
H	1.68587632764794	3.24972806610815	2.75243774842189
H	0.08686483616807	1.90468331410687	4.09466871953448
H	4.48651248015969	0.03133135415296	3.13561749881027
N	-6.35402222926949	-12.39991915073658	5.35401988951836
C	-6.55167943807957	-13.70089043477229	5.13867493749982
C	-6.76550737570442	-14.60378619460770	6.16372116643227
C	-6.77256397249081	-14.14165942867102	7.46876608884553
C	-6.56312145431767	-12.79271183728752	7.70413097876674
H	-6.54070692646325	-14.02531414254614	4.10670097638038
H	-6.92809431863725	-15.64825136353543	5.93547241812210
H	-6.94269071578019	-14.82211852057698	8.29351996283220
H	-6.56706868219763	-12.39688954387750	8.71100007796369
H	-6.17958166873868	-9.62764464298798	8.78964088554236
H	-1.33392409723532	0.42464689010463	5.71187747231465
H	-11.46662836418054	-10.79696644964418	4.62741193359623
C	-10.60746005273972	-10.33963460005611	4.15570867329847
H	-11.68629087673528	-8.68151998820470	3.31831148568983
C	-10.72485022705956	-9.16738521635805	3.42756311737196
C	-9.35770963995650	-10.92499376199232	4.26633918535454
C	-9.59491560847905	-8.62383434942087	2.83793006109440
H	-9.22016885636138	-11.84379286340776	4.82627350090815
N	-8.26913920178695	-10.41543660421408	3.69719728768141
H	-9.65564532409829	-7.70711516500434	2.26591575919581
C	-8.38612723015132	-9.28159028193199	2.99393267827906
C	-7.12916837494316	-8.82064102422732	2.39657502049127
C	-6.80323122644950	-7.86498854664392	1.47265862718482
H	-7.38542516055609	-7.15337449886376	0.91290537718477
N	-5.97621887236804	-9.46432251995094	2.70628776168282
H	-2.83333093725713	-2.97472517714472	0.83244299673635
N	-5.47265400259235	-8.00833719653908	1.29063761490940
N	-4.98179423417847	-8.98036081128098	2.04035054968258
H	-5.22039140102692	-5.38210412785164	1.04352723001890
C	-4.66353296459062	-5.94068956759211	0.29945324989403
C	-2.71496861612086	-3.07829972723326	-0.24826284158732
H	-2.68514960421527	-2.06044960791037	-0.64774045016035
C	-4.65740577367855	-7.32442046457879	0.33259822720567

N	-1.80152281707132	-4.64502734161055	-2.77473376618752
C	-1.00047959320512	-4.47590347097992	-1.59464580502576
C	-3.97048452290520	-5.26639758718138	-0.69771242403568
N	-2.77999676137152	-5.38161316999852	-2.81129546548472
C	0.28456502867448	-4.99366221208990	-1.72340591177943
C	-1.36417697563353	-3.72188343639849	-0.47679904357034
H	0.53303905530447	-5.55430142088743	-2.61577614114892
C	-3.95305791343287	-8.07441913560965	-0.59468778640542
C	1.23650155885934	-4.77779431396744	-0.75265892075510
C	-3.28955952301870	-6.03015591457164	-1.64659191727827
C	-0.37566689177900	-3.47912782498860	0.47653489220859
H	-3.97982304395387	-9.15528875952270	-0.55452618446805
C	-3.27734331362250	-7.41689495670569	-1.60329706496789
C	0.90216698064916	-3.98225184566450	0.33179313223460
H	2.22240894424111	-5.20847603770995	-0.86425657520988
C	-3.97014072384446	-3.76739134756255	-0.81369161860695
H	-0.60802015473647	-2.86797621984615	1.33906157623709
N	1.91679938909256	-3.63175735671213	1.27988746474193
N	1.61017306302091	-3.18013359607389	2.48444045965589
C	-2.77417471727740	-7.97058422804413	-2.38568904402303
C	3.25376094692147	-3.63256213257761	1.08231675771415
H	3.70780455287096	-3.92163868449476	0.15162824938369
N	2.72601475713067	-2.89151326038764	3.06664023929840
C	3.77753134967066	-3.15490531907020	2.25123431112572
H	-4.09876329879515	-3.49787820863665	-1.86286091136966
H	-4.83532901114202	-3.35881447071903	-0.29054438982325
C	5.13895778898174	-2.87087345593616	2.71226997024956
C	6.27465810570523	-3.21768021621348	1.99928484857995
H	6.19735277892906	-3.73431104809059	1.05156704898822
N	5.19381735072573	-2.23430617760993	3.88890861982157
C	7.51298667673468	-2.88802718148310	2.52576022240281
C	6.38746905559475	-1.92665097722809	4.38926172823923
C	7.57363431861592	-2.23059177751589	3.74349120057254
H	8.41920769361599	-3.14096614157764	1.98998862299533
H	6.38856631979215	-1.40943403410470	5.34277448460556
H	8.52084989316787	-1.95260564295800	4.18540289744549
H	-7.65061047384904	-13.69976500984964	-0.03806398410805
C	-6.77893341833452	-13.41589553344047	0.53546135624883
H	-5.36077124688516	-14.47415097708956	-0.68541909608459
C	-5.50892404037106	-13.84141375069049	0.18065201025819
C	-6.91863970351620	-12.61171989914629	1.64882664941993
C	-4.42991166313918	-13.44738108629051	0.95190410813587
H	-7.88987325460147	-12.25382763021033	1.96518198540404
N	-5.88249316412717	-12.23122330094835	2.40128872795111
H	-3.42611974462938	-13.76211924320164	0.69940786430555
C	-4.64703854880406	-12.64172272113259	2.05809956396414
C	-3.57443271160836	-12.18817952479719	2.94308528790457
C	-2.23006428157907	-12.44256212463242	3.02769630847452
H	-1.55636516320947	-13.06127820245935	2.45992356885129
N	-3.88953335308825	-11.36520183743019	3.96970373710968
N	-1.82854650523820	-11.74804070103175	4.11248104128020
N	-2.84541634940745	-11.10115717241908	4.67430035851240
H	0.46244323381467	-11.21021596363898	2.88448365166340
C	0.58256012557023	-11.46198671362086	3.93243417033791
C	3.67257651162034	-9.83751467548502	3.84740205054487
H	4.69806792715003	-9.84540687017552	3.46702335082022
C	-0.52924292620220	-11.73382697231003	4.71138699632719
N	3.24965842371021	-12.15066174842018	6.37520087181216
C	3.79065559017709	-9.87464036295320	6.43535752775580
C	1.85407348795859	-11.51969037158722	4.48922845117223
N	4.08057390886715	-11.27407408384696	6.58233601065139
C	3.80479966975952	-9.18168704320064	7.64210147479577
C	3.67308046168310	-9.19798408070191	5.21966193403149
H	3.91687569375862	-9.74160363269504	8.56202994243544
C	-0.41644531819124	-12.05200110354123	6.05483824081967
C	3.70235242622940	-7.80947578068841	7.67392306606370
C	1.95893191256012	-11.86301338439616	5.83738732826602

C	3.61682131693504	-7.80480440024565	5.26824121957642
H	-1.29986202329385	-12.27539222846895	6.63758762269200
C	0.84261289906857	-12.13360706903333	6.61502257082374
C	3.64520332079192	-7.12552502924365	6.46985760215026
H	3.68608446638802	-7.29622923896033	8.62588251536985
C	3.10147417419293	-11.25834116954094	3.69153850944411
H	3.56308048674589	-7.24344860722774	4.34440642568277
N	3.65668800421549	-5.69262422866299	6.48042418844057
N	3.24658517760468	-4.99222714815977	5.43378548762461
H	0.97087108755581	-12.44181703098733	7.64482999334399
C	4.09102763238805	-4.88552993848849	7.47445587819458
H	4.49764270859793	-5.25892310647844	8.39703733533808
N	3.40514612926638	-3.74971811295118	5.73992473202105
C	3.91561405885386	-3.62091507192187	6.98717776948891
C	4.13902514758875	-2.26318771299740	7.46691918027354
C	4.65779893579450	-1.94378337706599	8.70799690967362
H	4.93267330796158	-2.72609594638694	9.40296423436780
N	3.78490866464716	-1.32308718249008	6.56877366883985
C	4.82060805759033	-0.60913016153999	9.04042904455504
C	3.94660898889219	-0.04103760087204	6.89926995736931
C	4.45755113321864	0.35880960778663	8.11976550112981
H	5.22588230278321	-0.32927489298046	10.00458901568713
H	3.65840006460000	0.69023451214176	6.15661030813958
H	4.56974676553866	1.41239362436960	8.33592092670638
Co	-6.04128563021382	-10.97383625546625	3.96132639631349
H	3.85771307545034	-11.99390616756266	3.96854261002367
H	2.89951151543368	-11.41876004252896	2.63193178814072
Co	3.09580417027484	-2.05507490294118	4.81332388894401
H	3.11142486022368	-9.16738378568532	3.19235597813359

7.2.4 $\Lambda\Lambda$ -Co₂(2-E)₃

176

ENERGY = -7644.494445751221 Input = wB97X-D3 def2-TZVP def2/J D3ZERO RIJCOSX OPT

C	-7.08871246323417	-7.10877744959611	8.31677118381358
C	-6.42988863572757	-7.62576455863882	7.21601076731266
C	-5.51701973234161	-6.87027515115024	6.50029552273749
C	-5.24979453218249	-5.59398087113169	6.94318969544311
C	-5.88876592246154	-5.01822972619021	8.05205187758107
C	-6.81310523576031	-5.81056784455261	8.72104215388604
H	-7.83502307671496	-7.68978886270527	8.84382336768764
H	-7.34244143082088	-5.40464838532514	9.57476588332260
H	-5.02059461616250	-7.27355538098928	5.62878334564305
C	-5.60427333402669	-3.59459138648730	8.52653906449073
C	-5.47065507239041	-2.44864326485617	7.48089636362646
H	-4.71899010795014	-3.61078925306492	9.16675190428526
H	-6.43146452667241	-3.32228694200580	9.18278409348154
N	-4.42901281691143	-4.67235858626856	6.24464774366376
N	-3.47364039723295	-4.30544351363486	6.93409146113043
C	-3.09627984823471	-2.97149212163873	6.63514857102855
C	-4.08586426186364	-2.03983601296066	6.98335808846613
H	-6.10257670394820	-2.66713272754974	6.61683711256963
H	-5.90401224268451	-1.55883941546182	7.93853901919398
C	-3.75090959099889	-0.69807719517802	6.85601669710289
C	-2.50312486542256	-0.29888209586097	6.40011777808670
C	-1.83954454540751	-2.60941330350756	6.20295144896441
C	-1.56423337322715	-1.25935186994797	6.06882617469346
H	-4.47509773990380	0.05989464896085	7.12962298796723
H	-1.09493381670412	-3.35707942590950	5.96847966186549
H	-2.26409914466989	0.75533615706819	6.34030456314774
N	-6.68860809308013	-8.96477880309885	6.78577103710656
N	-0.27532900880022	-0.86835556608465	5.59423950591396
N	0.79694010876690	-1.59585914029784	5.89278064445671
C	0.05191892592666	0.18771167463886	4.82055572812869
N	1.80299748923167	-1.02785930499011	5.32915296363231
C	-6.95206230151492	-10.05449640105991	7.54102499970278
N	-6.63726865287614	-9.26611145394238	5.49792692321370

N	-6.86124410177343	-10.53058694905198	5.41227057661117
C	-7.06802829491909	-11.07362971987675	6.63440550712178
C	-7.32177338951076	-12.50967528823318	6.66074923225024
C	1.40811673140749	0.07756697165991	4.65669212313934
C	2.41893769972769	0.85100793509707	3.93805255949424
N	3.66852966279196	0.35296863995855	3.99783559713765
C	2.13027523472282	2.01419657696965	3.24287272721237
C	3.15042279638391	2.68154357283654	2.58960205125977
C	4.64780648632889	1.00354323803292	3.36309600579926
C	4.43507681285784	2.16674552594438	2.65110595608417
H	5.26372924752991	2.65529553330031	2.15721954413764
H	2.94601800935802	3.59234694848880	2.04108998656576
H	1.11730480950754	2.39305042266086	3.21720927843735
H	5.63401215936898	0.56504292297247	3.43743760202750
N	-7.25398553478016	-13.07654748232351	5.43867832777211
C	-7.47235364173808	-14.38783402801260	5.33751883145053
C	-7.76874334301316	-15.18335023407530	6.42908911785406
C	-7.84222195316698	-14.59813782523322	7.68128461545495
C	-7.61305795880964	-13.23728068009615	7.79919840324769
H	-7.41015715995659	-14.81304176074539	4.34455141680880
H	-7.94043508413491	-16.24206218008709	6.29106275492419
H	-8.07673963647265	-15.19198012115728	8.55564540011646
H	-7.66426436857905	-12.74620052188130	8.76190286139031
H	-7.00269707649894	-10.01731085745173	8.61533980814115
H	-0.68127654343840	0.88194669571464	4.44830425054185
H	-12.29949716211000	-11.64838103003697	4.26347637038529
C	-11.41884856121155	-11.20396350489386	3.81997838082299
H	-12.46581619264142	-9.61755987741044	2.81925853011611
C	-11.50638697175721	-10.07847452962885	3.01741601153411
C	-10.17018038510996	-11.75713245010611	4.04466514037241
C	-10.34926147245316	-9.54826578482627	2.47135445273894
H	-10.05490156969094	-12.63883737176931	4.66609172010340
N	-9.05399876750429	-11.25739368552757	3.52160608123162
H	-10.38777125557372	-8.66745207330404	1.84390650221496
C	-9.14170296848274	-10.16788676192010	2.74841774219963
C	-7.85396591944750	-9.69322125240961	2.23401651482349
C	-7.47642652378850	-8.66656259369522	1.41277788720054
H	-8.02884025180369	-7.89029115926917	0.91345972926325
N	-6.71477114976158	-10.32801468253134	2.60601899429277
H	-8.4968233387133	-5.32193679489482	-2.77551927954777
N	-6.13067466104174	-8.76301177036075	1.34284043873884
N	-5.68093576277641	-9.77201265975891	2.06971964029300
C	-3.61967860840876	-8.16632841019675	2.02247395325564
H	-3.95989408249214	-7.69103112033220	1.11280556051604
C	-1.12536615438999	-5.66107227913527	-1.77666891094822
H	-1.03430019445042	-6.74940376166213	-1.80445297383989
C	-5.23396524515859	-7.91680291551330	0.61824033702350
N	-1.77600641485659	-6.59713737232873	0.72556516773755
C	-0.06678644180826	-5.10158581096463	-0.83010884785527
C	-3.14273951394430	-6.82556418969894	0.41503660197280
N	-1.55106235122554	-5.40767328348665	0.96662953467591
C	1.13397234284641	-4.61997549119954	-1.33482182581701
C	-0.24435911797156	-5.02802613866943	0.56062611486720
H	1.30974495007341	-4.64292629636675	-2.40360707123659
C	-5.65969415362159	-7.33651332901048	-0.56331557944084
C	2.11035437361591	-4.08953933787968	-0.50664808615361
C	-3.52978912975039	-6.20526794946396	-0.78372468250153
C	0.69608217945257	-4.48168684547077	1.40948692173446
H	-6.63733091244385	-7.55904707899244	-0.97107192864258
C	-4.80548451667387	-6.48965564208546	-1.25174371637738
C	1.88308909692896	-4.03112714795160	0.85652573911400
H	3.02238304828552	-3.69262241034935	-0.93413155505354
C	-2.61560137448868	-5.26692011588579	-1.56667714847829
H	0.51472647090210	-4.41558517817811	2.47355472863376
N	2.88603579416970	-3.47745311805444	1.71198937697198
N	2.54487558190004	-2.76459855657430	2.77181469241773
H	-5.14308489485578	-6.05148211576344	-2.18324717196759

C	4.22844671906943	-3.57165311829481	1.59164017889567
H	4.70203679681577	-4.13091398450181	0.80378818859568
N	3.64496674415193	-2.39866163268599	3.33647003725216
C	4.72020229597871	-2.86123926529053	2.65368083679006
H	-3.05702849042689	-5.16848053158975	-2.55875675879491
H	-2.67235825891184	-4.27018222949692	-1.12305819972335
C	6.06376654192015	-2.54784285343727	3.14927867106823
C	7.22669755958794	-3.00500696183572	2.55198541598715
H	7.18690143344242	-3.62756702724565	1.66764917910585
N	6.07352216527203	-1.77446704689490	4.24303686904438
C	8.44317018459538	-2.64739912246714	3.11004594528236
C	7.24608216464274	-1.44072249064117	4.77451900571840
C	8.45656771120439	-1.85143597265465	4.24342841016082
H	9.36958482820475	-2.98853203901813	2.66560831049047
H	7.20945621234533	-0.81532461947983	5.66021634659378
H	9.38556663237517	-1.54899463433639	4.70731655248623
H	-8.37097072913543	-14.93873308468737	0.22745082108792
C	-7.51361833772652	-14.60334456423555	0.79455017499641
H	-6.08914141729415	-15.88230241510748	-0.18390743234208
C	-6.24854201450886	-15.12095840806072	0.56919656303700
C	-7.66854416330623	-13.63901176115239	1.77025453115703
C	-5.18775203850715	-14.64893751256365	1.32100481911210
H	-8.63760700337530	-13.20731050619969	1.98306545213844
N	-6.65126625366195	-13.18468134004358	2.50676147235676
H	-4.18796667147870	-15.03230001159060	1.16678641114609
C	-5.41806940229627	-13.67630449412166	2.28045844338007
C	-4.36198740960830	-13.10759734536869	3.11650389290306
C	-3.00443000923225	-13.27673999809825	3.19462236430558
H	-2.30677554813301	-13.87957322425785	2.63998532319782
N	-4.70182495482117	-12.17780692558599	4.03832110144717
N	2.19371852955385	-10.71078161274058	7.97136918554714
N	-2.61950126662567	-12.43157163973826	4.17362901714054
N	-3.65992795261130	-11.77265129011871	4.67454293032464
H	-1.74958481739941	-10.13458927181563	5.17604173070334
C	-0.99696053209686	-10.90912892930958	5.13063920486164
C	3.00234970637805	-10.53707181945070	7.25730648747403
H	3.89303755909762	-10.96348715665067	7.71977162134946
C	-1.29826233191259	-12.17353028086053	4.65263145078011
N	0.71869424176968	-9.45489725275497	6.14457119678945
C	3.25234117365054	-9.03316887385088	7.16089198007544
C	0.29807571680363	-10.66297749685200	5.53147231541334
N	1.60586922311955	-8.89946927510101	5.49138107459602
C	4.25475437521050	-8.43746592192900	7.91575595538115
C	2.50345138115388	-8.18768480635080	6.32753934800716
H	4.87305754368082	-9.05200036202918	8.55902103516188
C	-0.34600286011070	-13.17693474130477	4.63287393916188
C	4.49736971516923	-7.07276292126770	7.85892979763619
C	1.30573952059231	-11.63906434170093	5.51775703415441
C	2.73254270082448	-6.83282297968366	6.23035123473787
H	-0.60006345275354	-14.17880704409909	4.31108169412052
C	0.94218230542600	-12.90111727709001	5.06676281924375
C	3.72500771437048	-6.28538463139636	7.02520241870079
H	5.30425926850955	-6.64255551698170	8.43868521410566
C	2.74022272750132	-11.35949974251278	5.96163287239020
H	2.14340784188094	-6.21508117639957	5.56702443962668
N	3.94985808539528	-4.87443379879439	6.96348480187722
N	3.79978731125301	-4.23001128427202	5.81726666813262
H	1.67789513227518	-13.69636500942481	5.05755267661192
C	4.27865280842046	-4.03197317087864	7.96823840406917
H	4.41429519041354	-4.36467798422226	8.98264116560405
N	4.02491594333601	-2.98809076221118	6.06845164024051
C	4.32831271574600	-2.79984711023274	7.37346905670221
C	4.58927359223083	-1.42140973810861	7.77342306499262
C	4.93727562031944	-1.02264273688812	9.04983263906424
H	5.03863688680589	-1.75371808779216	9.84087399187220
N	4.45754968531945	-0.54640541855721	6.75536611764149
C	5.15664708899103	0.32347836482122	9.29224848424884

C	4.66809611189835	0.74693277247735	7.00042311279382
C	5.01868073003017	1.22376433943646	8.25000247952820
H	5.43317380325340	0.66289008153935	10.28236583927071
H	4.54982265690241	1.42142427624551	6.16278406090102
H	5.17970693000462	2.28309110206194	8.39561263660023
Co	-6.84724795726011	-11.78392282453246	3.93090342579761
H	3.20707068232982	-12.33338791347109	6.11200507079826
H	3.27917404621008	-10.90534694432658	5.12671460815017
Co	3.93291899795067	-1.37838659435623	4.98994367500863

8. References

- [1] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trumpf, A.-M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 19344-19351.
- [2] a) W. Moormann, D. Langbehn, R. Herges, *Synth* **2017**, 49, 3471-3475; b) W. Moormann, D. Langbehn, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, 15, 727-732.
- [3] M. S. Maier, K. Hüll, M. Reynders, B. S. Matsuura, P. Leippe, T. Ko, L. Schäffer, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 17295-17304.
- [4] M. Lehr, T. Paschelke, V. Bendt, A. Petersen, L. Pietsch, P. Harders, A. J. McConnell, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 2728-2735.
- [5] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15594-15595.
- [6] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput Mol Sci.* **2021**, 11, e1493.
- [7] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, 15, 1652-1671.
- [8] Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao, J.-D. Chai, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 263-272.
- [9] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297-3305.
- [10] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [11] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057-1065.
- [12] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, 356, 98-109.
- [13] M. Miklitz, K. E. Jelfs, *J. Chem. Inf. Model.* **2018**, 58, 2387-2391.

12.2.2. A freestanding photoswitchable aero-polymer with an incorporated bridged azobenzene: 3D structure, photoinduced motion, biocompatibility and potential application as photomechanical cell scaffold

Supporting Information

S1. Experimental Section

S1.1 Used devices and specifications

XPS measurements have been performed with a Photoelectron Spectroscopy Automated PREVAC Platform equipped with RS40B1 non-monochromatized X-ray source and an Al anode operated at 300 W with an EA15 hemispherical analyzer. ATR as well as FT-IR measurements were done using a Bruker Vertex 80v. The aero-structures have been weighted using an ADAM equipment Nimbus analytical scale. For visual inspection of the aero-structure a Leitz Ergolux 200 light microscope and a Heerbrugg Wild M3Z binocular microscope have been used. To induce photoswitching, a custom made device with a Nichia NVSU233B SMD-LED UV (1400mW, 405 nm) and Nichia NCSG219B-V1 SMD-LED (139 lm, green) has been used. Both light-emitting diodes have been equipped with Carclo 10 mm LED-lenses (9°-33°, clear). A Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 900 device has been used for UV-vis measurements, contact angle measurements have been done on a Dataphysics Contact Angle System OCA 15 Plus with a droplet of 25 μ L deionized water.

S1.2 Preparation of zinc oxide templates

The flame transport synthesis, described in detail elsewhere^{1,2}, was used to fabricate tetrapodal zinc oxide (t-ZnO) microparticles. Templates of the harvested t-ZnO (0.3 g cm⁻³ density, 94 % porosity) were prepared by pressing the respective amount of powder into molds of different shapes (star-shaped with 260 mm² area and 0.5 mm height, cuboids with 24 mm length, 12 mm width and 0.5 mm height, cylinders with 6 mm diameter and 2 mm height). To obtain networks of interconnected tetrapods the templates were sintered at 1150 °C for 5 h.

S1.3 Preparation of framework aero-material

The coated samples were placed in diluted acetic acid (1M) for 24h to etch the t-ZnO. Subsequently, the obtained aero-material was washed in distilled water and absolute ethanol and finally, dried in a Leica EM CPD300 critical point drier.

S1.4 Synthesis and characterization of the used diazocine

I. Analytical equipment

NMR spectroscopy

NMR spectra were measured in deuterated acetone-d₆ (Deutero, 99.8 %). As a reference for the NMR spectra, the following solvent signals were used: 2.05 (quintet) for ¹H spectra and 29.84 (septet) for ¹³C spectra. The NMR measurements were performed with a Bruker DRX 500 (¹H-NMR: 500 MHz, ¹³C-NMR: 125 MHz) and a Bruker AV 600 (¹H-NMR: 600 MHz, ¹³C-NMR: 150 MHz).

Melting Point

A Melting Point B-560 (Büchi) was used to measure the melting point.

Mass spectrometry

The high resolution mass spectrum was measured with an AccuTOF GCv 4G (Joel) with an ionization energy of 70 eV.

UV/Vis spectroscopy

UV/Vis spectra were measured with a Lambda 14 UV/Vis spectrometer (Perkin-Elmer). Quartz cuvettes with an optical path length of 10 mm were used.

Stationary phases for chromatography

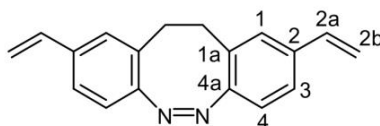
Flash column chromatography purification was performed on an Isolera one (Biotage®) with Puriflash F0040 HP cartridges (Interchim®) with a particle diameter of 30 µm. Determination of R_f values was performed with the help of thin layer chromatography on ALUGRAM® Xtra SIL G/UV254 (Macherey Nagel, 0.2 mm particle size).

Light sources

The photophysical properties of the monomeric diazocine were determined after irradiation of the samples with custom-built LEDs (SAHLMANN PHOTOCHEMICAL SOLUTIONS) with a wavelength of 385 nm (FWHM = 9 nm, P(opt) = 12 x 340 mW) and 520 nm (FWHM = 33 nm, P(opt) = 16 x 200 mW).

II. Synthesis

Synthesis of (Z)-2,9-divinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (1)



(Z)-3,8-diiodo-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (786 mg, 1.71 mmol), palladium(II) acetate (77 mg, 0.343 mmol) and triphenylphosphine (90 mg, 0.343 mmol) were dissolved in 40 mL dry DMF under nitrogen atmosphere and stirred for 15 minutes. After addition of vinyl tributyltin (1.63 g, 5.14 mmol) the solution was heated to 100 °C for 12 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and filtered over a pad of Celite® 545 and 50 mL of saturated NaCl-solution and 50 mL of ethyl acetate were added to the filtrate. After extraction of the mixture with ethyl acetate, the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate; gradient from 10:1 to 3:1) to obtain a yellow solid (212 mg, 0.815 mmol, 48 %).

R_f: 0.65 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1)

Melting point: 83 °C

¹H NMR (500 MHz, Acetone-d₆, 298 K): δ = 7.27 (dd, ³J=8.3 Hz, ⁴J=1.81 Hz, 2H, *H*-3), 7.17 (d, ⁴J=1.81 Hz, 2H, *H*-1), 6.80 (d, ³J=8.3 Hz, 2H, *H*-4), 6.61 (dd, ³J=17.8 Hz, ³J=10.9 Hz, 2H, CHCH₂), 5.71 (dd, ³J=17.8 Hz, ²J=0.8 Hz, 2H CHCH₂_{trans}), 5.16 (dd, ³J=10.9 Hz, ²J=0.8 Hz, 2H CHCH₂_{cis}), 2.94-2.85 (m, 4 H, C₂H₄) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, Acetone-d₆, 298 K): δ = 156.38 (C-4a), 137.30 (C-2), 136.83 (C-2a), 129.41 (C-1a), 128.53 (C-1), 125.4 (C-3), 119.89 (C-4), 114.51 (C-2b), 32.10 (C₂H₄) ppm.

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2020 (w), 1830 (w), 1560 (w), 1488 (w), 1255 (w), 1090 (w), 990 (m), 950 (w), 913 (s), 899 (s), 882 (m), 820 (s), 750 (s) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z*(%) = 260.14 (65) [M]⁺, 232.13 (45), 217.10 (50), 202.08 (100), 189.07 (50), 115.06 (50).

MS (EI, HR, 70 eV): *m/z* (C₁₈H₁₆N₂) = calc.: 260.13135, found: 260.13137 ± 0.10 ppm.

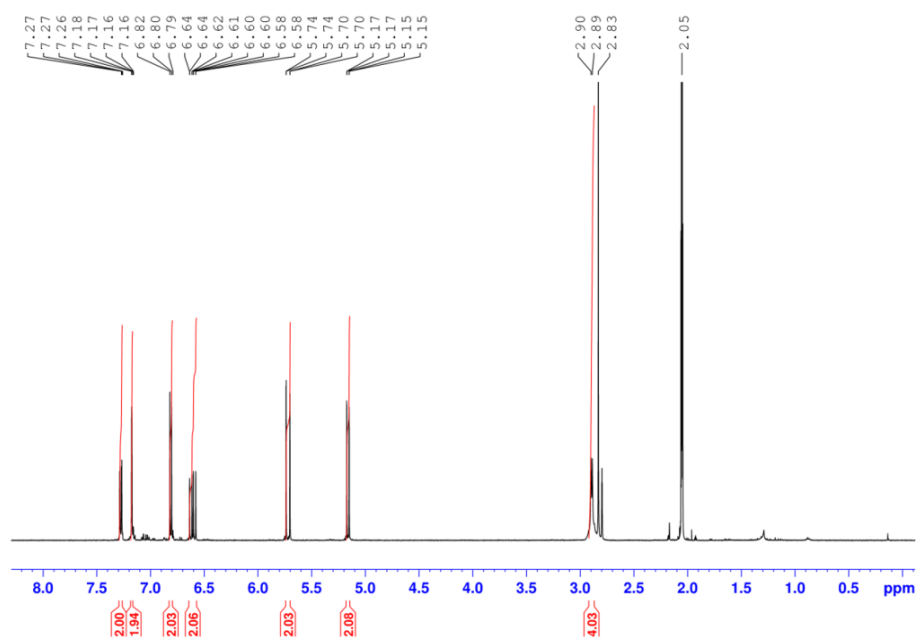


Figure S1. ¹H NMR spectrum of compound 1.

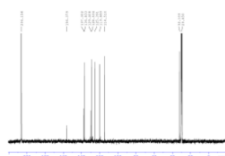


Figure S2. ^{13}C NMR spectrum of compound **1**.

III. NMR switching experiment

Photostationary state (PSS 385 nm)

The photostationary state (PSS) was determined via ^1H NMR spectroscopy and measured in acetone- d_6 at 298 K. A sample with a concentration of 12 mM of compound **1** was prepared under exclusion of light and measured, followed by irradiation of the sample at 385 nm for 5 minutes. The PSS at 385 nm was determined to be 53 % by subsequent Integration of the corresponding signals in the ^1H -NMR spectra.

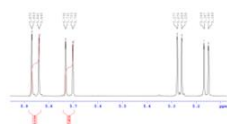


Figure S3. ^1H NMR spectrum of compound **1** at PSS (385 nm).

III. UV-Vis switching experiment

Thermal half-live (298.15 K)

A 1 mM solution of compound **1** in DMSO was prepared under exclusion of light. UV-Vis spectra after irradiation with 385 nm for 2 minutes with a time interval of 10 minutes were recorded at 298.15 K. The $\ln(A/A_0)$ at 495 nm were plotted as a function of time in order to determine the thermal half-live time ($t_{1/2}$) of compound **1** after linear fitting.

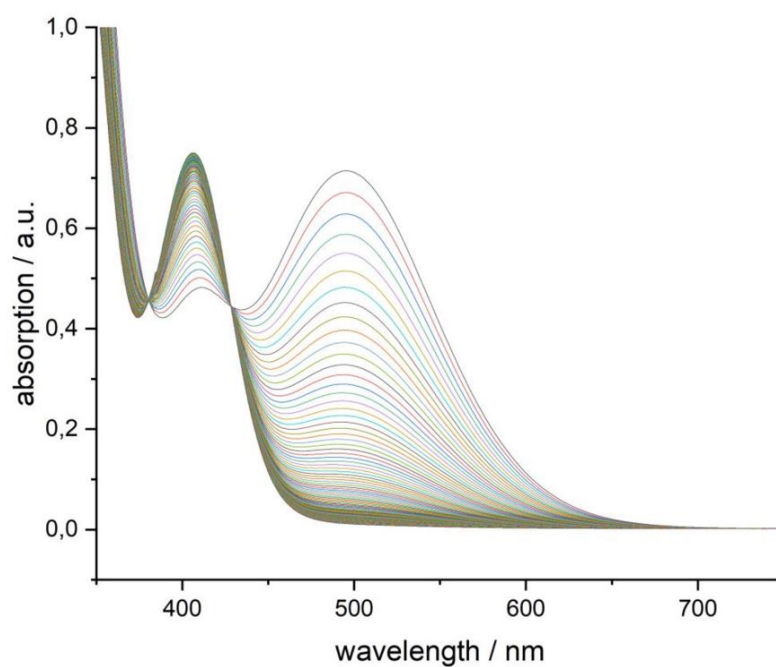


Figure S4. UV-Vis spectra of compound **1** (1 mM, DMSO, 298.15 K) after irradiation with 385 nm and sequential measurement in an interval of 10 minutes.

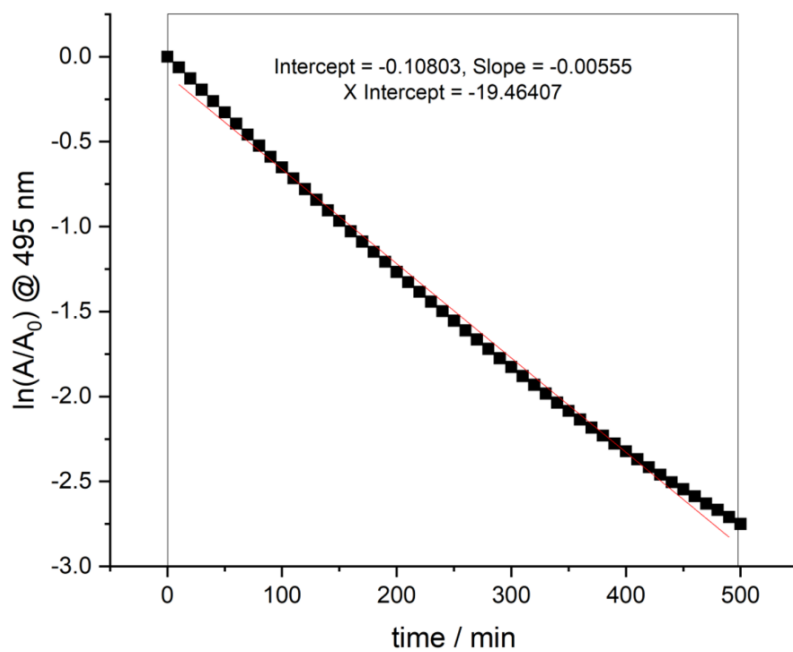


Figure S5. Plot of $\ln(A/A_0)$ measured at 495 nm of compound **1** as a function of time and linear fitting.

The half-life time (298.15 K) of compound **1** was thus determined to be 2.08 h.

S1.5 Cell culture and cell experiments

Cell culture

Mouse skeletal muscle cells (C2C12) and rat embryonic fibroblasts (REF52 wt) were cultured in Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM, PAN Biotech) supplemented with 10 % fetal bovine serum (FBS, PAN Biotech) and 1 % Penicillin/Streptomycin (PAN Biotech) at 37 °C and 5 % CO₂ in a humidified incubator. Cells were grown until 60 – 70 % confluency and then subdivided using Ac-cutase (PAN Biotech) for cell detachment or used for experiments.

Cell experiments

The samples were disinfected with 70 % ethanol, afterwards washed with PBS by incubation in fibronectin (50 mg/sample in PBS, fibronectin from human plasma, Sigma-Aldrich) at 4 °C for 72 h. Afterwards, the samples were washed and placed in transwell insets in 24 microtiter plates. 105 C2C12 skeletal mouse myoblast cells were seeded and grown for three days. Afterwards, cells were fixed in 4 % paraformaldehyde (Sigma-Aldrich) for 20 minutes, permeabilized with 0.1 % Triton-X-100 (Sigma-Aldrich) for 15 min and non-specific proteins were blocked with 1 % bovine serum al-bumin (BSA, Sigma-Aldrich). The samples were incubated with rabbit anti-zyxin (1:100, Sigma-Aldrich) and mouse anti-myosin heavy chain 7 (1:100, antibodies-online) diluted in 1 % BSA over night at 4 °C.

Secondary antibodies in 1% BSA (goat anti-mouse Alexa488™, 1:500; goat anti-rabbit Cy5, 1:500; and rhodamine-phalloidin (1:300) for actin staining; all abcam) were added the next day for 1 h at room temperature and Hoechst (ThermoFischer™) was added in the last 20 minutes of incubation. Images were acquired on a Nikon A1R confocal microscope equipped with a Plan-Apo λ 4x or 20x objective and processed using NIH ImageJ software.

Afterwards, samples were dehydrated using a graded ethanol sequence and critical point dried (Leica CPD300) at the electron microscopy core facility (EMCF) at Heidelberg University. Samples were sputtered with 5 nm of titanium and 20 nm of gold (Bal-Tec Med 020 coating system) and analyzed further by scanning electron microscopy (Jeol JSM-7610F).

S2. Results and Discussion

S2.1 Structural investigation

The fabricated aero-polymers have been investigated via light microscopy as well as SEM. Due to the nm-thin walls of the interconnected network, visible thin film interference can be observed (Figure S6a). Additionally, SEM images of untreated t-ZnO are shown in Figure S6b, proving the retention of the tetrapodal structure after iCVD coating.

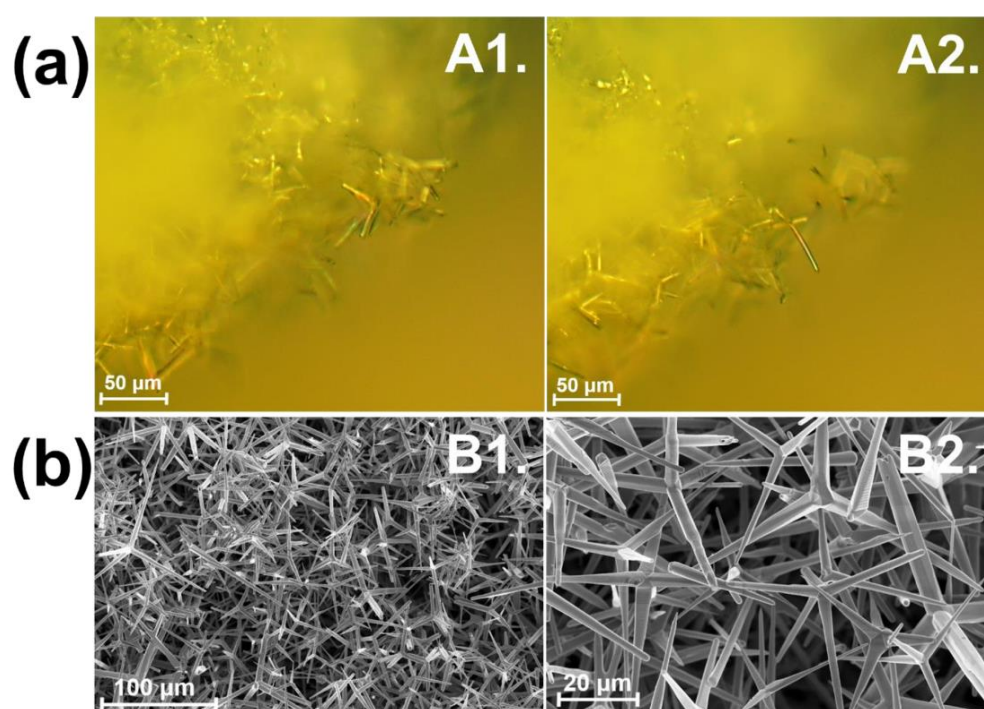


Figure S6. (a) Visible thin film interference originating from the nanometer thin polymeric walls of the aero-structure. (b) SEM images of untreated t-ZnO.

S2.2 XPS investigation aero-polymer: C 1s spectra bottom and top

Complementary to the analyzation of the respective wide-, O 1s and N 1s spectra, the C 1s spectra of bottom and top side of the investigated aero-structure are shown in Figure S7.

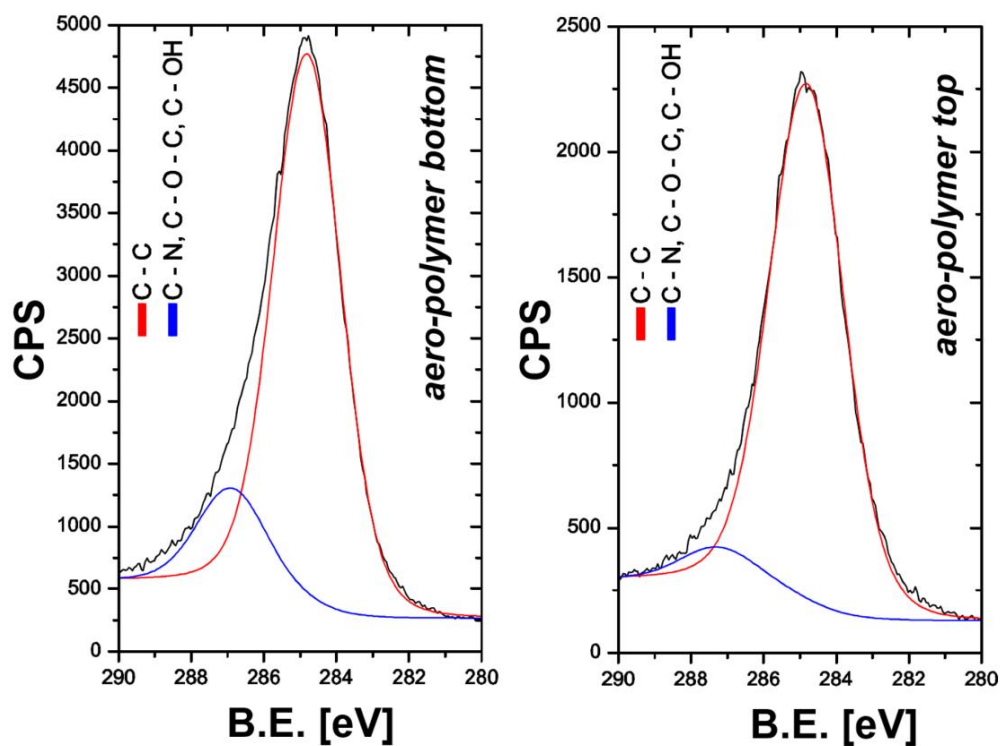


Figure S7. C 1s spectra of both bottom and top side of the photoswitchable aero-polymer.

S2.3 Fourier-Transform-Infrared (FTIR) of p(HEMA) and p(DA)

For the purpose of reference measurements, iCVD of homopolymer thin films were done on Si-wafers with the following process parameters:

- p(HEMA): Flows [sccm] (HEMA/TBPO/nitrogen) = 1.2/0.9/30; 12.5 °C; 600 mtorr; 27 W
- p(DA): Flows [sccm] (TBPO/nitrogen) = 0.9/30, 20 mg DA; 12.5 °C; 600 mtorr; 27 W

The so produced films have been investigated via FT-IR spectroscopy to identify specific vibrations in their respective spectrum (Figure S8), allowing a detailed analyzation of the chemical composition of the fabricated aero-samples.

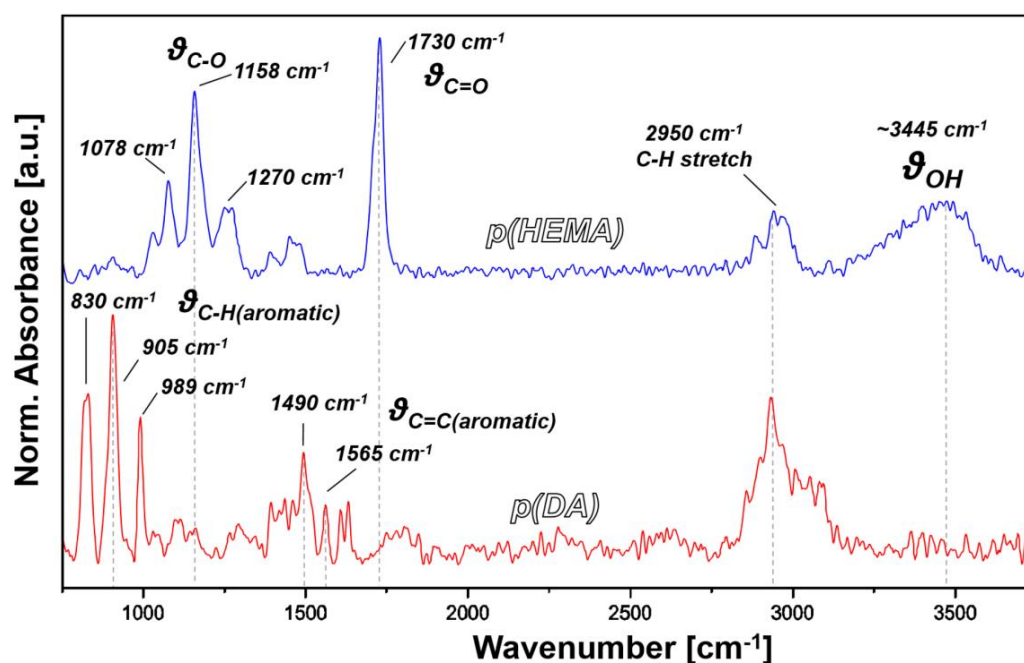


Figure S8. FTIR analyzation of both p(HEMA) and p(DA).

wavenumber [cm ⁻¹]	functional group	assigned compound
830, 905, 989	C-H (aromatic)	DA
1078, 1158, 1270	C-O	HEMA
1490, 1565	C=C (aromatic)	DA
1730	C=O	HEMA
2950	C-H stretch.	DA/HEMA
3445	OH	HEMA

Table S1. Identification of the respective vibrations measured via FTIR spectroscopy.

S2.4 Light induced deformation

From Figure S9a and b it can be seen, that the direction of motion depends on the placement of the DA rich side of the aero-photoswitches.

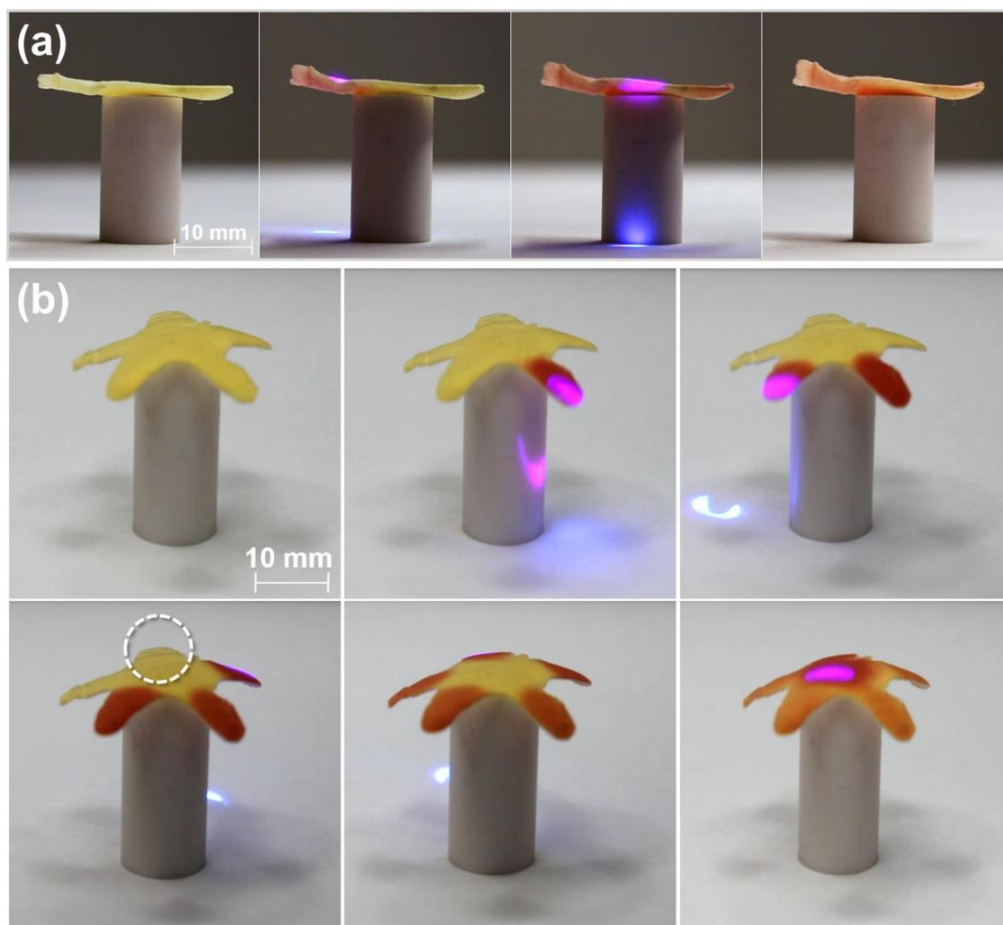


Figure S9. (a) Locally induced photoswitching and deformation of the cuboidal aero-structure, performing movement against gravity. (b) Photoswitching of the star-shaped aero-structure with the DA rich side of the aero-polymer on top. The arms of the star perform a movement downwards; the structure fully absorbs the impinging light beam which can be seen by the respective shadows.

S2.5 Stability of locked-in deformation

To investigate the reversibility of the light induced motion, the aero-structures have been illuminated with green light (520 nm) as well as heated at 80 °C, as illustrated in Figure S10. None of the before mentioned external stimuli induced a regeneration of the initial structural state, leading to the assumption that a locked-in effect is present.

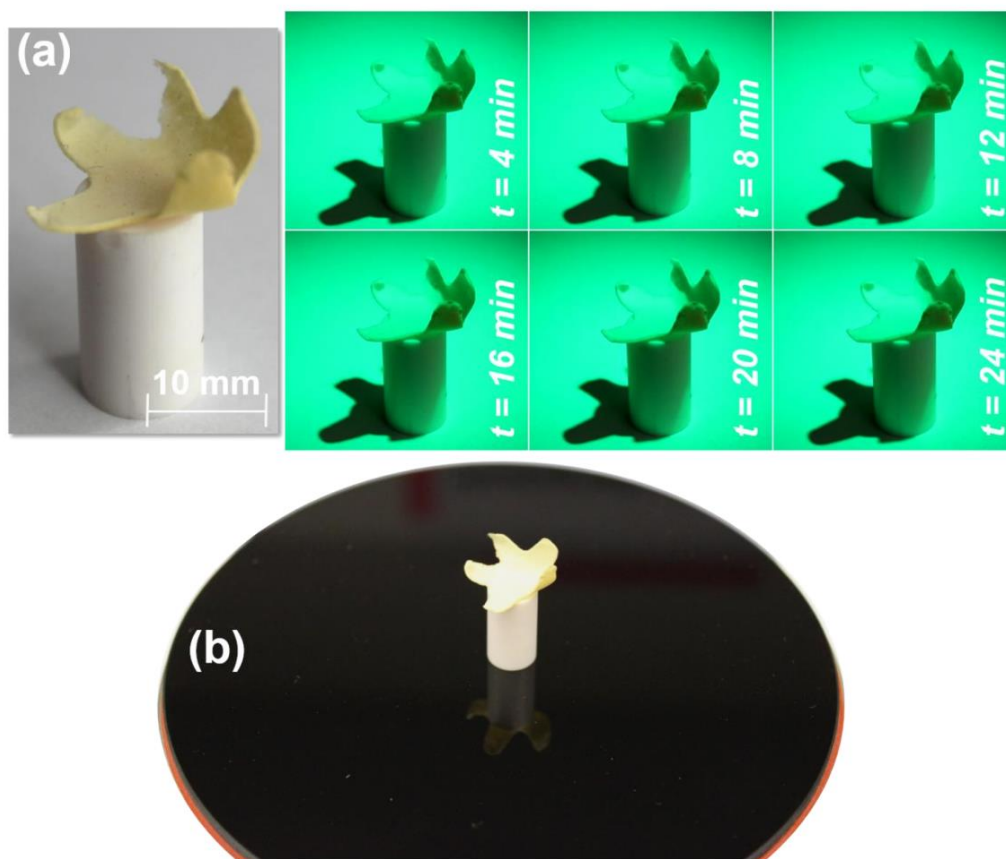


Figure S10. (a) After photoinduced deformation with blue light (405 nm) presented in Figure 6A1.-A6., back switching with green light (520 nm) did not recover the initial structure, nor heating at 80 °C for 10 min (b).

S2.6 Wettability

Upon structural and functional investigation of the synthesized aero-polymers, the difference in wettability of the aero-polymer compared to its thin film counterpart was characterized. Whereas the thin film exhibited a contact angle around 69° , a contact angle of around 124° was measured for the aero-polymer (Figure S11). This difference in wettability, that should be interpreted in a qualitative way only as a side observation, is expected to be caused by the highly porous polymer network, allowing an enclosure of air and with that leading to a higher contact angle.

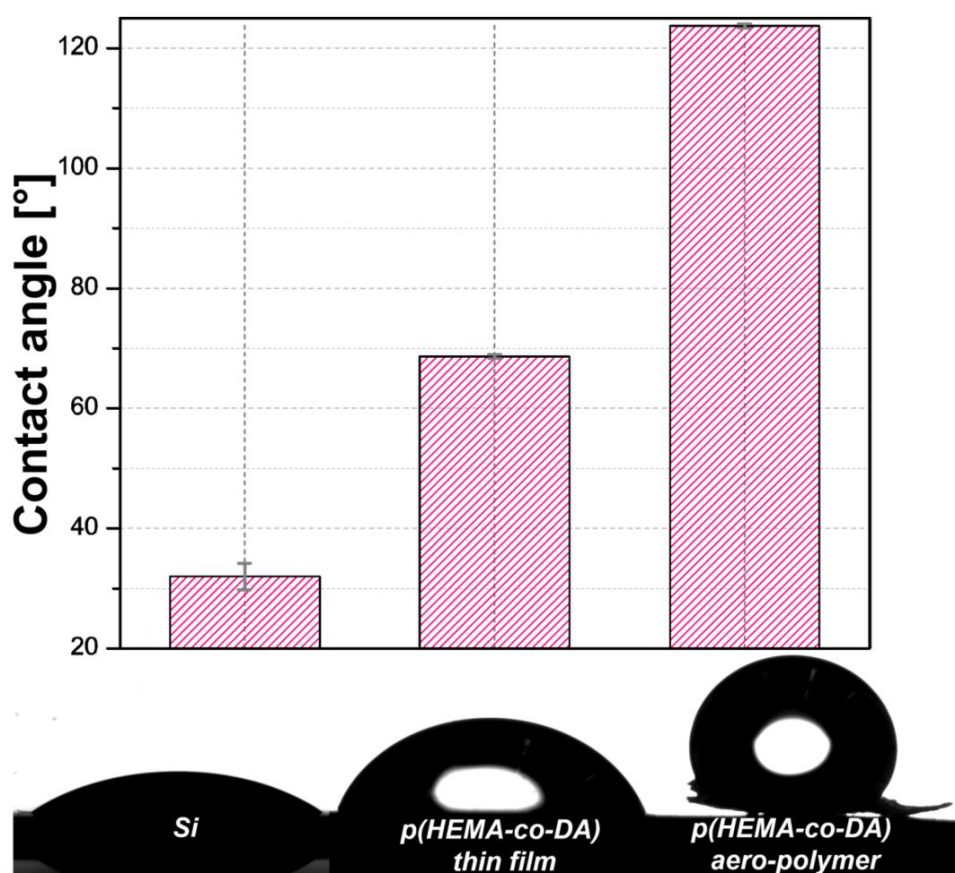


Figure S11. Contact angle measurements and comparison of an untreated Si-wafer, p(HEMA-co-DA) deposited on Si and the photoswitchable aero-polymer. Whereas the copolymer thin film can be categorized as hydrophilic ($\theta_{\text{contact angle}} = 68.7^\circ$), the photoswitchable aero-structure exhibits a hydrophobic contact angle of 123.7° .³

S2.7 Biocompatibility study, Bright Field image of muscle cells on aero-scaffolds and excitation of aero photoswitches in liquid medium

The cytotoxicity of aero-samples was analyzed using an indirect MTT tetrazolium reduction assay in agreement with ISO-10993. The samples were disinfected with 70 % ethanol and after-wards thoroughly washed with phosphate buffered saline (PBS). Extracts were prepared by placing samples of 6 mm diameter and 3 mm height in a 24 microtiter plate in 1 mL of culture medium and incubating them for 24 h. For the assay, 104 rat embryonic fibroblast cells were seeded in a 96 well microtiter plate and incubated in 100 μ L culture medium for 24 h. Afterwards, the medium is replaced with a dilution series of the extract medium (30 %, 50 %, 70 %, 100 % of extract medium). As controls pure culture medium and culture medium supplemented with 10 % dimethyl sulfoxide, respectively, were used. After another 24 h, the medium is replaced with 50 μ L of MTT solution (1 mg mL⁻¹ in culture medium), after 2 h of incubation exchanged with 100 μ L isopropanol and the absorbance is measured at 570 nm with a spectrometer (Epoch 2, BioTek). Absorbance values are normalized to the absorbance measured in the controls (Figure S12). Aero-photoswitches show a biocompatibility of 71 % and are therefore regarded as biocompatible according to the ISO norm.

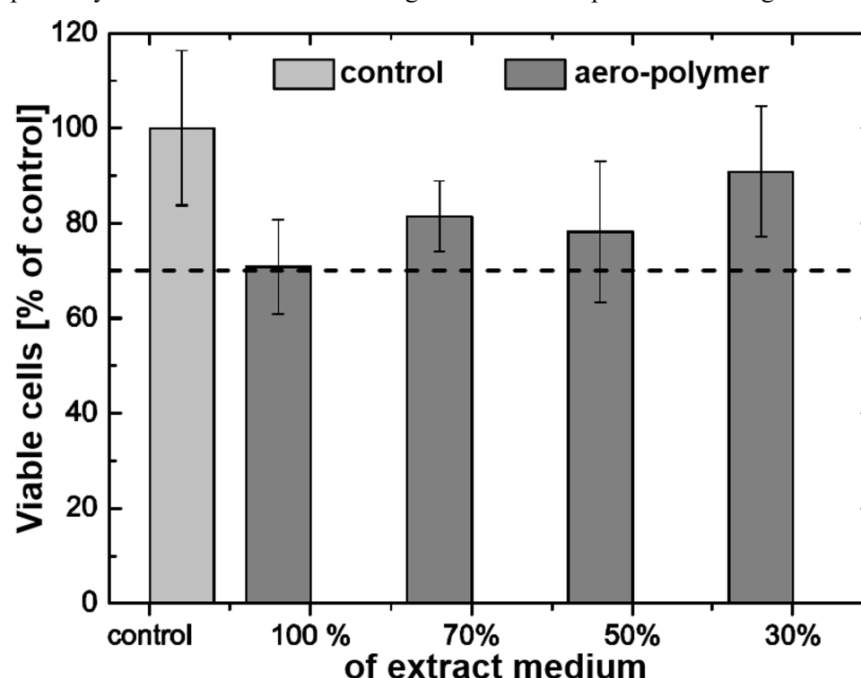


Figure S12. Cell viability of rat embryonic fibroblast cells (REF52wt) treated with extraction medium of aerogels. Fresh culture medium served as a control. Error bars depict standard deviation, $N = 4$.

Figure S13.A1. shows a bright field image of muscle cells grown in aero-scaffolds. In A4. a multi-color image is presented including nuclei and actin staining showing that the cells are spread between the polymeric tetrapodal structure, which was further confirmed by SEM.

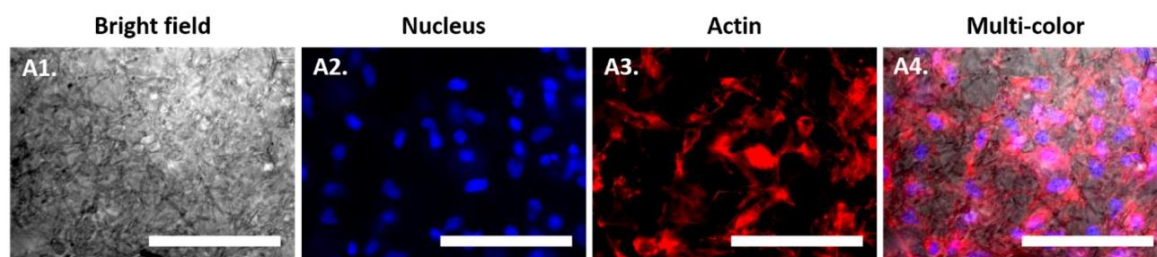


Figure S13. C2C12 cells seeded on HEMA scaffolds for three days and stained for nuclei and actin are shown. Images were acquired on an Olympus IX 81 fluorescence microscope. Scale bar: 5 μ m.

As shown in Figure S14 in a qualitative way, the fabricated aero-structures can be excited through the surrounding liquid (in this case EtOH) upon illumination with blue light.

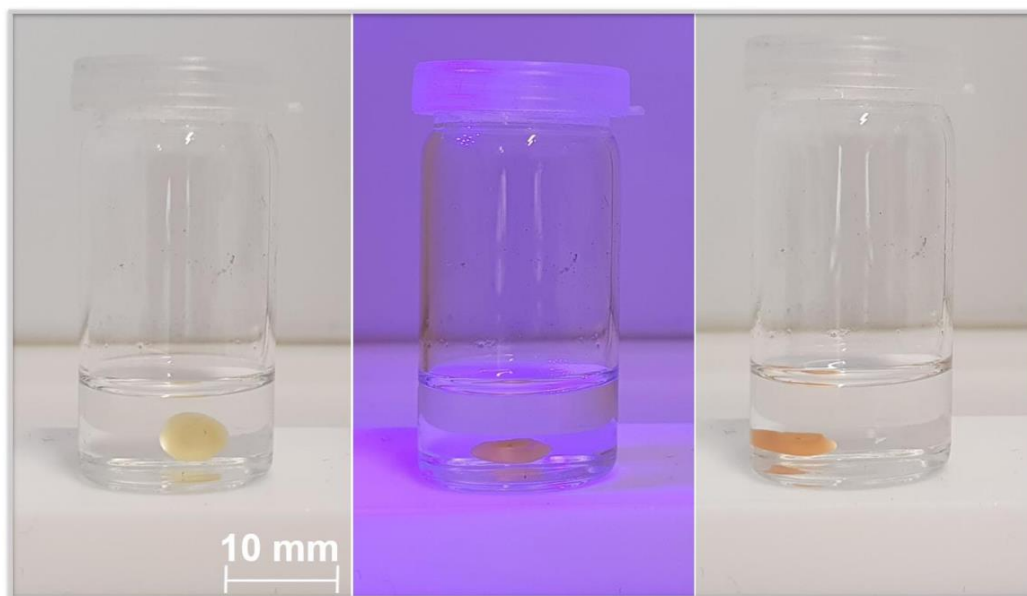


Figure S14. Switching of the fabricated aero-structures in ethanol with blue light.

Supporting Information References

[S1] Y.K. Mishra, G. Modi, V. Cretu, V. Postica, O. Lupan, T. Reimer, I. Paulowicz, V. Hrkac, W. Benecke, L. Kienle, R. Adelung, *Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing*, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 14303–14316. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02816>

[S2] Y.K. Mishra, S. Kaps, A. Schuchardt, I. Paulowicz, X. Jin, D. Gedamu, S. Freitag, M. Claus, S. Wille, A. Kovalev, S.N. Gorb, R. Adelung, *Fabrication of macroscopically flexible and highly porous 3D semiconductor networks from interpenetrating nanostructures by a simple flame transport approach*, Part. Part. Syst. Charact. 30 (2013) 775–783. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300197>

[S3] *Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right*, J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 686–688. [dx.doi.org/10.1021/jz402762h](https://doi.org/10.1021/jz402762h)

12.3. Kristallographische Daten von 23,24-Dihydroditriphenyleno[2,3-c:2',3'-g][1,2]diazocin (102)

Herges154

Submitted by: Daniel Hugensch

Determined by: Christian Näther

Sample ID: DH-128

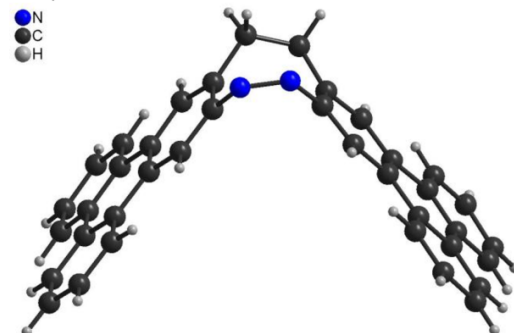


Table 1 Crystal data and structure refinement for Herges154.

Identification code	Herges154
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₄ N ₂
Formula weight	508.59
Temperature/K	100.00(10)
Crystal system	monoclinic
Space group	Cc
a/Å	27.9984(4)
b/Å	5.12890(6)
c/Å	17.7911(3)
α/°	90
β/°	109.335(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	2410.72(7)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.401
μ/mm ⁻¹	0.627
F(000)	1064.0
Crystal size/mm ³	0.02 × 0.03 × 0.22
Radiation	Cu Kα (λ = 1.54184)
2θ range for data collection/°	6.692 to 160.036
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 35, -6 ≤ k ≤ 6, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	16144
Independent reflections	4165 [R _{int} = 0.0253, R _{sigma} = 0.0253]
Reflections with [I] ≥ 2σ (I)	3994
Data/restraints/parameters	4165/2/361
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indexes [I] ≥ 2σ (I)	R ₁ = 0.0448, wR ₂ = 0.1299
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0459, wR ₂ = 0.1311
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.34/-0.22
Flack parameter	0.3(3)

Table 2 Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Herges154. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	-5501.4(10)	-12787(5)	-5797.1(15)	36.4(6)
N2	-5120.5(9)	-12497(5)	-6048.7(14)	29.4(5)
C1	-4702.4(10)	-10764(4)	-5643.7(15)	23.2(5)
C2	-4560.4(11)	-8871(5)	-6078.4(16)	26.7(5)
C3	-4132.2(10)	-7283(5)	-5742.7(16)	25.6(5)
C4	-3982.4(11)	-5285(5)	-6208.4(17)	28.5(6)
C5	-4261.2(14)	-4868(6)	-7019.5(19)	37.3(7)
C6	-4116.8(15)	-2989(6)	-7455(2)	41.2(7)
C7	-3696.0(14)	-1474(6)	-7102(2)	37.6(7)
C8	-3422.7(13)	-1829(6)	-6313.3(18)	34.7(7)
C9	-3556.5(12)	-3728(5)	-5850.5(18)	29.8(6)
C10	-3264.6(11)	-4071(5)	-4996.6(18)	29.8(6)
C11	-2858.0(11)	-2401(6)	-4609.2(19)	32.7(6)
C12	-2589.7(12)	-2672(6)	-3807(2)	36.0(6)
C13	-2722.8(12)	-4635(6)	-3369.8(19)	34.0(6)
C14	-3121.4(11)	-6279(6)	-3739.6(18)	31.9(6)
C15	-3401.9(11)	-6029(5)	-4556.8(16)	28.1(6)
C16	-3838.7(10)	-7699(5)	-4934.2(16)	26.7(5)
C17	-3979.6(11)	-9712(5)	-4518.5(17)	27.9(6)
C18	-4406.9(10)	-11234(5)	-4847.0(16)	26.5(5)
C19	-4535.4(11)	-13363(6)	-4369.1(18)	35.7(7)
C20	-4891.8(10)	-12550(5)	-3974.0(15)	26.2(5)
C21	-5316.6(10)	-10789(5)	-4414.3(16)	25.9(6)
C22	-5479.7(11)	-8985(5)	-3970.4(16)	26.5(5)
C23	-5894.9(10)	-7317(5)	-4303.3(16)	26.0(6)
C24	-6045.6(11)	-5382(5)	-3816.5(17)	27.8(6)
C25	-5793.0(13)	-5148(6)	-2996(2)	36.2(6)
C26	-5921.1(14)	-3261(7)	-2541.6(19)	39.8(7)
C27	-6318.2(14)	-1544(6)	-2911(2)	39.8(7)
C28	-6579.5(12)	-1764(6)	-3710.7(19)	33.9(6)
C29	-6457.5(10)	-3693(5)	-4188.4(17)	27.9(6)
C30	-6737.3(10)	-3913(5)	-5033.5(17)	26.8(6)
C31	-7150.3(12)	-2265(6)	-5418(2)	32.7(6)
C32	-7412.5(12)	-2476(6)	-6215.5(19)	34.3(6)
C33	-7280.7(12)	-4381(6)	-6668(2)	36.3(7)
C34	-6881.2(12)	-6021(6)	-6311.8(18)	32.3(6)
C35	-6600.6(10)	-5841(5)	-5497.6(16)	27.1(6)
C36	-6166.9(10)	-7535(5)	-5118.7(16)	25.3(5)
C37	-6011.6(10)	-9429(5)	-5563.6(16)	27.8(6)
C38	-5591.7(11)	-10972(5)	-5230.9(16)	27.5(6)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Herges154. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N1	26.5(11)	52.8(13)	31.0(12)	-12.6(10)	11.1(10)	-3.1(10)
N2	24.5(11)	31.4(10)	32.4(12)	-3.4(9)	9.6(10)	1.4(9)
C1	22.4(13)	23.1(10)	25.3(13)	-3.4(9)	9.5(11)	1.6(9)
C2	29.0(14)	27.5(12)	24.6(13)	0.8(9)	10.3(11)	5.1(10)
C3	25.8(14)	26.3(11)	28.7(13)	0.5(10)	14.4(11)	4.3(10)
C4	32.8(16)	28.3(12)	28.5(14)	0.9(10)	15.5(13)	5.8(11)
C5	41.1(17)	38.8(13)	31.9(15)	6.1(11)	11.9(13)	-0.4(12)
C6	51(2)	40.6(14)	34.3(15)	9.2(12)	17.1(14)	3.8(13)
C7	49.0(18)	33.0(13)	41.0(16)	6.4(12)	28.5(14)	3.2(12)
C8	41.1(17)	31.3(12)	39.1(16)	-1.5(11)	23.4(15)	1.4(12)
C9	32.6(15)	27.6(12)	36.4(15)	-1.0(11)	21.2(13)	3.8(11)
C10	26.0(15)	30.9(13)	37.7(16)	-2.3(11)	17.7(13)	3.3(10)
C11	30.6(15)	31.1(12)	43.1(16)	-3.1(11)	21.1(14)	-0.6(11)
C12	27.0(14)	36.1(13)	47.6(17)	-8.0(12)	15.8(13)	-1.9(10)
C13	29.3(15)	39.0(13)	33.9(15)	-4.9(12)	10.7(13)	-1.0(12)
C14	26.3(14)	37.1(13)	33.5(14)	-1.9(11)	11.4(12)	-2.5(10)
C15	26.2(14)	31.6(12)	30.2(14)	-2.8(10)	14.5(12)	2.5(10)
C16	23.4(13)	31.5(12)	28.6(13)	-0.6(10)	13.2(11)	5.0(10)
C17	23.9(13)	37.1(13)	24.3(12)	0.6(10)	10.0(11)	-1.3(10)
C18	21.6(13)	34.8(12)	25.2(13)	0.2(10)	10.6(11)	1.5(10)
C19	20.6(12)	56.6(16)	32.0(14)	13.6(12)	11.4(11)	5.8(12)
C20	23.5(13)	26.2(11)	29.3(13)	1.5(10)	9.5(11)	0.8(10)
C21	22.1(13)	29.5(12)	28.6(14)	1.2(10)	11.8(12)	-2.8(9)
C22	27.5(13)	30.6(12)	23.9(12)	-0.3(9)	11.8(11)	-1.7(10)
C23	25.1(14)	28.1(11)	28.1(13)	-1.5(10)	13.4(11)	-4.7(9)
C24	27.1(15)	27.4(12)	33.5(15)	-3.1(10)	16.2(13)	-3.4(10)
C25	34.9(15)	41.3(14)	35.6(15)	-8.7(11)	16.2(13)	0.3(12)
C26	41.1(17)	47.5(15)	34.2(15)	-9.0(12)	16.9(14)	0.7(13)
C27	46.7(18)	38.3(14)	46.1(18)	-9.5(13)	31.1(16)	-2.4(12)
C28	36.7(16)	31.5(13)	42.6(17)	0.1(11)	25.5(14)	2.1(11)
C29	26.5(14)	28.4(12)	35.3(15)	-0.4(10)	19.0(12)	-4.1(10)
C30	25.9(14)	24.6(11)	35.8(15)	2.4(10)	18.2(13)	-0.9(10)
C31	29.3(15)	29.0(12)	45.4(16)	1.8(11)	19.8(13)	0.4(11)
C32	27.7(14)	33.9(13)	42.8(16)	8.5(11)	13.8(13)	5.0(10)
C33	29.2(15)	42.2(15)	35.2(15)	6.4(12)	7.4(13)	2.6(12)
C34	29.3(15)	35.6(13)	33.2(14)	0.0(11)	12.0(12)	2.3(10)
C35	22.1(13)	29.1(12)	33.4(15)	1.4(10)	13.4(12)	-1.5(10)
C36	22.6(13)	27.8(11)	29.0(13)	0.9(10)	13.4(11)	0.4(9)
C37	21.3(13)	36.9(12)	25.5(13)	-2.2(10)	8.0(11)	0.0(10)
C38	25.1(13)	32.7(12)	28.6(13)	-1.5(10)	14.2(11)	0.4(10)

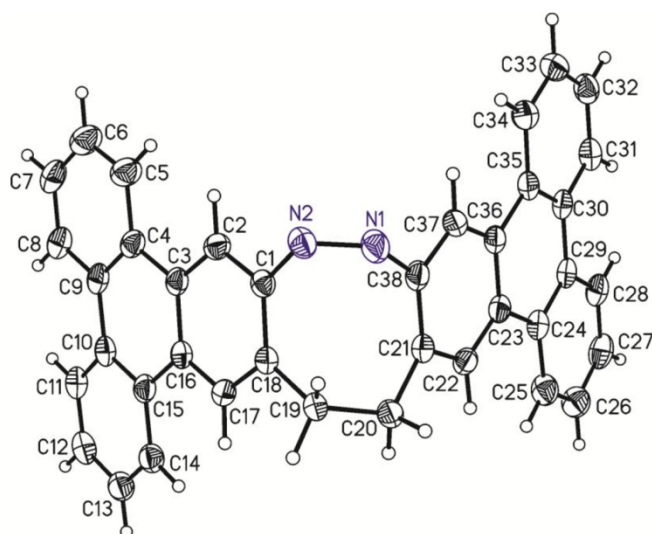


Table 4 Bond Lengths for Herges154.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
N1	N2	1.295(4)	C18	C19	1.499(4)
N1	C38	1.454(4)	C19	C20	1.459(4)
N2	C1	1.457(3)	C20	C21	1.493(4)
C1	C2	1.379(4)	C21	C22	1.388(4)
C1	C18	1.405(4)	C21	C38	1.404(4)
C2	C3	1.408(4)	C22	C23	1.406(4)
C3	C4	1.464(4)	C23	C24	1.468(4)
C3	C16	1.417(4)	C23	C36	1.402(4)
C4	C5	1.411(4)	C24	C25	1.400(4)
C4	C9	1.401(4)	C24	C29	1.419(4)
C5	C6	1.378(4)	C25	C26	1.383(4)
C6	C7	1.377(5)	C26	C27	1.400(5)
C7	C8	1.370(5)	C27	C28	1.373(5)
C8	C9	1.404(4)	C28	C29	1.418(4)
C9	C10	1.478(5)	C29	C30	1.452(4)
C10	C11	1.409(4)	C30	C31	1.413(4)
C10	C15	1.403(4)	C30	C35	1.420(4)
C11	C12	1.382(5)	C31	C32	1.369(5)
C12	C13	1.397(4)	C32	C33	1.391(4)
C13	C14	1.380(4)	C33	C34	1.375(4)
C14	C15	1.411(4)	C34	C35	1.404(4)
C15	C16	1.461(4)	C35	C36	1.463(4)
C16	C17	1.401(4)	C36	C37	1.410(4)
C17	C18	1.386(4)	C37	C38	1.378(4)

Table 5 Bond Angles for Herges154.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N2	N1	C38	121.2(2)	C20	C19	C18	113.3(3)
N1	N2	C1	121.2(2)	C19	C20	C21	118.3(2)
C2	C1	N2	119.1(2)	C22	C21	C20	117.4(3)
C2	C1	C18	120.2(3)	C22	C21	C38	117.5(3)
C18	C1	N2	120.2(2)	C38	C21	C20	124.8(2)
C1	C2	C3	122.2(3)	C21	C22	C23	123.2(3)
C2	C3	C4	121.9(3)	C22	C23	C24	121.4(2)
C2	C3	C16	118.0(2)	C36	C23	C22	118.5(2)
C16	C3	C4	120.1(2)	C36	C23	C24	120.0(2)
C5	C4	C3	121.3(3)	C25	C24	C23	121.9(3)
C9	C4	C3	120.1(3)	C25	C24	C29	119.1(2)
C9	C4	C5	118.5(3)	C29	C24	C23	119.1(3)
C6	C5	C4	121.0(3)	C26	C25	C24	122.0(3)
C7	C6	C5	120.3(3)	C25	C26	C27	119.0(3)
C8	C7	C6	119.7(3)	C28	C27	C26	120.1(3)
C7	C8	C9	121.7(3)	C27	C28	C29	121.8(3)
C4	C9	C8	118.8(3)	C24	C29	C30	120.8(2)
C4	C9	C10	119.8(3)	C28	C29	C24	117.8(3)
C8	C9	C10	121.4(3)	C28	C29	C30	121.4(3)
C11	C10	C9	120.8(3)	C31	C30	C29	122.0(2)
C15	C10	C9	119.9(3)	C31	C30	C35	118.0(3)
C15	C10	C11	119.2(3)	C35	C30	C29	120.0(2)
C12	C11	C10	121.3(3)	C32	C31	C30	121.8(3)
C11	C12	C13	119.6(3)	C31	C32	C33	120.1(3)
C14	C13	C12	119.9(3)	C34	C33	C32	119.6(3)
C13	C14	C15	121.5(3)	C33	C34	C35	121.8(3)
C10	C15	C14	118.6(3)	C30	C35	C36	119.2(3)
C10	C15	C16	120.4(3)	C34	C35	C30	118.7(3)
C14	C15	C16	121.1(2)	C34	C35	C36	122.1(2)
C3	C16	C15	119.6(2)	C23	C36	C35	120.9(2)
C17	C16	C3	118.5(3)	C23	C36	C37	118.2(2)
C17	C16	C15	121.9(3)	C37	C36	C35	120.9(2)
C18	C17	C16	123.2(3)	C38	C37	C36	122.2(3)
C1	C18	C19	121.7(2)	C21	C38	N1	126.7(3)
C17	C18	C1	117.8(2)	C37	C38	N1	112.9(3)
C17	C18	C19	120.5(3)	C37	C38	C21	120.3(2)

Table 6 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for Herges154.

Atom	x	y	z	U(eq)
H2	-4757.87	-8630.47	-6622.12	32
H5	-4552.8	-5897.43	-7269.08	45
H6	-4308.4	-2737.7	-8000.66	49
H7	-3595.72	-188.86	-7404.05	45
H8	-3134.99	-762.24	-6073.33	42
H11	-2766.58	-1063.42	-4904.95	39
H12	-2316.44	-1529.71	-3555.22	43
H13	-2539.19	-4837.46	-2818.78	41
H14	-3208.95	-7609.85	-3437.26	38
H17	-3772.07	-10049.65	-3985.32	34
H19A	-4682.21	-14849.61	-4725.76	43
H19B	-4220.25	-13977.35	-3961.52	43
H20A	-4696.38	-11671.41	-3470.59	31
H20B	-5040.93	-14143.39	-3828.77	31
H22	-5302.22	-8871.56	-3414.64	32
H25	-5525.32	-6321.98	-2744.7	43
H26	-5742.13	-3132.41	-1986.71	48
H27	-6406.98	-222.25	-2606.71	48
H28	-6849.63	-591.84	-3950.98	41
H31	-7248.75	-975.87	-5114.97	39
H32	-7684.74	-1319.9	-6460.31	41
H33	-7465.69	-4548.23	-7219.43	44
H34	-6792.71	-7311.73	-6625.4	39
H37	-6202.89	-9649.47	-6110.99	33

Experimental

A suitable crystal was selected and mounted on a XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix diffractometer. Using Olex2 [1], the structure was solved with the SHELXT [2] structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the SHELXL [3] refinement package using Least Squares minimisation. All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ using a riding model.

The structure can also be refined in the centrosymmetric space group $C2/c$ but in this case the central C and N atoms are disordered and occupy nearly the same position. The structure can be refined using a split model but this leads to significant higher reliability factors.

In space group Cc there are no indication for disorder and the overall refinement leads to much better reliability factors. Because no strong anomalous scattering atoms are present, the absolute structure cannot be determined. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. & Puschmann, H. (2009), *J. Appl. Cryst.* 42, 339-341.

1. Sheldrick, G.M. (2015). *Acta Cryst.* A71, 3-8.
2. Sheldrick, G.M. (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.

Crystal structure determination of [felix220]

Crystal Data for $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_2$, $M_r = 508.59$, monoclinic, Cc (No. 9), $a = 27.9984(4) \text{ \AA}$, $b =$

5.12890(6) Å, $c = 17.7911(3)$ Å, $b = 109.335(2)^\circ$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $V = 2410.72(7)$ Å³, $T = 100.00(10)$ K, $Z = 4$, $Z' = 1$, $m(\text{Cu K}\alpha) = 0.627$, 16144 reflections measured, 4165 unique ($R_{\text{int}} = 0.0253$) which were used in all calculations. The final wR_2 was 0.1311 (all data) and R_1 was 0.0448 ($I > 2(I)$).

13. Literaturverzeichnis

- [1] S. Nagano, *J. Plant. Res.* **2016**, 129, 123-135.
- [2] E. Consiglieri, A. Gutt, W. Gärtner, L. Schubert, C. Viappiani, S. Abbruzzetti, A. Losi, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, 18, 2484-2496.
- [3] J.-I. Kim, J.-E. Park, X. Zarate, P.-S. Song, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 681-687.
- [4] T. Lamparter, *FEBS Lett.* **2004**, 573, 1-5.
- [5] M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3348-3360.
- [6] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639-665.
- [7] Z. L. Pianowski, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 5128-5144.
- [8] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, *J. Soft Matter.* **2008**, 4, 435-449.
- [9] a) M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, 2, 1441-1455; b) R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 148-184.
- [10] a) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1789-1816; b) G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4900-4921; c) R. Göstl, A. Senf, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1982-1996.
- [11] A. Goulet-Hanssens, F. Eisenreich, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1905966.
- [12] a) R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5054-5075; b) C. Cheng, J. F. Stoddart, *ChemPhysChem* **2016**, 17, 1780-1793.
- [13] a) E. Mattia, S. Otto, *Nat. Nanotechnol* **2015**, 10, 111-119; b) C. Pezzato, L. J. Prins, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7790.
- [14] S. A. P. van Rossum, M. Tena-Solsona, J. H. van Esch, R. Eelkema, J. Boekhoven, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 5519-5535.
- [15] M. Kathan, S. Hecht, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 5536-5550.
- [16] J. Boelke, S. Hecht, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 7, 1900404.
- [17] a) D. Bléger, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11338-11349; b) Y. Yang, R. P. Hughes, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13190-13193; c) A. A. Beharry, O. Sadoyski, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19684-19687; d) S. Samanta, A. A. Beharry, O. Sadoyski, T. M. McCormick, A. Babalhavaeji, V. Tropepe, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9777-9784; e) D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20597-20600; f) R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Nather, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15594-15595.
- [18] a) S. Fredrich, R. Göstl, M. Herder, L. Grubert, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1208-1212; b) D. Wu, M. Dong, C. V. Collins, A. Babalhavaeji, G. A. Woolley, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, 4, 1402-1409; c) M. Dong, A. Babalhavaeji, C. V. Collins, K. Jarrah, O. Sadoyski, Q. Dai, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13483-13486.
- [19] a) A. Lennartson, A. Roffey, K. Moth-Poulsen, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 1457-1465; b) W. Moormann, T. Tellkamp, E. Stadler, F. Röhrich, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, G. Gescheidt, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 15081-15086.
- [20] M. A. Kienzler, A. Reiner, E. Trautman, S. Yoo, D. Trauner, E. Y. Isacoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17683-17686.
- [21] a) O. Sadoyski, A. A. Beharry, F. Zhang, G. A. Woolley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1484-1486; b) A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4422-4437.
- [22] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **1989**, 245, 843-845.
- [23] L. Kortekaas, W. R. Browne, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3406-3424.
- [24] H. Görner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 416-423.
- [25] a) B. B. Mistry, R. G. Patel, V. S. Patel, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 841-848; b) Y. Bardavid, I. Goykhman, D. Nozaki, G. Cuniberti, S. Yitzchaik, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 3123-3128; c) D. Liu, W. Chen, K. Sun, K. Deng, W. Zhang, Z. Wang, X. Jiang,

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 4189-4193; d) S. Kado, K. Yamada, T. Murakami, K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3026-3030.
- [26] a) S. Kobatake, T. Yamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2380-2386; b) M. Irie, *PJA-B* **2010**, *86*, 472-483; c) H. Tian, S. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 85-97.
- [27] M. Herder, B. M. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Schwarz, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738-2747.
- [28] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716.
- [29] L. Hou, X. Zhang, G. F. Cotella, G. Carnicella, M. Herder, B. M. Schmidt, M. Pätzelt, S. Hecht, F. Cacialli, P. Samorì, *Nat. Nanotechnol* **2019**, *14*, 347-353.
- [30] A. Fuhrmann, R. Göstl, R. Wendt, J. Kötteritzsch, M. D. Hager, U. S. Schubert, K. Brademann-Jock, A. F. Thünemann, U. Nöchel, M. Behl, S. Hecht, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13623.
- [31] D. Kitagawa, H. Nishi, S. Kobatake, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9320-9322.
- [32] D. Villarón, S. J. Wezenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13192-13202.
- [33] a) H. Stegemeyer, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2555-2560; b) W.-G. Han, T. Lovell, T. Liu, L. Noodleman, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 167-178.
- [34] a) D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415-436; b) W. Szymański, J. M. Beierle, H. A. V. Kistemaker, W. A. Velema, B. L. Feringa, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6114-6178.
- [35] a) P. Wei, J.-X. Zhang, Z. Zhao, Y. Chen, X. He, M. Chen, J. Gong, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1966-1975; b) G. Ji, N. Wang, X. Yin, P. Chen, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5758-5762.
- [36] a) T. van Leeuwen, A. S. Lubbe, P. Štacko, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0096; b) S. Kassem, T. van Leeuwen, A. S. Lubbe, M. R. Wilson, B. L. Feringa, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2592-2621; c) D. Roke, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, *115*, 9423-9431.
- [37] M. Oelgemöller, R. Frank, P. Lemmen, D. Lenoir, J. Lex, Y. Inoue, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4048-4056.
- [38] a) S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 324-327; b) T. J. Kucharski, Z. Huang, Q.-Z. Yang, Y. Tian, N. C. Rubin, C. D. Concepcion, R. Boulatov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7040-7043.
- [39] a) J. Bao, P. M. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4164-4167; b) H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.
- [40] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281-281.
- [41] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481-493.
- [42] a) E. Fischer, M. Frankel, R. Wolovsky, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1367-1367; b) G. Hampson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1941**, 409-413.
- [43] S. Bhunia, A. Dolai, S. Bera, S. Samanta, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 4449-4454.
- [44] a) E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3249-3252; b) S. Malkin, E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2482-2486; c) P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 648-652; d) N. Siampiringue, G. Guyot, S. Monti, P. Bortolus, *J. Photochem.* **1987**, *37*, 185-188.
- [45] M. Dong, A. Babalhavaeji, S. Samanta, A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2662-2670.
- [46] a) M. L. Tiago, S. Ismail-Beigi, S. G. Louie, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 094311; b) A. K. Schnack-Petersen, M. Pápai, K. B. Møller, *J. Photochem. Photobiol. A* **2022**, *428*, 113869.
- [47] a) Z. Qiao, W. Fu, Y. Zhang, R. Chen, Z. Xu, Z. Li, X. Shao, *J. Agric. Food Chem.* **2021**, *69*, 15554-15561; b) V. M. Lechner, M. Nappi, P. J. Deneny, S. Folliet, J. C. K. Chu, M. J. Gaunt, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1752-1829; c) L. Dong, Y. Feng, L. Wang, W. Feng, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7339-7368; d) E. Léonard, F. Mangin, C. Villette, M. Billamboz, C. Len, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 379-398.
- [48] M. Hammerich, C. Schütt, C. Stähler, P. Lentès, F. Röhricht, R. Höppner, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13111-13114.
- [49] P. Lentès, E. Stadler, F. Röhricht, A. Brahms, J. Gröbner, F. D. Sönnichsen, G. Gescheidt, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13592-13600.

- [50] R. Siewertsen, J. B. Schönborn, B. Hartke, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1054-1063.
- [51] M. Böckmann, N. L. Doltsinis, D. Marx, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3382-3384.
- [52] a) V. Ladányi, P. Dvořák, J. Al Anshori, L. Vetráková, J. Wirz, D. Heger, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 1757-1761; b) R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15594-15595.
- [53] H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1-7.
- [54] a) M. Schehr, C. Lanes, J. Weisner, L. Heintze, M. P. Müller, C. Pichlo, J. Charl, E. Brunstein, J. Ewert, M. Lehr, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 1398-1407; b) L. Heintze, D. Schmidt, T. Rodat, L. Witt, J. Ewert, M. Krieger, R. Herges, C. Peifer, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 8961; c) N. Preußke, W. Moormann, K. Bamberg, M. Lipfert, R. Herges, F. D. Sönnichsen, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 2650-2660; d) M. H. Burk, S. Schröder, W. Moormann, D. Langbehn, T. Strunskus, S. Rehders, R. Herges, F. Faupel, *Macromolecules* **2020**, *53*, 1164-1170; e) M. H. Burk, D. Langbehn, G. Hernández Rodríguez, W. Reichstein, J. Drewes, S. Schröder, S. Rehders, T. Strunskus, R. Herges, F. Faupel, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 1445-1456.
- [55] H. Duval, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, *7*, 727-732.
- [56] a) W. Moormann, D. Langbehn, R. Herges, *Synthesis* **2017**, *49*, 3471-3475; b) W. Moormann, D. Langbehn, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 727-732; c) M. S. Maier, K. Hüll, M. Reynders, B. S. Matsuura, P. Leippe, T. Ko, L. Schäffer, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17295-17304; d) S. Li, N. Eleya, A. Staubitz, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1624-1627.
- [57] a) Y. Ma, S. Wu, S. Jiang, F. Xiao, G.-J. Deng, *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 3334-3338; b) J. Wang, J. He, C. Zhi, B. Luo, X. Li, Y. Pan, X. Cao, H. Gu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16607-16611.
- [58] M. Reynders, A. Chaikuad, B.-T. Berger, K. Bauer, P. Koch, S. Laufer, S. Knapp, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20178-20183.
- [59] a) H. J. Shine, J. T. Chamness, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1232-1236; b) W. W. Paudler, A. G. Zeiler, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3237-3239.
- [60] F. Klockmann, C. Fangmann, E. Zender, T. Schanz, C. Catapano, A. Terfort, *ACS Omega* **2021**, *6*, 18434-18441.
- [61] a) F. Eljabu, J. Dhruval, H. Yan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 5594-5596; b) D. K. Joshi, M. J. Mitchell, D. Bruce, A. J. Lough, H. Yan, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8670-8676.
- [62] N. K. Chaudhuri, T. J. Ball, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **1981**, *18*, 1189-1196.
- [63] a) S. Samanta, C. Qin, A. J. Lough, G. A. Woolley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6452-6455; b) J. B. Trads, K. Hüll, B. S. Matsuura, L. Laprell, T. Fehrentz, N. Görlt, K. A. Kozek, C. D. Weaver, N. Klöcker, D. M. Barber, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15421-15428.
- [64] D. Langbehn, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2020**.
- [65] Z. Qu, X. Chen, S. Zhong, G.-J. Deng, H. Huang, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5349-5353.
- [66] M. Walther, W. Kipke, S. Schultzke, S. Ghosh, A. Staubitz, *Synthesis* **2021**, *53*, 1213-1228.
- [67] a) P. Mondal, M. Biswas, T. Goldau, A. Heckel, I. Burghardt, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 11275-11286; b) H. Sell, A. Gehl, D. Plaul, F. D. Sönnichsen, C. Schütt, F. Köhler, K. Steinborn, R. Herges, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 62; c) H. Sell, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2013**.
- [68] a) T. Tellkamp, J. Shen, Y. Okamoto, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 5456-5461; b) W. Fang, Y. Feng, J. Gao, H. Wang, J. Ge, Q. Yang, W. Feng, *Molecules* **2022**, *27*, 3296.
- [69] K. Steinborn, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2020**.
- [70] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422-4437.
- [71] U. Kusebauch, S. A. Cadamuro, H.-J. Musiol, M. O. Lenz, J. Wachtveitl, L. Moroder, C. Renner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7015-7018.
- [72] S. Schultzke, M. Walther, A. Staubitz, *Molecules* **2021**, *26*, 3916.

- [73] a) F. Cisnetti, R. Ballardini, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Masiero, F. Negri, S. Pieraccini, G. P. Spada, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2011-2021; b) D. Bléger, J. Dokić, M. V. Peters, L. Grubert, P. Saalfrank, S. Hecht, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9930-9940.
- [74] a) D. Fang, Z.-Y. Zhang, Z. Shangguan, Y. He, C. Yu, T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14502-14510; b) M. Gholami, R. R. Tykwinski, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4997-5027; c) A. Schlimm, R. Löw, T. Rusch, F. Röhricht, T. Strunskus, T. Tellkamp, F. Sönnichsen, U. Manthe, O. Magnussen, F. Tuczek, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6574-6578.
- [75] M. Schehr, D. Hugenbusch, T. Moje, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2799-2804.
- [76] a) T. Griebenow, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2024**; b) P. Lentjes, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2024**.
- [77] a) R. Löw, T. Rusch, F. Röhricht, O. Magnussen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1485-1490; b) H. Lee, J. Tessarolo, D. Langbehn, A. Baksi, R. Herges, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3099-3105.
- [78] M. Schehr, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2018**.
- [79] a) B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522-2571; b) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021; c) J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
- [80] a) R. Westlund, E. Glomsdal, M. Lindgren, R. Vestberg, C. Hawker, C. Lopes, E. Malmström, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 166-175; b) D. J. V. C. van Steenis, O. R. P. David, G. P. F. van Strijdonck, J. H. van Maarseveen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2005**, 4333-4335; c) S. Bakbak, P. J. Leech, B. E. Carson, S. Saxena, W. P. King, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6793-6795.
- [81] a) A. Wild, C. Friebe, A. Winter, M. D. Hager, U.-W. Grummt, U. S. Schubert, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 1859-1868; b) S. Potratz, A. Mishra, P. Bäuerle, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 683-692.
- [82] J.-S. v. Glasenapp, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2024**.
- [83] a) R. Shaw, A. Elagamy, I. Althagafi, R. Pratap, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 3797-3817; b) P. Sivaguru, Y. Ning, X. Bi, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4253-4307; c) J. Andersen, U. Madsen, F. Bjoerkling, X. Liang, *Synlett* **2005**, *2005*, 2209-2213.
- [84] G. Cabré, A. Garrido-Charles, À. González-Lafont, W. Moormann, D. Langbehn, D. Egea, J. M. Lluch, R. Herges, R. Alibés, F. Busqué, P. Gorostiza, J. Hernando, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3780-3784.
- [85] K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1809-1811.
- [86] K. J. Klabunde, J. Y. F. Low, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7674-7680.
- [87] R. Joseph, E. Masson, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 3116-3127.
- [88] a) A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 1638-1640; b) C. Mills, *J. Chem. Soc. Trans.* **1895**, *67*, 925-933; c) J. H. Griwatz, A. Kunz, H. A. Wegner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2022**, *18*, 781-787.
- [89] W. Zhu, D. Ma, *Chem. Commun.* **2004**, 888-889.
- [90] S. K. Mamidyala, M. A. Cooper, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8407-8409.
- [91] a) E. F. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297-368; b) S. Hitomi, M. Keiko, S. Misao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1765-1766.
- [92] D. Ma, Q. Cai, H. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2453-2455.
- [93] N. Piper, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**.
- [94] a) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [95] P. Wu, *ACS Chem. Biol.* **2022**, *17*, 2959-2961.
- [96] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015.
- [97] J. E. Hein, J. C. Tripp, L. B. Krasnova, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *121*, 8162-8165.
- [98] K. J. Kilpin, E. L. Gavey, C. J. McAdam, C. B. Anderson, S. J. Lind, C. C. Keep, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6334-6346.

- [99] C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2101-2103.
- [100] E. Shirakawa, T. Hayashi, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 130-134.
- [101] T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3656-3665.
- [102] H. Hiroki, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Synlett* **2013**, *24*, 843-846.
- [103] S. J. Wezenberg, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 609-615.
- [104] a) Y. Fang, T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 613-615; b) H. Dube, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3207-3210; c) A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729-7793.
- [105] a) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1347-1349; b) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10454-10459.
- [106] a) A. J. McConnell, C. J. E. Haynes, A. B. Grommet, C. M. Aitchison, J. Guilleme, S. Mikutis, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16952-16956; b) S. Wiedbrauk, T. Bartelmann, S. Thumser, P. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2018**, *9*.
- [107] a) H. Dube, D. Ajami, J. Rebek Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3192-3195; b) J. K. Klosterman, M. Iwamura, T. Tahara, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9478-9479; c) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9973-9975.
- [108] a) J. Park, L.-B. Sun, Y.-P. Chen, Z. Perry, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5842-5846; b) T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5133-5136; c) M. Han, R. Michel, B. He, Y. S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 1319-1323; d) M. Han, Y. Luo, B. Damaschke, L. Gomez, X. Ribas, A. Jose, P. Peretzki, M. Seibt, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 445-449; e) S. Freye, R. Michel, D. Stalke, M. Pawliczek, H. Frauendorf, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8476-8479; f) S. Fu, Q. Luo, M. Zang, J. Tian, Z. Zhang, M. Zeng, Y. Ji, J. Xu, J. Liu, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1238-1243; g) S. Oldknow, D. R. Martir, V. E. Pritchard, M. A. Blitz, C. W. Fishwick, E. Zysman-Colman, M. J. Hardie, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8150-8159; h) C. Stuckhardt, D. Roke, W. Danowski, E. Otten, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2767-2773.
- [109] A. Barba-Bon, M. Nilam, A. Hennig, *ChemBioChem* **2020**, *21*, 886-910.
- [110] a) J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1987**, *84*, 2565-2569; b) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005-2062.
- [111] H. Rau, in *Photochromism* (Eds.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, pp. 165-192.
- [112] Y. Huang, M. Zhu, Y. Huang, Z. Pei, H. Li, Z. Wang, Q. Xue, C. Zhi, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8344-8364.
- [113] a) W. Junge, N. Nelson, *Annu. Rev. Biochem.* **2015**, *84*, 631-657; b) G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1998**, *392*, 479-482.
- [114] a) F. Meurer, H. T. Do, G. Sadowski, C. Held, *Biophys. Chem.* **2017**, *223*, 30-38; b) J. Rosing, E. C. Slater, *Biochim. Biophys. Acta* **1972**, *267*, 275-290; c) S. Steigmiller, P. Turina, P. Gräber, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 3745-3750.
- [115] P. Turina, J. Petersen, P. Gräber, *Biochim. Biophys. Acta* **2016**, *1857*, 653-664.
- [116] a) R. A. Capaldi, R. Aggeler, *Trends Biochem. Sci.* **2002**, *27*, 154-160; b) Y. Kagawa, N. Sone, H. Hirata, M. Yoshida, *J. Bioenerg. Biomembr.* **1979**, *11*, 39-78.
- [117] a) P. D. Boyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2296-2307; b) J. C. Skou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2320-2328; c) J. E. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2308-2319; d) P. D. Boyer, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 717-749; e) A. E. Senior, S. Nadanaciva, J. Weber, *Biochim. Biophys. Acta* **2002**, *1553*, 188-211; f) Y. H. Ko, S. Hong, P. L. Pedersen, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 28853-28856.
- [118] a) H. Okamoto, N. Sone, H. Hirata, M. Yoshida, Y. Kagawa, *J. Biol. Chem.* **1977**, *252*, 6125-6131; b) A. Hahn, J. Vonck, D. J. Mills, T. Meier, W. Kühlbrandt, *Science* **2018**, *360*, eaat4318.

- [119] D. M. Kramer, J. A. Cruz, A. Kanazawa, *Trends Plant Sci.* **2003**, *8*, 27-32.
- [120] M. Dittrich, K. Schulten, *J. Bioenerg. Biomembr.* **2005**, *37*, 441-444.
- [121] a) J. A. Leyva, M. A. Bianchet, L. M. Amzel, *Mol. Membr. Biol.* **2003**, *20*, 27-33; b) C. Grubmeyer, R. Cross, H. Penefsky, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 12092-12100.
- [122] a) K. E. Drexler, *Engines of creation*, Anchor books, **1986**; b) R. E. Smalley, *Sci. Am.* **2001**, *285*, 76-77; c) K. E. Drexler, *Chem. Eng. News* **2003**, *81*, 1.
- [123] M. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1155-1157.
- [124] S. Kassem, A. T. Lee, D. A. Leigh, V. Marcos, L. I. Palmer, S. Pisano, *Nature* **2017**, *549*, 374-378.
- [125] a) A. Gehl, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2012**; b) B. Buchheim-Stehn, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2008**; c) F. Kruse, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2021**; d) L. Leben, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2019**; e) R. Herges, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9048-9055; f) H. Sell, A. Gehl, D. Plaul, F. D. Sönnichsen, C. Schütt, F. Köhler, K. Steinborn, R. Herges, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 62.
- [126] R. Herges, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2024**.
- [127] M. W. Hosseini, J. M. Lehn, K. C. Jones, K. E. Plute, K. B. Mertes, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6330-6335.
- [128] a) D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 849-902; b) W. Plass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 909-912; c) N. Dennis Chasteen, in *Copper, molybdenum, and vanadium in biological systems*, Springer, **1983**, pp. 105-138.
- [129] a) O. W. Howarth, *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **1990**, *22*, 453-485; b) N. McCann, M. Wagner, H. Hasse, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2622-2628.
- [130] D. Rehder, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2209-2223.
- [131] H. Sell, A. Gehl, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 81-89.
- [132] A. S. Tracey, J. S. Jaswal, S. J. Angus-Dunne, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5680-5685.
- [133] S. Pulacchini, M. Watkinson, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 4233-4238.
- [134] A. V. Purandare, Z. Chen, T. Huynh, S. Pang, J. Geng, W. Vaccaro, M. A. Poss, J. Oconnell, K. Nowak, L. Jayaraman, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 4438-4441.
- [135] A. Grenz, S. Ceccarelli, C. Bolm, *Chem. Commun.* **2001**, 1726-1727.
- [136] E. Mikiciuk-Olasik, *Pharmazie* **1992**, *47*, 711-712.
- [137] a) S. C. Annedi, J. Ramnauth, S. P. Maddaford, P. Renton, S. Rakhit, G. Mladenova, P. Dove, S. Silverman, J. S. Andrews, M. D. Felice, F. Porreca, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 943-955; b) J. K. Sørensen, J. Fock, A. H. Pedersen, A. B. Petersen, K. Jennum, K. Bechgaard, K. Kilså, V. Geskin, J. Cornil, T. Bjørnholm, M. B. Nielsen, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 245-263.
- [138] M. Güizado-Rodríguez, A. Flores-Parra, S. A. Sánchez-Ruiz, R. Tapia-Benavides, R. Contreras, V. I. Bakhmutov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3243-3246.
- [139] J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, D. J. Zamecka-Krakowiak, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1077-1080.
- [140] D. L. Dodds, D. J. Cole-Hamilton, in *Sustainable Catalysis*, **2013**, pp. 1-36.
- [141] A. Volkov, F. Tinnis, T. Slagbrand, P. Trillo, H. Adolfsson, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6685-6697.
- [142] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406.
- [143] a) Irina P. Beletskaya, Alla G. Bessmertnykh, Alexei D. Averin, F. Denat, R. Guillard, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 261-280; b) I. P. Beletskaya, A. D. Averin, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1605-1619; c) I. P. Beletskaya, A. D. Averin, A. G. Bessmertnykh, R. Guillard, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4983-4986; d) I. P. Beletskaya, A. D. Averin, A. A. Borisenko, F. Denat, R. Guillard, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1433-1435.
- [144] F. Jurk, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2024**.
- [145] T. Seo, N. Toyoshima, K. Kubota, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6165-6175.
- [146] E. Sperotto, G. P. van Klink, G. van Koten, J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10338-10351.
- [147] B. Toukoniitty, J. P. Mikkola, D. Y. Murzin, T. Salmi, *Appl. Catal.* **2005**, *279*, 1-22.

- [148] a) A. E. Hargrove, S. Nieto, T. Zhang, J. L. Sessler, E. V. Anslyn, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6603-6782; b) H. T. Ngo, X. Liu, K. A. Jolliffe, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4928-4965.
- [149] a) R. G. Hanshaw, S. M. Hilkert, H. Jiang, B. D. Smith, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8721-8724; b) A. Ojida, I. Takashima, T. Kohira, H. Nonaka, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12095-12101; c) V. E. Zwicker, B. M. Long, K. A. Jolliffe, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7822-7829; d) K. A. Jolliffe, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2254-2263; e) S. K. Kim, D. H. Lee, J.-I. Hong, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 23-31; f) K. K. Y. Yuen, K. A. Jolliffe, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4824-4826; g) H. K. Cho, D. H. Lee, J.-I. Hong, *Chem. Commun.* **2005**, 1690-1692.
- [150] J. H. Lee, J. Park, M. S. Lah, J. Chin, J.-I. Hong, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3729-3731.
- [151] D. H. Lee, S. Y. Kim, J.-I. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4777-4780.
- [152] F. Röhricht, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2022**.
- [153] 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.
- [154] X.-a. Zhang, W.-D. Woggon, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14138-14139.
- [155] E. Heath, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1105-1110.
- [156] a) L. Pettersson, I. Andersson, B. Hedman, *Chem. Scr.* **1985**, *25*, 309-317; b) L. Pettersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chem. Scr.* **1983**, *22*, 254-264.
- [157] a) T. Maruyama, Y. Fujie, N. Oya, E. Hosaka, A. Kanazawa, D. Tanaka, Y. Hattori, J. Motoyoshiya, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6927-6933; b) J. L. Bolliger, C. M. Frech, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1180-1187; c) Q. Zheng, Y. Liu, Q. Chen, M. Hu, R. Helmy, E. C. Sherer, C. J. Welch, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14035-14038; d) M. Beller, C. Breindl, T. H. Riermeier, A. Tillack, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1403-1412.
- [158] S. Nagata, H. Sato, K. Sugikawa, K. Kokado, K. Sada, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4137-4141.
- [159] X. Peng, J. Du, J. Fan, J. Wang, Y. Wu, J. Zhao, S. Sun, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1500-1501.
- [160] W. A. Henderson Jr, C. J. Schultz, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4643-4646.
- [161] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350.
- [162] F. Terrier, *Modern nucleophilic aromatic substitution*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [163] a) M. Tian, H. Ihmels, E. Brötz, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8195-8202; b) X. Sun, Y. Hu, S.-z. Nie, Y.-y. Yan, X.-j. Zhang, M. Yan, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2179-2184; c) A. J. Blacker, G. Moran-Malagon, L. Powell, W. Reynolds, R. Stones, M. R. Chapman, *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 1086-1091.
- [164] R. Levine, W. M. Kadunce, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 921-922.
- [165] J. T. Simmons, J. R. Allen, D. R. Morris, R. J. Clark, C. W. Levenson, M. W. Davidson, L. Zhu, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5838-5850.
- [166] G. Hartley, R. Le Fevre, *J. Chem. Soc.* **1939**, 531-535.
- [167] P. Lentès, P. Frühwirth, H. Freißmuth, W. Moormann, F. Kruse, G. Gescheidt, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 4355-4360.
- [168] a) M. A. Habayeb, O. Hileman Jr, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2255-2261; b) B. Zhang, S. Zhang, K. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3257-3263.
- [169] a) E. E. Hamilton, P. E. Fanwick, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 78-82; b) E. E. Hamilton, P. E. Fanwick, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3388-3395; c) I. Andersson, L. Pettersson, J. J. Hastings, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3357-3361; d) V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4518-4519.
- [170] J. Boelke, S. Hecht, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900404.
- [171] a) A. M. Smith, M. C. Mancini, S. Nie, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 710-711; b) T. A. Henderson, L. D. Morries, *Neuropsychiatr. Dis. Treat.* **2015**, *11*, 2191-2208; c) A. N. Bashkatov, E. A. Genina, V. I. Kochubey, V. V. Tuchin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 2543-2555.
- [172] K. Hüll, J. Morstein, D. Trauner, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10710-10747.

- [173] a) S. Lee, Y. You, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, W. Nam, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1463-1474; b) C.-J. Carling, J.-C. Boyer, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10838-10839.
- [174] a) J. García-Amorós, D. Velasco, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1003-1017; b) J. Garcia-Amorós, M. Díaz-Lobo, S. Nonell, D. Velasco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 12992-12995.
- [175] a) J. Garcia-Amorós, A. Bučinskas, M. Reig, S. Nonell, D. Velasco, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 474-480; b) A. Mourrot, M. A. Kienzler, M. R. Banghart, T. Fehrentz, F. M. E. Huber, M. Stein, R. H. Kramer, D. Trauner, *ACS Chem. Neurosci.* **2011**, *2*, 536-543.
- [176] a) R. Yin, W. Xu, M. Kondo, C.-C. Yen, J.-i. Mamiya, T. Ikeda, Y. Yu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3141-3143; b) D. Sysoiev, A. Fedoseev, Y. Kim, T. E. Exner, J. Boneberg, T. Huhn, P. Leiderer, E. Scheer, U. Groth, U. E. Steiner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6663-6672; c) T. Fukaminato, T. Hirose, T. Doi, M. Hazama, K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17145-17154.
- [177] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594-15595.
- [178] D. Hugenbusch, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2017**.
- [179] I. Nagao, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7573-7576.
- [180] S. Schultzke, *Aktuelle Arbeiten*, Universität Bremen **2024**.
- [181] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524.
- [182] C. Näther, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2024**.
- [183] a) E. Moulin, L. Faour, C. C. Carmona-Vargas, N. Giuseppone, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906036; b) Y. Zhao, T. Ikeda, *Smart light-responsive materials: azobenzene-containing polymers and liquid crystals*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [184] a) S. Jiang, L. Zhang, T. Xie, Y. Lin, H. Zhang, Y. Xu, W. Weng, L. Dai, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 705-709; b) C. K. Lee, D. A. Davis, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, P. V. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16107-16111.
- [185] a) Q. Luo, H. Cheng, H. Tian, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2435-2443; b) C. Cojocariu, P. Rochon, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1479-1497; c) P. Weis, W. Tian, S. Wu, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6494-6505; d) C. Fedele, P. A. Netti, S. Cavalli, *Biomaterl. Sci.* **2018**, *6*, 990-995; e) R. M. Parker, J. C. Gates, H. L. Rogers, P. G. R. Smith, M. C. Grossel, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9118-9125; f) S. Li, G. Han, W. Zhang, *Macromolecules* **2018**, *51*, 4290-4297; g) S. Li, K. Bamberg, Y. Lu, F. D. Sönnichsen, A. Staubitz, *Polymers* **2023**, *15*, 1306.
- [186] a) A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, R. G. Compton, *Electrochem. Commun.* **2020**, *121*, 106867; b) M. Shibata, Y. Sakai, D. Yokoyama, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11178-11191.
- [187] a) H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*, William Andrew, **1999**; b) K. Chan, L. E. Kostun, W. E. Tenhaeff, K. K. Gleason, *Polymer* **2006**, *47*, 6941-6947.
- [188] a) K. K. Lau, K. K. Gleason, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3688-3694; b) S. Schröder, T. Strunskus, S. Rehders, K. K. Gleason, F. Faupel, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 2237; c) W. E. Tenhaeff, K. K. Gleason, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3543-3546.
- [189] M. H. Burk, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2023**.
- [190] T. Fisher, A. Meierhoefer, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2019-2021.
- [191] C. J. White, A. K. Yudin, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 509-524.
- [192] a) P. M. Tadross, B. M. Stoltz, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550-3577; b) S. S. Bhojgude, A. T. Biju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1520-1522; c) H. Pellissier, M. Santelli, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701-730; d) C. M. Gampe, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3766-3778.
- [193] a) J. Tseng, M. L. McKee, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5474-5477; b) R. P. Johnson, K. J. Daoust, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 362-367; c) M. J. S. Dewar, J. C. Gilbert, S. Kirschner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1105-1106; d) N. G. Rondan, L. N. Domelsmith, K. N. Houk, A. T. Bowne, R. H. Levin, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3237-3240.

- [194] T. Kitamura, M. Yamane, K. Inoue, M. Todaka, N. Fukatsu, Z. Meng, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11674-11679.
- [195] H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 502-528.
- [196] L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549-1549.
- [197] P. C. Buxton, M. Fensome, H. Heaney, K. G. Mason, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2959-2968.
- [198] F. W. Lichtenthaler, A. Moser, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4397-4400.
- [199] N. Petersen, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2024**.
- [200] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1211-1214.
- [201] J. Shi, L. Li, Y. Li, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3892-4044.
- [202] a) L. J. Goossen, A.-R. S. Ferwanah, *Synlett* **2000**, *2000*, 1801-1803; b) E. McNeill, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3785-3788; c) D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis* **2002**, *2002*, 1454-1458.
- [203] A. Rostami, A. Rostami, A. Ghaderi, M. Gholinejad, S. Gheisarzadeh, *Synthesis* **2017**, *49*, 5025-5038.
- [204] J. Römer, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel **2020**.
- [205] H. Jia, Z. Guo, H. Liu, B. Mao, X. Shi, H. Guo, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7050-7053.
- [206] Y. Nishiyama, H. Kawabata, T. Nishino, K. Hashimoto, N. Sonoda, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6609-6614.
- [207] D. R. Stuart, *Synlett* **2017**, *28*, 275-279.
- [208] I. Aprahamian, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 347-358.
- [209] P. Karagiannis, Y. Ishii, T. Yanagida, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3318-3334.
- [210] D.-H. Qu, H. Tian, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3031-3035.
- [211] a) W. B. Sherman, N. C. Seeman, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1203-1207; b) K. Lund, A. J. Manzo, N. Dabby, N. Michelotti, A. Johnson-Buck, J. Nangreave, S. Taylor, R. Pei, M. N. Stojanovic, N. G. Walter, *Nature* **2010**, *465*, 206-210; c) B. Lewandowski, G. De Bo, J. W. Ward, M. Papmeyer, S. Kuschel, M. J. Aldegunde, P. M. Gramlich, D. Heckmann, S. M. Goldup, D. M. D'Souza, *Science* **2013**, *339*, 189-193; d) M. Von Delius, E. M. Geertsema, D. A. Leigh, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 96.
- [212] M. M. Lerch, M. J. Hansen, W. A. Velema, W. Szymanski, B. L. Feringa, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12054.
- [213] R. D. Astumian, *Sci. Am.* **2001**, *285*, 56-64.
- [214] P. K. Milligan, B. Murphy, D. Lennon, B. C. C. Cowie, M. Kadodwala, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 140-148.
- [215] a) T. Motomura, H. Nakamura, M. Sugimoto, M. Murakami, Y. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 142-146; b) V. Hermanns, M. Scheurer, N. F. Kersten, C. Abdellaoui, J. Wachtveitl, A. Dreuw, A. Heckel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 14121-14127.
- [216] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trumpf, A.-M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19344-19351.