

**Design und Synthese von
Rotaxanen für die
Einzelmolekül-Spektroskopie
und massenspektrometrische
Untersuchungen von Guanosin-Quartetts**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jens Illigen

aus

Bonn

Bonn 2006

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2003 bis November 2006 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. A. Schalley erstellt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. C. A. Schalley
2. Referent: Prof. Dr. F. Vögtle
3. Referent: Prof. Dr. R. Glaum
4. Referent: Prof. Dr. H. Mommsen

Tag der Promotion: 02.02.2007

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Erscheinungsjahr: 2007

1. Einleitung	1
2. Ziel der Arbeit.....	5
3. Allgemeiner theoretischer Teil	7
3.1 Einführung.....	7
3.2 Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie.....	8
3.2.1 Fluoreszenz und Phosphoreszenz organischer Verbindungen	9
3.2.2 Quantenausbeute	13
3.2.3 Fluoreszenzlöschung	14
3.2.4 Excimere und Exciplexe.....	15
3.2.5 Linienbreiten	16
3.2.6 Einzelmolekül-Spektroskopie: Grundlagen	17
3.2.7 Weitfeldmikroskopie	20
3.2.8 Konfokale Mikroskopie.....	23
3.2.9 Optische Nahfeldmikroskopie.....	25
3.2.10 Fluorescence (Förster) resonant energy transfer (FRET).....	26
3.2.11 Polarisationsmikroskopie	27
3.3 Mechanisch verbundene Moleküle.....	30
3.3.1 Slipping, threading, trapping, clipping.....	31
3.3.2 Topologische Chiralität	32
3.3.3 Template.....	34
3.3.4 Konvexe Template	36
3.3.4.1 Übergangsmetall-basierte Template.....	36
3.3.4.2 Komplexe Verschränkungen	38
3.3.4.3 Elektrochemische Steuerung von Bewegungen	39
3.3.5 Konkave Template	41
3.3.5.1 Amidverknüpfte Strukturen.....	41
3.3.5.2 Ammoniumionen und Kronenether.....	44
3.3.5.3 Donor-Akzeptor-Template	44
3.3.5.4 Anionen-Templateffekt	47
3.4 Guanosin-Quartetts.....	50

4. Spezieller theoretischer Teil	52
4.1 Rahmenbedingungen für das Fluoreszenz-Rotaxan	52
4.2 Der Syntheseweg des Rotaxans	54
4.2.1 Perylenmonoimid	54
4.2.2 Aminoreif	58
4.2.3 Amino-Reif und Imidbildungen mit Perylenfarbstoffen	62
4.2.4 Carbonsäurereif	68
4.2.5 Triflat-Reif	70
4.2.6 Suzuki-Kreuzkupplungen von Farbstoff und Reif	74
4.2.7 Stopper	77
4.2.8 Halbachse	82
4.2.9 Nichtsymmetrische Achsensynthese	83
4.2.10 Fluoreszenz-Rotaxane	84
4.3 Massenspektrometrische Untersuchungen an Guanosin-Quartetts	91
5. Zusammenfassung	102
6. Ausblick	105
7. Experimenteller Teil	108
7.1 Verwendete Geräte	108
7.2 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	109
7.3 Abkürzungen und NMR-Spinmultiplizitäten	110
7.4 Farbstoffe	111
7.5 Reifsynthese	121
7.6 Stopper	150
7.7 Halbachse/Achse	158
7.8 Rotaxane	160
8. Danksagung	164
9. Lebenslauf	165
10. Literaturverzeichnis	166

1. Einleitung

Seit jeher will der Mensch der Natur nacheifern. War dies am Anfang noch ein Kampf um das Überleben, so will er sich heutzutage seine Lebensbedingungen so angenehm wie möglich gestalten. Von den ersten primitiven Werkzeugen zu den heutigen hochtechnologischen Maschinen war es ein weiter Weg und die Forschung und Entwicklung ist auf diesem Gebiet noch lange nicht abgeschlossen.

Mechanisch verbundene und somit ineinander verschränkte Systeme spielen seit den ersten Rädern und Seilwinden eine wichtige Rolle. Zu den ersten von Menschen entwickelten Maschinen mit Motoren kann man Wind- und Wassermühlen zählen. Wie jeder andere Motor brauchen auch diese Motoren einen Energiegradienten, um angetrieben zu werden, und wandeln dabei Energie in gerichtete Arbeit um. Wenn heutige Motoren auch kleiner und leistungsfähiger sind, so erreichen sie immer noch nicht die Effizienz von natürlichen Motoren. Denn die Natur hat es in Jahrmillionen geschafft, winzige kleine Maschinen zu entwickeln, die an ihre Aufgaben perfekt angepaßt sind.

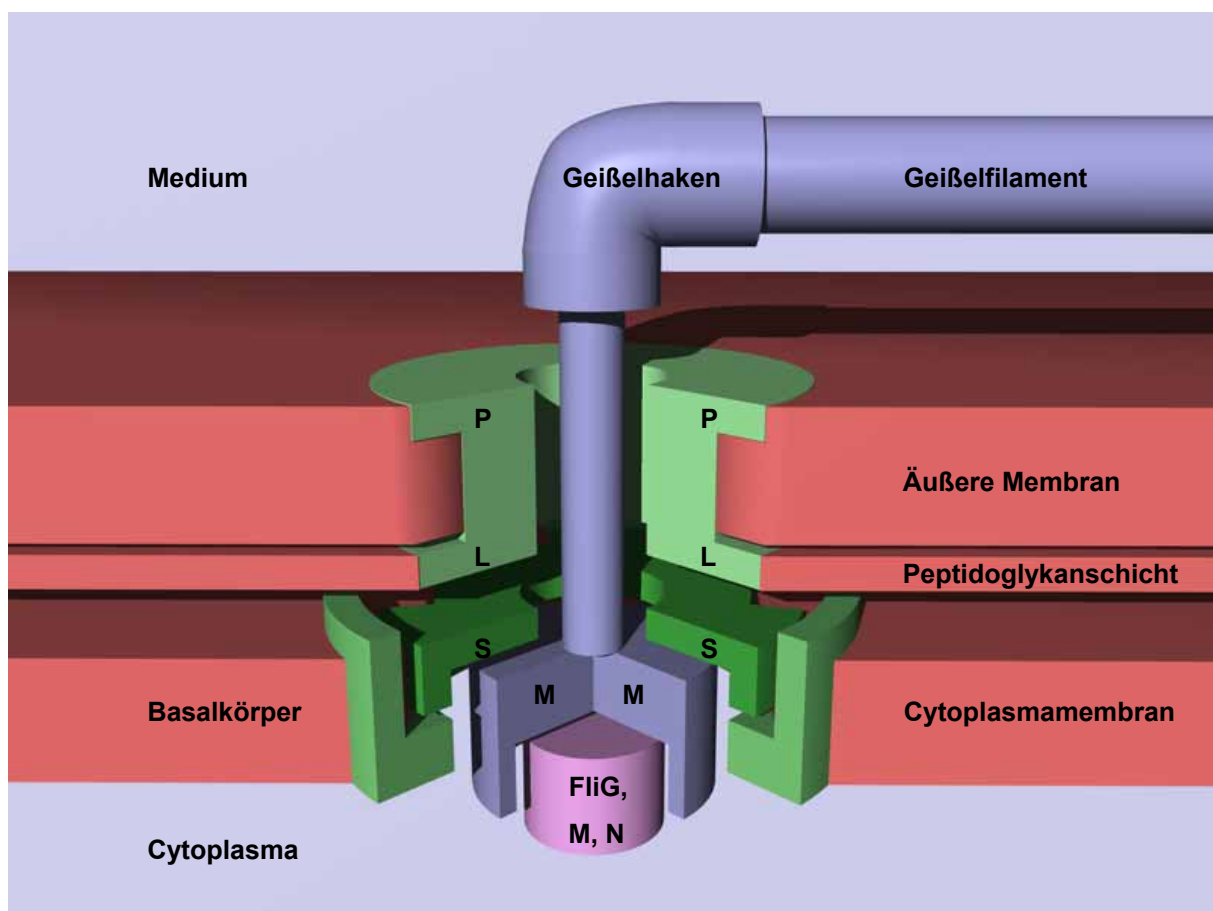


Abbildung 1: Schematische Struktur eines Flagellums (P, L = stabilisierende Scheibe, S = Stator, M = mobile Scheibe, FliG, M, N = Schaltproteine.).²

Die ATP-Synthase (Abbildung 2) ist ein Enzymkomplex, welcher die Plasmamembran von Bakterien, die innere Zellmembran von Mitochondrien und die Thylakoidmembran von Chloroplasten durchspannt und für die Synthese von Adenosintriphosphat (ATP) aus Adenosindiphosphat (ADP) essentiell ist. 1997 wurden *John Walker* und *Paul Boyer* für die strukturelle und mechanistische Aufklärung der F_1F_0 -ATP-Synthase³⁻¹² mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Auch hier ist ein Protonengradient für den Antrieb entscheidend. Auf Grund des Protonenflusses durch einen helikalen Protonenkanal von einer Seite der Membran zur anderen kann die zentrale Achse, die ein Teil der F_0 -Untereinheit der ATP-Synthase ist, um eine Vorzugsrichtung rotieren. Die periphere hydrophile F_1 -Untereinheit ist dann für die eigentliche ATP-Synthese zuständig.

Es wird versucht solche molekularen Motoren nachzuahmen und neue zu entwickeln. Noch ist die Chemie jedoch nicht in der Lage, solche eleganten und effizienten Maschinen herzustellen. Ein Problem ist dabei die Komplexität dieser Systeme und die damit verbundenen Schwierigkeiten diese aufzubauen. Erst wenn das Prinzip der Selbstorganisation¹³⁻¹⁵ besser genutzt werden kann und das Verständnis der inter- und intramolekularen Wirkungen der Moleküle erweitert wird, kann dies gelingen. Ein wichtiger Schritt, um dieses Ziel zu erreichen, ist die Untersuchung mechanisch verknüpfter Moleküle wie Rotaxane oder auch Catenane.

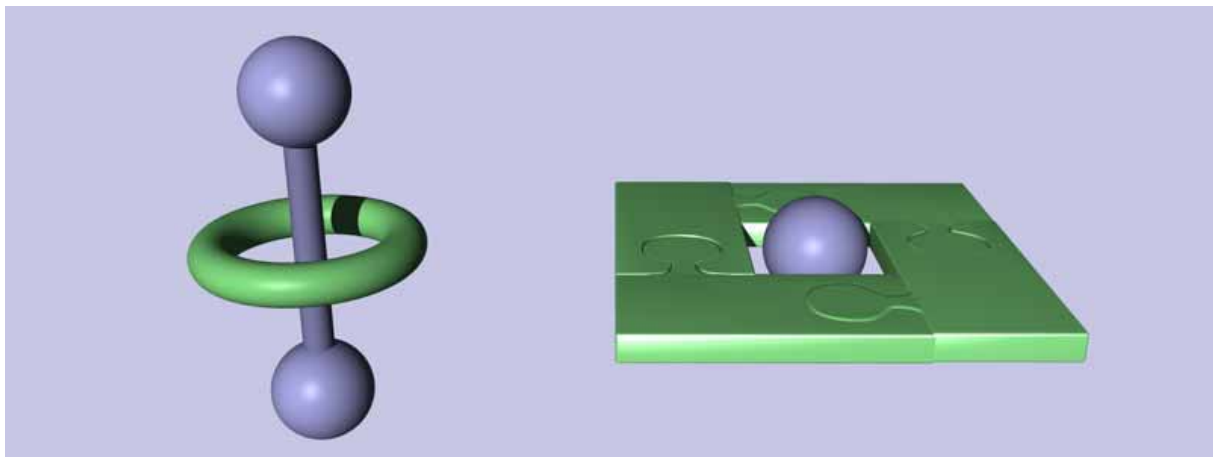


Abbildung 3: Schematische Präsentation eines Rotaxans (links) und eines G-Quartetts (rechts).

Rotaxane (Abbildung 3) sind Verbindungen mit einer Achse (lat. axis = Achse) und einem aufgefädelten, nicht kovalent verbundenen Reif (lat. rota = Rad).¹³ Catenane hingegen sind zwei oder mehr mechanisch verknüpfte Ringe (lat. catena = Kette). Auch wenn Rotaxane nur auf sehr abstrakte Weise den biologischen Motoren wie der ATP-Synthase ähneln, so

ermöglichen gerade diese vergleichsweise einfachen Systeme die Untersuchung von fundamentalen Gesetzmäßigkeiten. Um diese zu ermitteln, müssen thermodynamische, kinetische, strukturelle und funktionale Informationen von Reif und Achse gesammelt werden.

Bei den meisten Untersuchungsmethoden wird normalerweise immer eine große Anzahl an Molekülen gleichzeitig beobachtet. Details, die nur an einzelnen Rotaxanmolekülen untersucht werden können, gehen hierbei in der Menge der anderen Informationen verloren, da die gängigen Methoden über das Ensemble mitteln. Dabei können gerade diese Daten für ein tieferes Verständnis von großer Wichtigkeit sein, denn nur so sind einzelne Mechanismen innerhalb eines Moleküls nachvollziehbar. Mit Hilfe der Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie¹⁶ ist es möglich, solche detaillierten Informationen über einzelne Moleküle zu erhalten. Dazu müssen diese Moleküle aber entsprechend präpariert oder synthetisiert werden. Neben cyclischen Systemen mit einer eingefädelten Achse basieren auch viele natürliche Vorbilder ausschließlich auf cyclische Einheiten. So liegt Plasmid-DNA generell ringförmig vor und bildet bei der Replikation Catenane.¹⁷ Aber auch die Bausteine der DNA, wie zum Beispiel das 5'-GMP (5'-Guanosinmonophosphat) können supramolekulare¹⁸⁻²¹ Strukturen aufbauen, die auf nicht-kovalenten Bindungen basieren.²² Vier Guanosine bilden dabei durch Selbstorganisation²³ einen nicht-kovalenten Makrocyclus, der als G-Quartett bezeichnet wird (Abbildung 3). Diese G-Quartetts sind zum Beispiel in Telomeren und Genpromoterregionen anzutreffen.^{24,25} Im Gegensatz zu den Rotaxanen besitzen die cyclischen G-Quartetts keine Achse, sondern beinhalten im Zentrum ein Metallkation, das sie stabilisiert.²⁶ Durch eine hierarchische Selbstorganisation können anschließend diese G-Quartetts sich stapeln und damit noch größere Strukturen aufbauen. Die Guanosine dienen damit nicht nur als Vorbild aus der Natur um komplexe Systeme aufzubauen, sondern können auch als molekulare Bausteine bei der Synthese zukünftiger molekularer Maschinen fungieren. Um dies zu erreichen, ist eine genaue Kenntnis der G-Quartetts notwendig. Dies kann durch Untersuchungen des Aufbaus und der Strukturen der G-Quartetts gelingen.

2. Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Synthese eines Rotaxans für die Einzelmolekül-Spektroskopie (Single Molecule Spectroscopy, SMS). Dazu soll ein Fluoreszenzmolekül so an dem Reif eines Rotaxans befestigt werden, daß die Bewegung des Reifs um die Achse anhand der Fluoreszenz beobachtet werden kann. Die generelle Struktur soll dabei herkömmlichen Rotaxanen entsprechen, um eine allgemeine Vergleichbarkeit mit den bisherigen Erkenntnissen über Rotaxane zu gewährleisten.

Hierfür ist es zunächst wichtig, eine günstige Strategie zur Synthese eines geeigneten Rotaxans zu finden. Da die Einzelmolekül-Spektroskopie einige Anforderungen an die zu untersuchenden Moleküle stellt, muß das Rotaxan diese Ansprüche natürlich auch erfüllen.

Deshalb muß ein Fluoreszenzfarbstoff gefunden werden, der eine gute Photostabilität und hohe Quantenausbeute besitzt. Um die Orientierung des Farbstoffes bei einem so kleinen System messen zu können, braucht das Fluoreszenzmolekül ein passendes Dipolmoment, so daß es mit linear polarisiertem Licht mittels Polarisationsmikroskopie untersucht werden kann. Gleichzeitig sollte der Farbstoff ausreichend chemisch inert sein, damit die Fluoreszenzeigenschaften während der Synthese des Rotaxans und der anschließenden Handhabung nicht verloren gehen. Neben der Auswahl eines geeigneten Farbstoffes ist auch zu überlegen, wie dessen rigide Anbindung an den Reif erfolgen kann. So gibt es zwar Rotaxane mit Fluoreszenzeinheiten, diese sind bislang allerdings Bestandteil der Achse²⁷ beziehungsweise der Stopper.²⁸ Die Rotation des Reifs läßt sich mit der Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie aber nur beobachten, wenn der Reif den Farbstoff trägt. Um jede Positionsänderung der Fluoreszenz mit der Rotation des Reifes korrelieren zu können, soll der Farbstoff möglichst inflexibel am Reif angebunden werden. Dies soll außerdem gewährleisten, daß die Fluoreszenzeinheit nicht mit den Rest des Rotaxans interagiert und dadurch die Drehung des Reifs eingeschränkt.

Damit anhand der Fluoreszenz nur die Bewegung des Reifes beobachtet wird, muß sichergestellt werden, daß sich nicht das ganze Rotaxan bewegt. Außerdem kann nur durch eine Fixierung des Rotaxans gewährleistet werden, daß das Molekül nicht den Fokus der Detektoren während der Messung verläßt. Für die Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie soll daher eine Anbindung an eine Glasoberfläche möglich sein. Gleichzeitig darf die Befestigung des Rotaxans die Bewegung des Reifes nicht behindern. Am elegantesten wird daher die Verankerung des Rotaxans über einen Stopper erreicht (Abbildung 4). Des weiteren

2. Ziel der Arbeit

soll sichergestellt werden, daß das Rotaxan nicht zur Seite kippen kann und sich damit auf die Oberfläche legt.

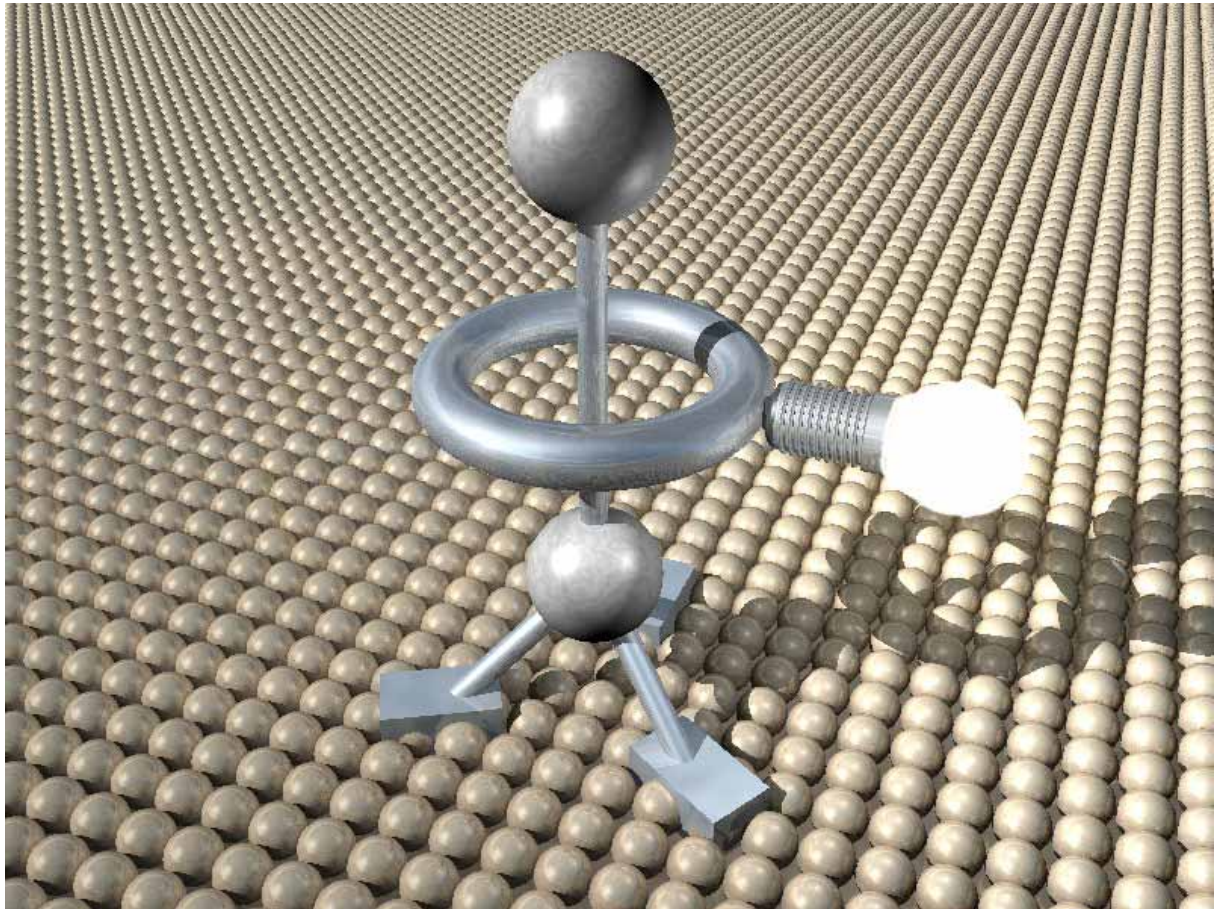


Abbildung 4: Schematische Illustration eines auf einer Oberfläche befestigten Rotaxans mit einem Fluoreszenzfarbstoff am Reif.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit sind massenspektrometrische Untersuchungen an G-Quartetts. Dazu sollen die Guanodin-Derivate der Arbeitsgruppe José M. Rivera (Puerto Rico) mit einem Fourier-Transform Ionen-Cyclotron-Resonanz (ESI-FTICR) Massenspektrometer untersucht und mit 9-Ethylguanin verglichen werden. Die Experimente sollen neue Informationen zum Aufbau und zur Struktur dieser Komplexe liefern. Neben der Bestätigung, daß Guanodin-Moleküle überhaupt G-Quartetts ausbilden, soll dabei insbesondere der Nachweis von größeren Komplexen im Vordergrund stehen. Daneben soll der Einfluß verschiedener funktioneller Gruppen ermittelt werden und wie diese sich auf den Aufbau der G-Quartetts auswirken

3. Allgemeiner theoretischer Teil

3.1 Einführung

Die Synthese eines Rotaxans mit einem Fluorophor-substituierten Reif für die Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie ist eine besondere Herausforderung und wurde in dieser Art bis jetzt noch nicht angegangen. Dazu müssen die Erfahrungen der Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie und die präparativen Möglichkeiten der Rotaxansynthese beachtet und verknüpft werden. So muß der Fluoreszenzfarbstoff in geeigneten Wellenbereichen absorbieren und auch emittieren, so daß die Lichtquanten auch detektiert werden können. Gleichzeitig muß auch die Quantenausbeute und Photostabilität groß genug sein, um entsprechende Messungen zu ermöglichen. Bei der Synthese eines fluoreszierenden Rotaxans sollten dann die positiven Eigenschaften des Farbstoffes nicht verschlechtert werden. So können je nach Fluoreszenzmolekül verschiedene Substituenten zu einer Verstärkung oder sogar Auslöschung der Fluoreszenz führen. Darum muß bei der Entwicklung des Rotaxans die Randbedingungen des Farbstoffes und der Fluoreszenzuntersuchungen beachtet werden. Die Einzelmolekül-Spektroskopie ist eine noch relativ neue Methode zur Untersuchung einzelner Moleküle. Eins der ersten überzeugenden und erfolgreichen Experimente wurde 1989 durch *Moerner* und *Kador* durchgeführt.²⁹ Dadurch, daß man auf molekularer Ebene nicht kleiner als ein Molekül werden kann, wird dies auch von *Moerner* als die ultimative Empfindlichkeitsstufe bezeichnet. Die Konzentration von einem Molekül entspricht dabei $1,66 \cdot 10^{-24}$ mol (1,66 yoctomol), was er mit einem Augenzwinkern als ein Guacamole definiert hat und so auch in der Literatur zitiert wird.³⁰ Mittlerweile vergrößert sich der Bereich der Anwendungsgebiete immer weiter und ist aus der modernen Forschung in der Chemie, Physik, Biologie und Medizin nicht mehr wegzudenken.

Die Synthese von Catenanen und Rotaxanen gelang dagegen schon in den 1960er Jahren,^{31,32} aber nur mit sehr geringen Ausbeuten. Erst durch die Entwicklung von Templat-Synthesen konnte die Darstellung von mechanisch verbundenen Molekülen entscheidend verbessert werden. Trotz vieler Erfolge auf diesem Gebiet, wie zum Beispiel die Synthese molekularer Pendelbusse (Shuttle),³³⁻³⁵ gibt es auch hier noch viel zu erforschen und die Untersuchungen und Entwicklungen sind noch lange nicht abgeschlossen.

3.2 Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie

Bei konventionellen spektroskopischen Untersuchungen werden viele Moleküle gleichzeitig untersucht. Die Daten, die damit erhalten werden repräsentieren all diese Moleküle, unabhängig von ihrer Position, Orientierung, ihren elektronischen- oder Schwingungszustand. Die Ergebnisse sind über das ganze Ensemble gemittelt und Eigenschaften einzelner Moleküle können nicht ermittelt werden, beziehungsweise überlagern sogar solche mit geringerer Intensität. Zum Beispiel scheint die Fluoreszenz von bestrahlten Fluoreszenzfarbstoffen zunächst gleichbleibend, aber betrachtet über einen größeren Zeitraum läßt sie nach (Abbildung 5). Dieses Ausbleichen wird auch als *Bleaching* bezeichnet.

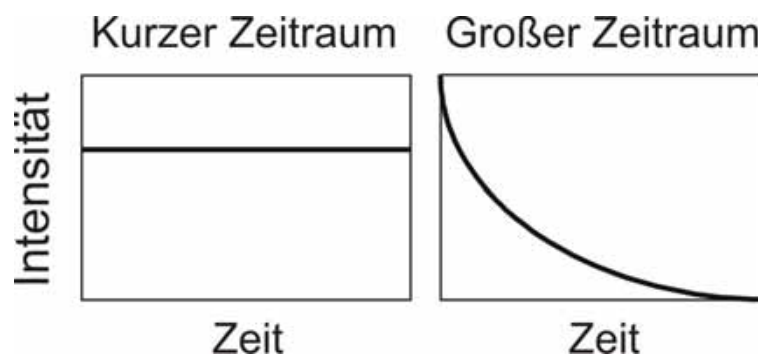


Abbildung 5: Intensitätsbeobachtung eines Fluoreszenzfarbstoffes.

Bei dieser Beobachtung läßt sich nicht unterscheiden, ob das ganze Ensemble gleichzeitig ausbleicht, oder ob einige Moleküle nach und nach aufhören zu fluoreszieren. Tatsächlich fluoreszieren nicht alle Moleküle gleich. So kann mit der Einzelmolekül-Spektroskopie beobachtet werden, daß die Fluoreszenz bei einzelnen Molekülen ein- und ausgeschaltet wird (*Blinking*). Erst nach einiger Zeit fluoresziert das Molekül überhaupt nicht mehr (Abbildung 6), was über die Summe aller Moleküle nach einer langsamen Abnahme der Fluoreszenz aussieht.

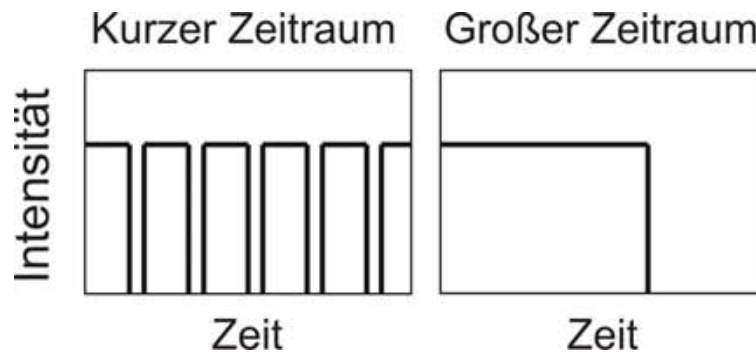


Abbildung 6: Intensitätsbeobachtung eines Fluoreszenzmoleküls.

Durch die Einzelmolekül-Spektroskopie können also gezielt die Eigenschaften einzelner Moleküle beobachtet und untersucht werden. Insbesondere Elektronenübergänge, Elektronentransfer zwischen Molekülen sowie strukturelle Fluktuationen und Relaxationen werden erforscht. Die Kinetik dieser Prozesse sowie das Verhalten spektraler Banden erlaubt Rückschlüsse auf weitere strukturelle Veränderungen in den Molekülen. Dadurch ist es möglich, neue Erkenntnisse zu gewinnen und neue Theorien aufzustellen, die ohne das Wissen über die Vorgänge im einzelnen Molekül nicht möglich wären.

3.2.1 Fluoreszenz und Phosphoreszenz organischer Verbindungen

Der Begriff der Fluoreszenz stammt von dem Mineral Fluorit. Dieses Mineral, welches auch als Flußspat bezeichnet wird, besitzt die Eigenschaft, unter ultraviolettem Licht zu leuchten. Die Fluoreszenz beschreibt die spontane Emission von Licht beim Übergang eines elektronisch angeregten Systems in einen Zustand niedrigerer Energie. Die physikalischen Prozesse bei der Fluoreszenz lassen sich dabei sehr gut mit einem *Jablonski-Diagramm* veranschaulichen (Abbildung 7). Im thermischen Gleichgewicht liegen die meisten Moleküle im schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand vor. Dies ist in der Regel der Singulettzustand S_0 . Durch Absorption eines Lichtquants einer bestimmten Wellenlänge kann nun ein Elektron des Moleküls von seinem elektronischen Grundzustand in einen energetisch höheren Singulettzustand gebracht werden. Je nachdem wieviel Energie durch das Photon aufgenommen wurde, wird damit der S_1 - oder beispielweise der S_2 -Zustand erreicht. Beim erlaubten Rückfall des Elektrons in den Singulettgrundzustand wird die vorher aufgenommene Energie wieder in Form eines Photons frei. Dies wird als *Fluoreszenz* bezeichnet.

Tatsächlich sind die Vorgänge bei der Fluoreszenz komplizierter und gehen mit Konkurrenzprozessen einher. So besitzt jeder elektronischer Zustand mehrere

3. Allgemeiner theoretischer Teil

Schwingungszustände. Diese Schwingungszustände entsprechen den Normalschwingungen des Moleküls mit den zugehörigen Schwingungsquantenzahlen.³⁶

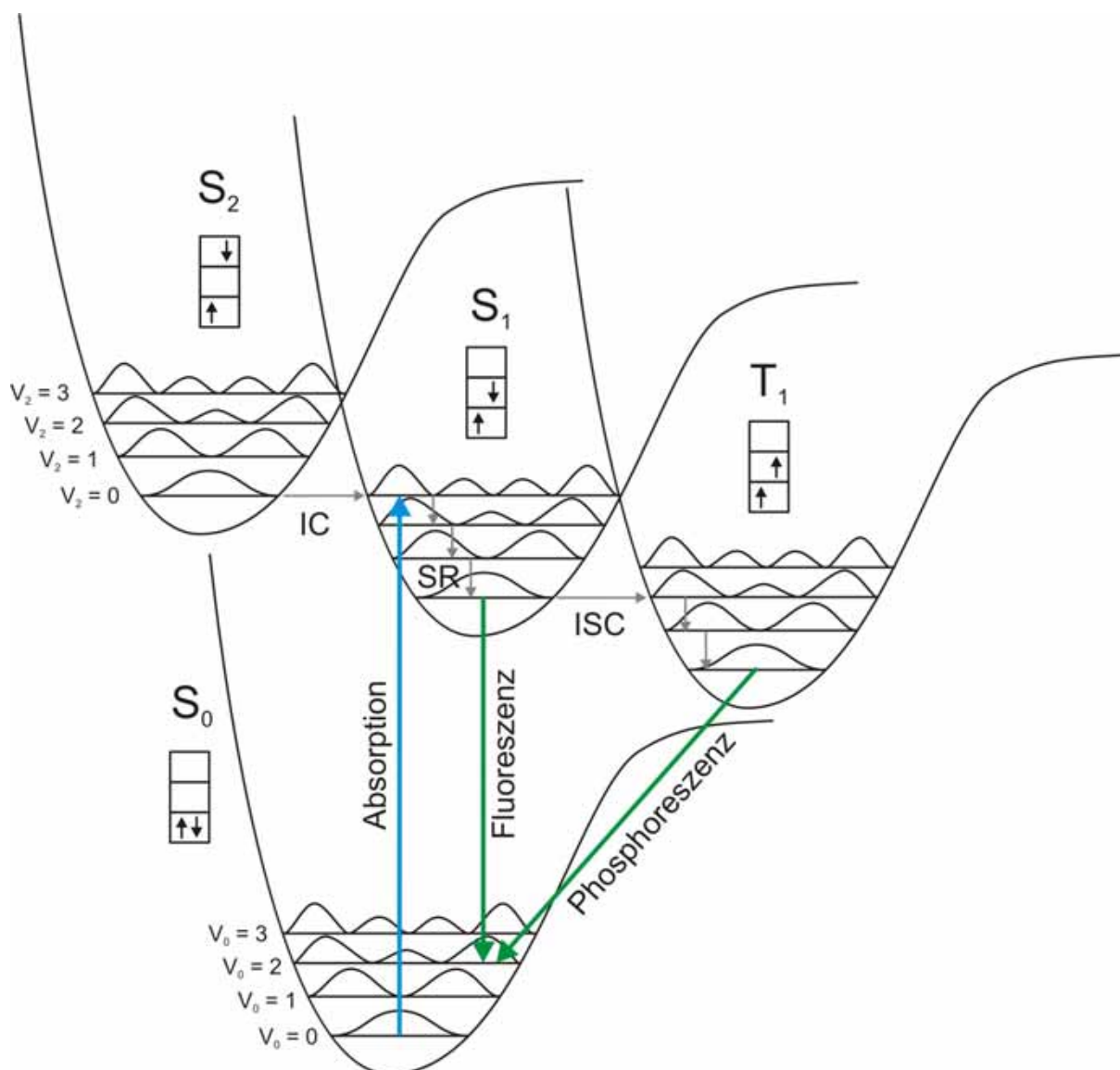


Abbildung 7: Jablonski-Diagramm mit den Potentialkurven der S_0 -, S_1 -, S_2 - und T_1 -Zustände und den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Schwingungsniveaus (Quadrate der zugehörigen Zustandsfunktionen des harmonischen Oszillators). IC = Innere Konversion (Internal Conversion), SR = Schwingungsrelaxation, ISC = Intersystem-Crossing.

Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist für den Schwingungszustand $v_0 = 0$ im Singulettgrundzustand S_0 am größten und folgt einer Verteilung nach Boltzmann. Die elektronischen Übergänge gehen daher im Allgemeinen von diesem Niveau aus.

Mit durchschnittlichen Zeiten von 10^{-15} s findet der Übergang in einem höheren Singulettzustand vertikal statt. Denn nach der *Born-Oppenheimer-Näherung* ändern die Atomkerne während dieser kurzen Zeit kaum ihre Position. Sie bräuchten für die

Kernbewegung³⁷ etwa 10^{-12} s. Im Jablonski-Diagramm repräsentiert die Horizontale die Kernkoordinaten. Aus diesem Grund bezeichnet man den elektronischen Übergang, bei dem zunächst das Kerngerüst unverändert bleibt, als einen *vertikalen Übergang*. Dabei ist der wahrscheinlichste Übergang nach dem *Franck-Condon-Prinzip* derjenige, dessen Wellenfunktion die größte Überlappung mit der Wellenfunktion des Grundzustands besitzt. Dies hängt von der relativen Verschiebung der betreffenden Potentialkurven für den Grund- und angeregten Zustand ab. Da aber auch in anderen Schwingungszuständen signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeiten anzutreffen sind, finden diese Übergänge ebenfalls, allerdings mit geringerer Wahrscheinlichkeit und damit Intensität, statt.

Vereinfacht ausgedrückt, entspricht die Anregung in der Regel einem HOMO-LUMO Übergang und für viele Moleküle ist dies eine Überführung eines Elektrons aus einem bindenden Orbital in ein anti-bindendes Orbital.

Der anschließend elektronisch angeregte Zustand ist metastabil und das Molekül kann über verschiedene Prozesse wieder in den Grundzustand gelangen.

Mit der *Inneren Konversion* beziehungsweise *Inneren Umwandlung* ist ein Übergang zwischen zwei unterschiedlichen elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität gemeint.³⁸ Da die Schwingungszustände die gleiche Energie besitzen, wird keine Energie frei, weshalb diese isoenergetische Konversion ein strahlungsloser Prozeß ist.

Ein anderer strahlungsloser Prozeß ist die *Schwingungsrelaxation*. Als Konkurrenz-Reaktion zur Inneren Konversion dauert diese ebenfalls etwa 10^{-12} s. Dabei wird Energie durch Kontakt an benachbarte Moleküle abgegeben. Dies sind meist Lösungsmittelmoleküle, die dadurch an Translations-, Rotations- und Vibrationsenergie gewinnen. Hierdurch erreicht das Molekül den Schwingungsgrundzustand im angeregten elektronischen Zustand. Vorher sind der Übergang zum Triplettzustand, oder die Emission eines Photons und damit das Erreichen des elektronischen Grundzustandes unwahrscheinlich (*Kasha-Regel*).

Erst im Schwingungsgrundzustand ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang zu einer anderen Multiplizität größer. Dieser Wechsel zum Beispiel vom Singulettzustand S_1 zum Triplettzustand T_1 mit Schwingungszuständen gleicher Energie bezeichnet man als *Intersystem-Crossing* und läuft in Konkurrenz zur Fluoreszenz.

Durch Schwingungsrelaxation wird auch bei den höheren Schwingungszuständen des Triplettzustands Energie abgegeben, bis der Triplettgrundzustand erreicht ist. Die Rückkehr von dort in den elektronischen Grundzustand S_0 ist allerdings spinverboten.³⁹ Aber durch Spin-Bahn-Kopplung, die auch das Intersystem-Crossing ermöglicht hat, ist dies dennoch schwach erlaubt. Deshalb ist die Desaktivierung auf diesem Weg sehr langsam und dauert zwischen

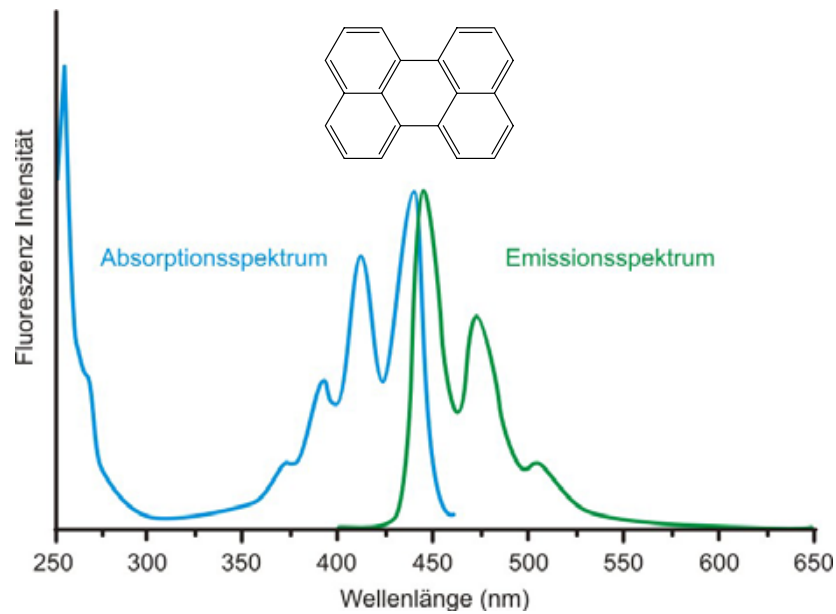
10^{-4} und 10 s. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form eines Photons abgegeben und bestimmt dessen Frequenz und Wellenlänge. Dies wird als *Phosphoreszenz* bezeichnet.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Singulett-Triplett Übergang kann durch Steigerung der Spin-Bahn-Wechselwirkung vergrößert werden. So ist die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie proportional zur vierten Potenz der Ordnungszahl des Atoms.³⁶ Bei reinen Kohlenwasserstoffen ist dieser Effekt für Wasserstoff = 1 und Kohlenstoff = 6 sehr klein. Durch Substitution dieser Atome durch Atome mit höherer Ordnungszahl wächst dagegen die Übergangswahrscheinlichkeit an. Dabei wird vom *inneren Schweratomeffekt* gesprochen. Der *äußere Schweratomeffekt* bezeichnet dagegen diesen Effekt bei Atomen mit höherer Ordnungszahl in Lösungsmittelmolekülen.

Im Gegensatz zur Phosphoreszenz wird bei der Fluoreszenz ein Photon von einem angeregten Singulettzustand emittiert und damit ein energetisch tiefer liegender anderer Singulettzustand durch einen vertikalen Übergang erreicht. Dies ist in der Regel der Grundzustand. Auch hier bestimmt die freiwerdende Energie die Frequenz und Wellenlänge des Photons. Da dieser Vorgang nicht spinverboten ist, läuft er mit 10^{-10} bis 10^{-7} s im Vergleich zu Phosphoreszenz deutlich schneller ab. Dies ist auch der Grund, warum das Leuchten von fluoreszierenden Objekten nur unter direkter Bestrahlung zu beobachten ist, während phosphoreszierende Objekte auch noch nach einige Zeit im Dunkeln leuchten.

Da durch strahlungslose Desaktivierung die absorbierte Energie schon teilweise abgegeben wird, besitzen die emittierten Photonen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz normalerweise eine geringere Energie. Ihre Wellenlänge ist daher bathochrom, also zu längeren Wellenlängen hin verschoben.

Das Fluoreszenzemissionsspektrum sieht dabei häufig wie das Spiegelbild des Absorptionsspektrums aus (*Stokes-Regel*, Abbildung 8). Dies liegt darin begründet, daß sich der elektronisch angeregte Zustand nur wenig vom Grundzustand unterscheidet.^{40,41} Das bedeutet, daß ein höherenergetischer Absorptionsvorgang im Absorptionsspektrum zu einem niederenergetischen Emissionsübergang im Emissionsspektrum führt. Hierbei bezeichnet man den Abstand zwischen dem Absorptionsband-Maximum und dem Maximum des Emissionsbands als *Stokes-Verschiebung*.⁴² Die sehr selten vorkommende *Anti-Stokes-Verschiebung* kann auftreten, wenn von einem schon angeregten S_0 -Schwingungszustand durch Absorption in den S_1 -Zustand angeregt wird. Die anschließende Fluoreszenz kann dann eine kürzere Wellenlänge besitzen.

Abbildung 8: Absorptions- und Emissionsspektrum von Perylen.⁴³

3.2.2 Quantenausbeute

Verschiedene fluoreszierende Stoffe unterscheiden sich nicht nur in der Position von Absorptions- und Emissionsbanden. Auch die Stärke von photophysikalischen Eigenschaften ist unterschiedlich. So ist die *Quantenausbeute* ein Indikator für die Effizienz eines Ereignisses n . Sie gibt die Anzahl der definierten Prozesse n pro absorbiertes Photon an.⁴⁴

Es gilt:

$$\Phi_n = \frac{\text{Anzahl der Prozesse } n}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}}$$

Da bei strahlungslosen Prozessen Energie für die Fluoreszenz verloren geht, ist die *Fluoreszenzquantenausbeute* Φ_f gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Emission k_f zu der Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Emission k_f und der strahlungslosen Übergänge zum Grundzustand k_{sl} .

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{sl}}$$

Der reziproke Wert von k_f wird als *Fluoreszenzlebensdauer* bezeichnet.

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_{fl}}$$

Die *Fluoreszenzabklingzeit* ist dagegen das Reziproke der Summe der Geschwindigkeitskonstanten k_{fl} und k_{sl}

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{fl} + k_{sl}}$$

Dabei kann die Größe τ_0 direkt experimentell bestimmt werden, während die Größe τ_{fl} aus der Quantenausbeute und der Abklingzeit berechnet werden muß.³⁶

$$\tau_{fl} = \frac{1}{k_{fl}} = \frac{1}{(k_{fl} + k_{sl})\Phi_{fl}} = \frac{\tau_0}{\Phi_{fl}}$$

3.2.3 Fluoreszenzlöschung

Ähnlich wie bei der Schwingungsrelaxation können elektronisch angeregte Systeme durch Energieübertragung auf andere Moleküle in den Grundzustand gelangen. Diese strahlungslose Desaktivierung der ursprünglich angeregten Moleküle ist natürlich abhängig von der Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes und daher in festen Phasen besonders groß. Dabei wird die Energieabgabe an die gleiche Art von Molekülen als *Eigenlöschung* bezeichnet, während andere Moleküle zur *Fremdlöschung* führen. Neben der Konzentration anderer Moleküle ist *Quenching* auch von der Antreffwahrscheinlichkeit der angeregten Moleküle abhängig. So ist auf Grund der langen Lebensdauer des Triplettzustandes die Phosphoreszenz sehr anfällig gegenüber in Lösungsmitteln gelöstem Sauerstoff. Als Stoßpartner für die angeregten Moleküle kann der Sauerstoff die Energie aufnehmen und dann selbst durch strahlungslose Prozesse in den Grundzustand zurückfallen. Bei einem Kollisions-Energie-Transfer nach dem *Dexter-Mechanismus* wird formal das angeregte Elektron mit einem Elektron eines anderen Moleküls getauscht. Auch ist die Energieübertragung ohne direkten Stoß mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich, was als *Förster-Energietransfer* bezeichnet wird.

3.2.4 Excimere und Exciplexe

Bei einem Stoß eines angeregten Moleküls mit einem nicht-angeregten Molekül ist neben der direkten Energieabgabe auch die Bildung eines Komplexes möglich. So führt die Anregung häufig zu einer hoch polarisierten Spezies, die dann über induzierte Dipol-Wechselwirkungen und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sich mit einem weiteren Molekül verbindet. Bei Molekülen der gleichen Art entsteht ein *Excimer* (Excited Dimer). Unterschiedliche Moleküle führen dagegen zum *Exciplex* (Excited Complex).

Da die Excimere und Exciplexe durch die Komplexbildung energetisch unterhalb des angeregten einfachen Moleküls liegen, ist das Fluoreszenzspektrum dieser Komplexe energieärmer und damit bathochrom verschoben.

So zeigt Pyren bei Konzentrationen von 10^{-4} mol/l eine strukturierte starke Emissionsbande zwischen 370 und 400 nm. Bei Konzentrationen zwischen 10^{-4} mol/l und 10^{-2} mol/l wird eine weitere breite Bande für das Excimer bei etwa 480 nm sichtbar (Abbildung 9). Diese bleibt bei noch höheren Konzentrationen als einzige übrig.⁴⁵

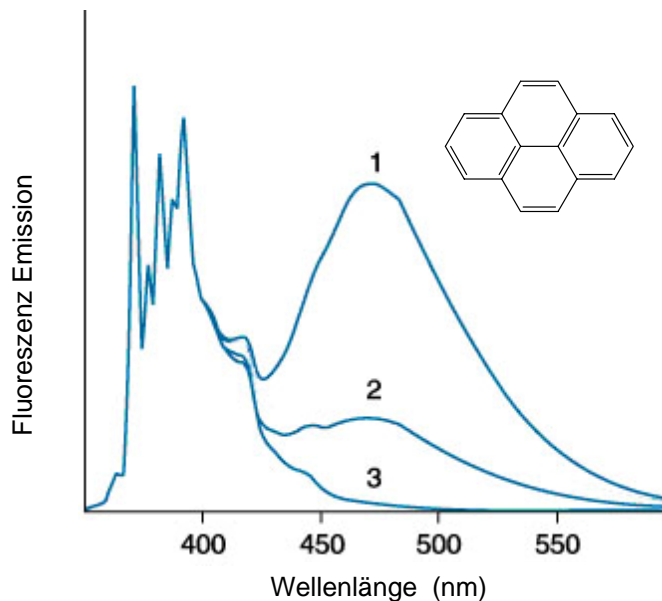


Abbildung 9: Excimer-Fluoreszenzspektren von Pyren in Ethanol. 1) 2 mM; 2) 0.5 mM; 3) 2 µM.⁴⁶

3.2.5 Linienbreiten

Experimentell ermittelte Spektren bestehen nie aus scharfen Linien, wie man sie aus einfachen theoretischen Betrachtungen erwarten würde.

Sie entstehen aus gemittelten Signalen von vielen verschiedenen Molekülen und besitzen immer eine gewisse Bandbreite. Dabei unterscheidet man zwischen *inhomogener* und *homogener Verbreiterung*.

Von *inhomogener Verbreiterung* wird gesprochen, wenn die Umgebung der Moleküle unterschiedlich ist. So ist ein Kristall nie wirklich perfekt gebaut und benachbarte Moleküle in flüssigen Phasen ändern ständig ihre Position und Orientierung. Dies hat Einfluß auf die detektierbare Strahlung und wird als *Umgebungsverbreiterung* bezeichnet.

Daneben gibt es noch die *Doppler-Verbreiterung*, die besonders in der Gas- und flüssigen Phase ausgeprägt ist. Hierbei ändert sich die Frequenz elektromagnetischer Strahlung in Abhängigkeit davon, ob sich das emittierende Objekt auf den Betrachter zu- oder wegbewegt. In der Astronomie wird dies als *Blue-* beziehungsweise *Redshift* bezeichnet.

Ein mit der Frequenz ν emittierendes Objekt, welches sich mit der Geschwindigkeit v vom Beobachter entfernt, besitzt für diesen die Frequenz ν' . Mit c als Lichtgeschwindigkeit gilt:⁴⁷

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{v}{c}}$$

Bewegt sich dagegen das strahlende Objekt auf den Betrachter zu, ändert sich die obige Gleichung zu:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 - \frac{v}{c}}$$

Da sich die Moleküle mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen und diese durch die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung beschrieben wird, entspricht auch das zu detektierende Signal einer glockenförmigen Gaußverteilung (Abbildung 10).

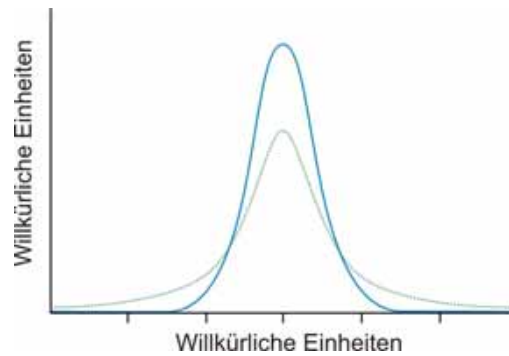


Abbildung 10: Gauß-Kurve und Lorentz-Kurve (gepunktet).

Zu der *homogenen Linienverbreiterung* zählt die *Lebensdauererbreiterung*. So ist es aus quantenmechanischen Gründen nicht möglich, die genaue Energie eines Systems zu bestimmen, dessen Wellenfunktion sich zeitlich ändert. Wenn auch nur indirekt ein Zusammenhang mit der *Heisenbergsche-Unschärferelation* existiert, so ist dennoch eine Ähnlichkeit zu erkennen.⁴⁷ Mit δE für die Energieunschärfe und τ für die mittlere Lebensdauer gilt:

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

Daraus folgt, daß keine diskreten Linien spektroskopisch erhalten werden können. Statt dessen führt die Lebensdauererbreiterung zu einer *Lorentzverteilung* (Abbildung 10).

Bei der *Druckverbreiterung* in der Gasphase und in Lösung wird kinetische Energie zwischen Molekülen ausgetauscht. In der festen Phase gibt es dagegen Schwingungen, die ähnlich wie Schallwellen behandelt werden. Auf Grund ihres Teilchencharakters werden sie als *Phononen* bezeichnet, so daß von *Phononenverbreiterung* gesprochen wird. Beides führt zu einer Verbreiterung der Signale.³⁶

3.2.6 Einzelmolekül-Spektroskopie: Grundlagen

Die optische Mikroskopie mit einem herkömmlichen Lichtmikroskop besitzt eine eingeschränkte Auflösung. Darunter versteht man die Fähigkeit, zwei nebeneinander liegende Punkte noch gerade als getrennt wahrnehmen zu können. Der minimale laterale Abstand d dieser Punkte ist nach dem *Rayleigh-Kriterium*:

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha}$$

Dabei entspricht λ der Wellenlänge des benutzten Lichtes, n ist der Brechungsindex und α ist der halbe Öffnungswinkel der Linse. Das Produkt $n \cdot \sin \alpha$ wird auch als *Numerische Apertur* bezeichnet und gilt als eines der wichtigsten Kriterien für Objektive, da die Wellenlänge in der Regel nicht geändert wird. Bei einer Wellenlänge von 550 nm und einem Brechungsindex von 1 beträgt die Auflösungsgrenze 336 nm. Für höhere Auflösungen kann die *Numerische Apertur* vergrößert werden, aber dies ist auch mit Immersionsöl, welches einen höheren Brechungsindex als Luft hat, nicht unbegrenzt möglich. Die Verkleinerung der Wellenlänge ist ebenfalls möglich, aber unter 380 nm wird das für den Menschen sichtbare Spektrum verlassen. Um atomare Strukturen mit Atomradien von etwa 0,1 nm (1 \AA , 10^{-10} m) erkennen zu können, reicht dies aber nicht aus. Methoden wie die Elektronenmikroskopie erlauben zwar sehr kleine Wellenlängen, aber keine direkte Beobachtung.

Die Einzelmolekül-Spektroskopie nutzt andere Möglichkeiten, um das Beugungslimit zu umgehen. Bei der Fluoreszenz-Mikroskopie werden zum Beispiel entsprechende Fluoreszenzmoleküle angeregt und das von ihnen emittierte Licht detektiert. So kann sichergestellt werden, daß die dadurch erhaltenen Informationen nur von diesen Molekülen stammen und das trotz der Tatsache, daß die Moleküle um ein vielfaches kleiner als die benutzten Wellenlängen sind. Um ein einziges Molekül für die Untersuchung zu isolieren, muß dafür gesorgt werden, daß nur dieses Molekül in Resonanz zum Laser steht und daß das Signal-zu-Rausch-Verhältnis es klar hervortreten läßt.

Die Isolierung läßt sich zum einen durch eine starke Verdünnung der Probe erreichen und zum anderen durch Fokussierung des Lasers auf einen sehr kleinen Meßbereich. Bei Raumtemperatur kann man als Beispielwerte eine Konzentration von 10^{-10} mol/L bei einem Probenbereich von $10 \text{ }\mu\text{m}^3$ annehmen.¹⁶

Für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis sollte der Absorptionsquerschnitt des Fluoreszenzmoleküls, also der Wirkungsquerschnitt für die Absorption von Strahlung beim Durchgang durch Materie, möglichst groß sein. Je größer der Absorptionsquerschnitt ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, das Molekül durch einzelne Photonen anzuregen. Die somit absorbierten Lichtteilchen des Anregungslichts führen damit auch nicht mehr zur Steigerung der Hintergrundstrahlung. Es muß aber auch aufgepaßt werden, daß es nicht zur optischen Sättigung kommt. Normalerweise erhöht eine Verstärkung der Leistung des

Anregungslasers die Anzahl an emittierten Photonen pro Sekunde. Sobald aber die Fluoreszenzmoleküle nicht mehr schnell genug in den Grundzustand zurückfallen können, um alle Laserphotonen zu absorbieren, steigt dadurch wieder die Hintergrundstrahlung. Des Weiteren sollte der Triplettzustand nur selten besetzt werden, damit eine möglichst intensive Fluoreszenz möglich ist. Durch das Intersystem-Crossing tritt dabei nicht nur die unerwünschte Phosphoreszenz auf, sondern während der langen Lebensdauer des Triplettzustandes können ebenfalls keine weiteren Photonen absorbiert werden. Dies wird im Allgemeinen durch inflexible aromatische Fluoreszenzfarbstoffe⁴⁸ gewährleistet, die weniger Möglichkeiten zur fluoreszenzlosen Desaktivierung bieten.

Die schon erwähnte Hintergrundstrahlung kann mehrere Gründe haben. Zum Beispiel besitzt der apparative Aufbau oft sehr schwach fluoreszierende Bestandteile, deren Emissionen mit optischen Filtern entfernt werden müssen. Daneben existiert die elastische *Rayleigh-Streuung* des Laserlichts und die *Raman-Streuung* an Unreinheiten. Da die Rayleigh- und Raman-Streuung auch an der Matrix oder am Lösungsmittel auftreten können, ist auch hier ein kleines Probenvolumen von Vorteil.

Nach der Wahl des Fluoreszenzfarbstoffes und eines guten präparativen Aufbaus, um ein möglichst intensives Signal zu erhalten, muß dieses auch detektiert werden. Zwar ist das menschliche Auge, wenn es sich an die Dunkelheit adaptiert hat, in der Lage, einzelne Photonen zu registrieren, aber um quantitative und objektive Daten zu erhalten, sind andere Detektoren nötig. Als Detektoren für die Einzelmolekül-Spektroskopie werden hauptsächlich zwei Arten eingesetzt: Avalanche-Photodioden (APD, Photomultiplier) und Charge-Coupled-Devices (CCD). Avalanche-Photodioden haben den Vorteil, einzelne Photonen mit einer hohen Zeitauflösung unabhängig von ihrer Frequenz zu detektieren. Dabei sorgt ein Photon für den sogenannten Lawineneffekt. In einer Kettenreaktion wird dadurch ein meßbarer Spannungsimpuls erzeugt. Allerdings existiert direkt nach der Detektion eine gewisse Zeitspanne (Dead Time), in der keine weiteren Photonen gemessen werden können. Die Verringerung dieser Zeitspanne ist mit bestimmten Photodioden möglich, geht aber in der Regel mit einer kleineren Quanteneffizienz bei der Detektion einher.

CCD-Detektoren, wie sie auch in digitalen Kameras Verwendung finden, werden häufig für orts aufgelöste Messungen benutzt. Dafür besitzen sie eine nicht so hohe Zeitauflösung wie einige Avalanche-Photodioden. Beiden Systemen ist aber gleich, daß es auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit oft zu Fehldetektionen kommt (Dark Counts). Um die Anzahl der Fehldetektionen möglichst gering zu halten, was sich als Rauschen bemerkbar macht, werden die Detektoren häufig mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

3.2.7 Weitfeldmikroskopie

Bei herkömmlichen Mikroskopen wird das Objekt durch zwei Linsen auf eine Zwischenbildebene projiziert (Abbildung 11). Zunächst wird aber das Objekt, welches sich im Fokus f_1 des Mikroskopobjektivs befindet, im Unendlichen abgebildet (Infinity-Bereich).⁴⁹ Die zweite Linse mit dem Fokus f_2 , auch als Tubuslinse bezeichnet, erzeugt daraus ein reales Zwischenbild. Der Vergrößerungsfaktor ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Foki der Linsen.

Für die Spektroskopie hat diese Anordnung den Vorteil, daß sich ein scharfes Bild ergibt, wenn sich der Detektor im Brennpunkt der Tubuslinse befindet und das Objekt im Fokus des Mikroskopobjektivs. Der Abstand zwischen den beiden Linsen ist dafür irrelevant, da dort die Lichtstrahlen parallel verlaufen. Dieser Bereich kann daher gut für optische Filter benutzt werden. Gleichzeitig können die dort verwendeten Instrumente, die Tubuslinse und der Detektor unverändert gelassen werden, wenn die Probe gewechselt wird. Das Scharfstellen erfolgt einfach nur durch eine Positionsänderung des Mikroskopobjektivs.

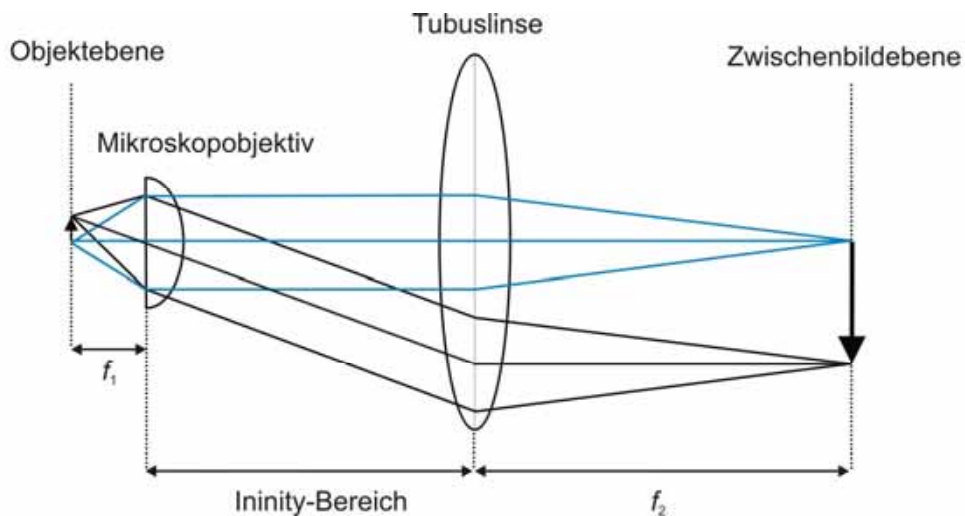


Abbildung 11: Allgemeiner Aufbau eines herkömmlichen Lichtmikroskops.⁵⁰

Bei der Fluoreszenzmikroskopie mit Weitfeldbeleuchtung wird dieser generelle Aufbau beibehalten. Ein Laser oder eine Bogenlampe erzeugt dabei das Licht, welches quer zur optischen Achse des Betrachtungsstrahlengangs eingestrahlt wird (Abbildung 12). Mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels wird das Licht zur Probe gelenkt und beleuchtet eine mehrere Quadratmikrometer große Fläche. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß das Licht nicht direkt den Detektor erreichen kann und somit starkes Hintergrundlicht vermieden wird.

Bei Verwendung eines dichroitischen also farbteilenden Spiegels kann dieser im idealen Fall sogar nur das kurzwellige Anregungslicht spiegeln und läßt das längerwellige Fluoreszenzlicht ungehindert passieren (farbteilender Spiegel).

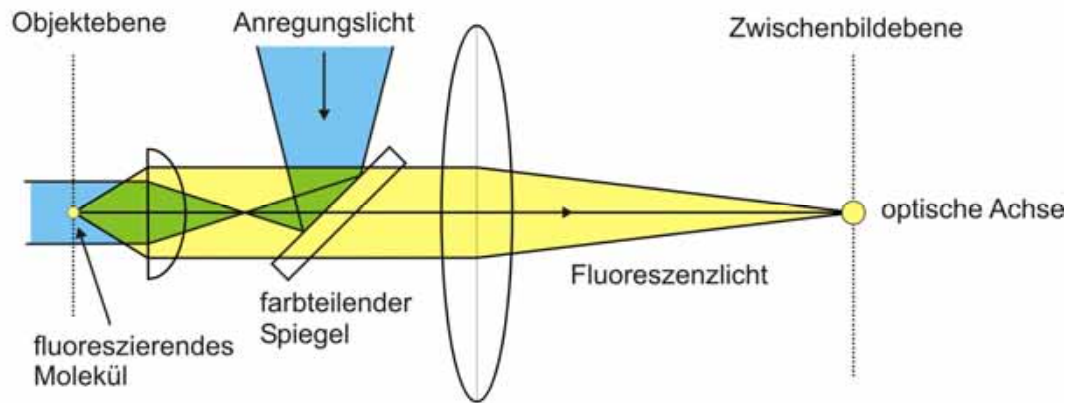


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Mikroskops mit Weitfeldbeleuchtung.⁵⁰

Mit dieser Methode können nun einzelne Fluoreszenzmoleküle, zum Beispiel durch eine CCD-Kamera, beobachtet werden. Allerdings unterliegt die Unterscheidung zweier dicht beieinander liegender Moleküle wieder den Grenzen des Beugungslimits. Dennoch sind damit faszinierende Ergebnisse möglich. So konnten *Harada et al.*⁵¹ und *Kinisita et al.*^{12,52} molekulare Motoren untersuchen. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Visualisierung und damit der photographische Beweis, daß die F_1 -ATPase ein rotierender Motor ist (Abbildung 13). Dazu wurden Fluoreszenzmoleküle am Filament der F_1 -ATPase angebracht und die Rotation mit einer Kamera aufgenommen. Experimente mit unterschiedlichen ATP-Konzentrationen belegten die erwartete Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit der F_1 -ATPase. So führt eine Konzentrationserhöhung zu einer höheren Umdrehungsgeschwindigkeit des Motors, was sehr gut auf den entsprechenden Videos⁵³ zu erkennen ist. Mit Hilfe der Einzelmolekül-Spektroskopie konnten auch einzelnen Mechanismen der Bewegung aufgeklärt werden. So weiß man nun, daß eine Rotation aus drei 120° Schritten besteht. Dabei ist jeder Schritt nochmals in eine 90° und 30° Drehung unterteilt. Die Erstere entsteht bei der Bindung von ATP und die Zweite 2 ms später bei der Abgabe von ADP.

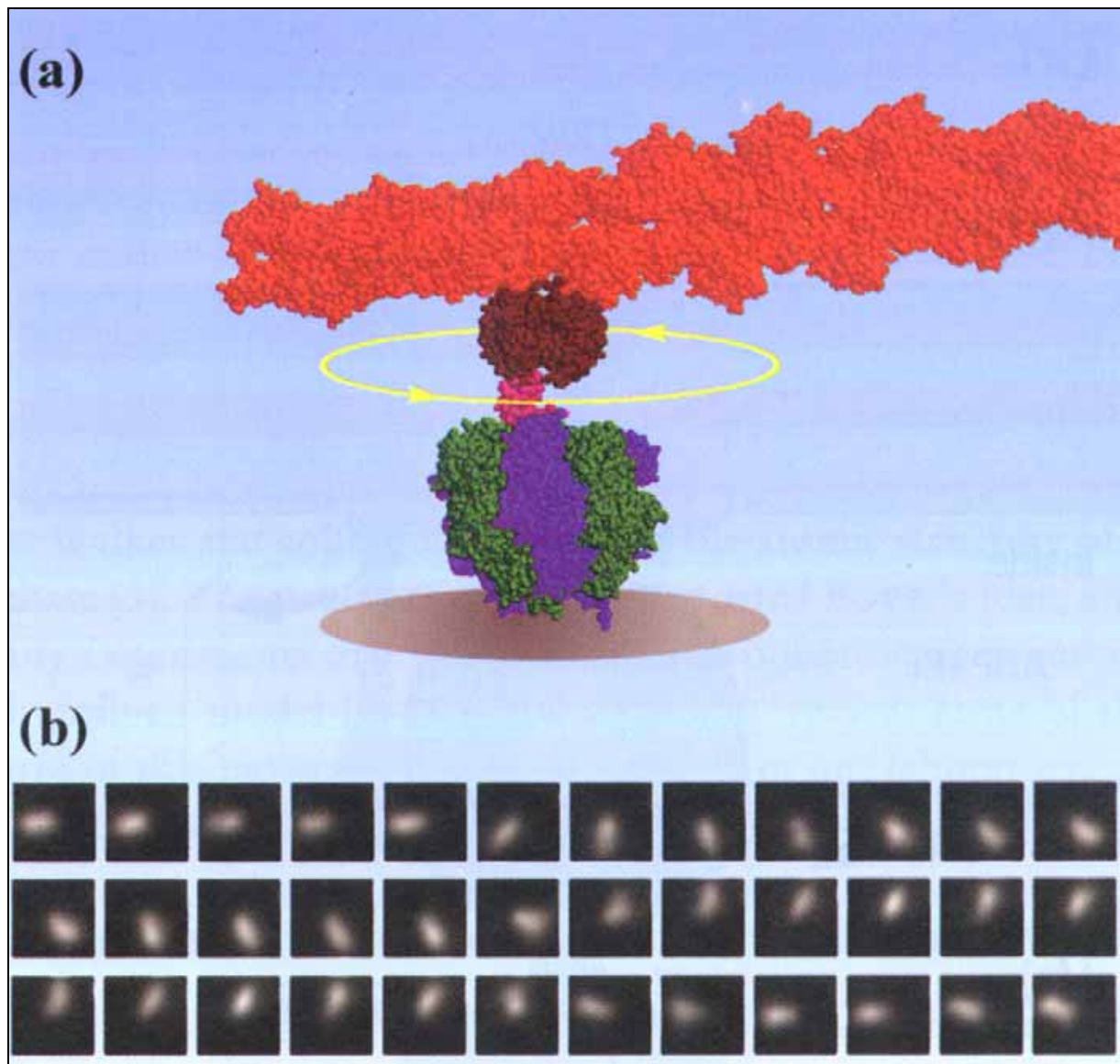


Abbildung 13: Visualisierung der F1 rotation: a) Modell der ATP-Synthase b) Photographien in Intervallen von je 26 ms.⁵²

Ein anderes schönes Beispiel zeigt Adeno-assoziierte Viren (AAV) und ihre Bewegungspfade in eine HeLa-Krebszelle (Abbildung 14). Durch Markierung mit Fluoreszenzmolekülen gelangen Bräuchle et al.⁵⁴ die Echtzeit-Video-Aufnahme der Wanderung der Viren in die Zelle. Hierbei konnte gezeigt werden, daß die Infektion wesentlich schneller abläuft als zuvor vermutet wurde.

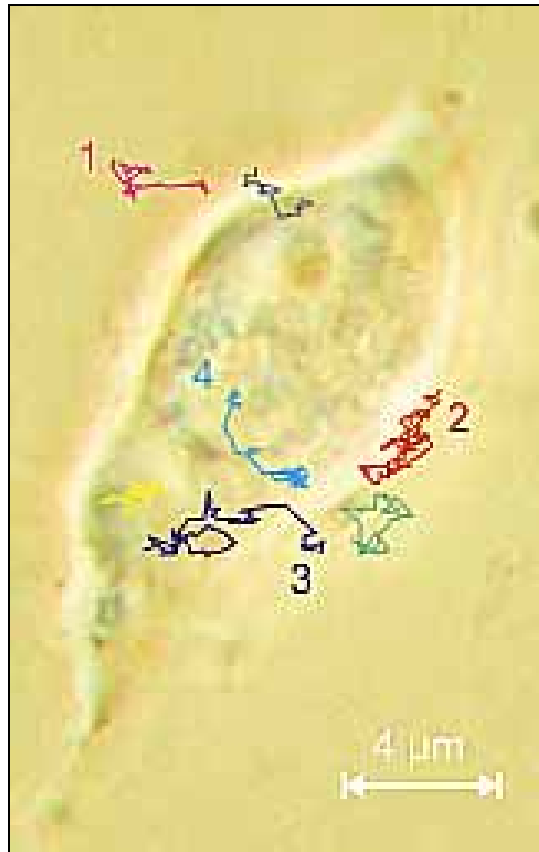


Abbildung 14: Bewegungspfade von AAV-Cy5 in eine HeLa-Zelle.⁵⁴ 1) und 2) Diffusion in Lösung; 2) Berührung der Zellmembran; 3) Penetration der Zellmembran; 3) und 4) Diffusion im Cytoplasma; 4) Diffusion im Nucleoplasma.

3.2.8 Konfokale Mikroskopie

Die Konfokale Mikroskopie gehört zu den Einzelmolekül-spektroskopischen Techniken, die eine Probe rastern. Der prinzipielle Aufbau ähnelt dem der normalen Fluoreszenz-Mikroskopie, aber nun wird paralleles Anregungslicht benutzt, welches nach der Spiegelung in die optische Achse durch das Mikroskopobjektiv auf einen Punkt fokussiert wird (Abbildung 15). Dadurch wird das Auflösungsvermögen in der Objektebene (laterale Auflösung) erhöht. Denn nur im Fokus ist die Anregungswahrscheinlichkeit für die Fluoreszenz durch die Lichtintensität besonders groß.

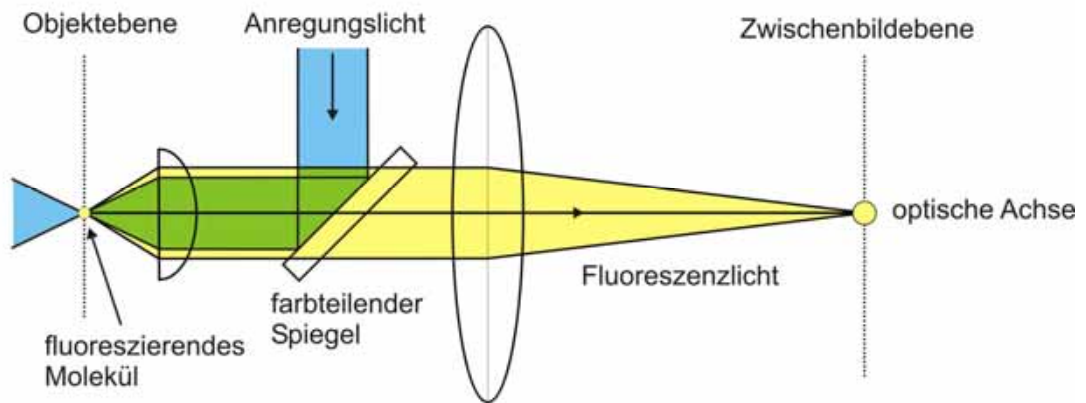


Abbildung 15: Konfokales Mikroskop mit Fokussierung des Anregungslichts auf das Zielmolekül.⁵⁰

Zusätzlich wird in der Zwischenbildebene noch eine Lochblende eingefügt (Abbildung 16). Dies gewährleistet, daß auch das axiale Auflösungsvermögen erhöht ist. Auf der optischen Achse zum Fokus versetzt liegende Moleküle werden vor oder hinter die Lochblende projiziert, weshalb nur ein sehr geringer Anteil ihres Fluoreszenzlichts die Lochblende passieren kann. Lateral versetzte Moleküle werden zwar in der Zwischenbildebene fokussiert, werden aber ebenfalls durch die Lochblende vom Detektor ferngehalten.

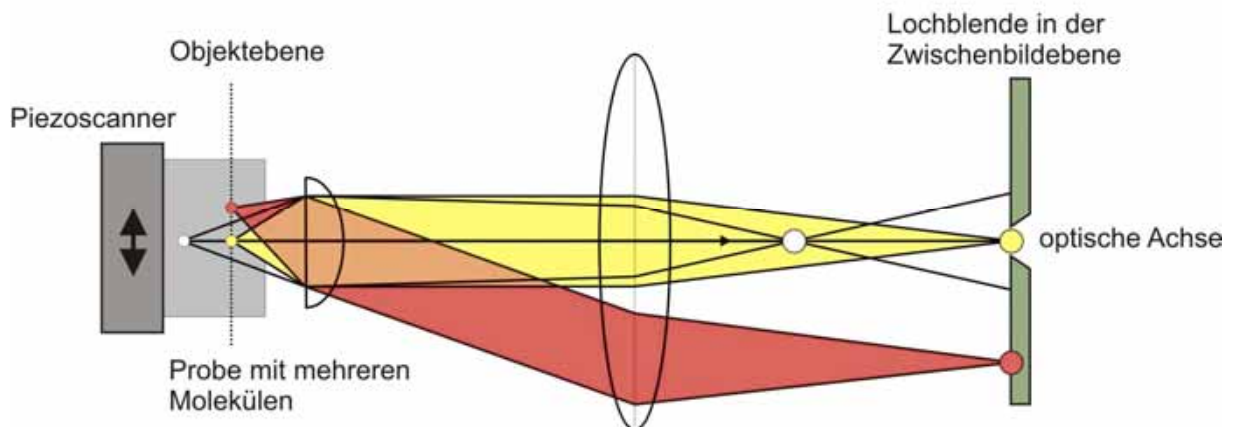


Abbildung 16: Konfokales Mikroskop mit Lochblende.⁵⁰

Durch das Verschieben des Probenstisches, zum Beispiel mit einem Piezoscanner, kann damit die Probe dreidimensional untersucht werden. Mit Hilfe eines Computers können dann die Informationen zusammengesetzt und damit räumliches Abbild erstellt werden.

3.2.9 Optische Nahfeldmikroskopie

Die Optische Nahfeldmikroskopie (Scanning Nearfield Optical Microscope, SNOM / NSOM) gehört ebenfalls zu den Methoden, bei denen das Zusammensetzen von Einzelmeßwerten ein Bild ergibt (Abbildung 17). Um das Beugungslimit zu umgehen, wird hierbei eine Lichtquelle im Abstand weniger Nanometer rasterförmig über eine Probenoberfläche geführt. Dadurch wird weit unter der optischen Wellenlänge gearbeitet und es können hohe Auflösungen erreicht werden. Die Auflösung ist dabei im Wesentlichen nur von der Geometrie der Lichtsonde gegeben. Um hier geringe Aperturdurchmesser zu erreichen, werden häufig Glasfasern benutzt und bis zum Reißen langgezogen. Die damit extrem kleinen Spitzen werden mit Metallen beschichtet und bilden so einen Lichtwellenkanal, der das mit herkömmlichen Mitteln erzeugte Licht an die Probe führt. Es gibt aber auch noch einige andere Sondentypen, so wurde auch schon das Fluoreszenzlicht eines einzigen Moleküls für die optische Nahfeldmikroskopie benutzt.⁵⁵

Während die Rastertunnelmikroskopie (STM) Abstandsinformationen der Spitze zur Oberfläche aus dem Tunnelstrom gewinnt und die Rasterkraftmikroskopie (AFM) das kurzreichweitige Potential zwischenatomarer Kräfte ausnutzt, wird bei der Optischen Nahfeldmikroskopie das exponentiell mit dem Abstand abklingende optischen Nahfeld (evanescente Moden) verwendet.⁵⁶ Mit den daraus gewonnenen Daten kann die Spitze immer dicht über die Oberfläche geführt werden.

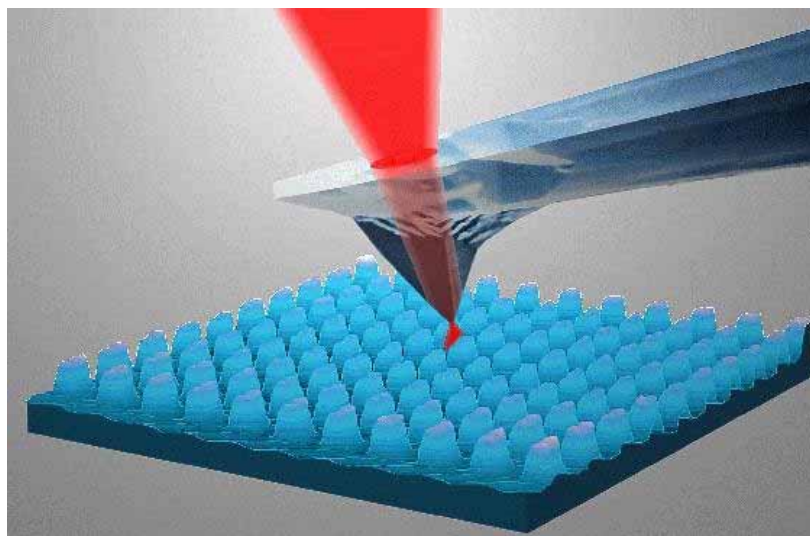


Abbildung 17: Schematische Ansicht der Optischen Nahfeldmikroskopie.⁵⁶

Auch wenn für diese Untersuchungsmethode die Sondenpräparation sehr aufwendig ist und nur Oberflächen erforscht werden können, so bietet sie auch Vorteile. So können durch die Sondenlichtquelle sehr kleine Probenvolumina benutzt werden, was die Hintergrundstrahlung stark reduziert. Außerdem werden gleichzeitig mit den Fluoreszenzinformationen durch die Sondenführung topologischen Daten gewonnen, was die Orientierung auf der Probe erleichtert und neue Erkenntnisse über Oberflächenstrukturen liefern kann.

3.2.10 Fluorescence (Förster) resonant energy transfer (FRET)

Eine vor allem in der Biologie und Biochemie häufig verwendete Fluoreszenz-Methode ist FRET. Dabei wird Energie von einem Fluoreszenzfarbstoff strahlungslos auf einen anderen Fluoreszenzfarbstoff übertragen (Abbildung 18). Für diesen, nach seinem Entdecker Theodor Förster benannten, Förster-Energie-Transfer wird zunächst ein Donor-Molekül angeregt. Wenn der Abstand zu einem Akzeptor-Molekül nicht zu groß ist, kann die Energie über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen übertragen werden. Anschließend ist es dem Akzeptor-Molekül möglich zu fluoreszieren, ohne selbst durch Licht angeregt worden zu sein. Da durch Relaxation beide Moleküle in ihrem angeregten Zustand Energie abgeben, ist die Fluoreszenz des Akzeptors deutlich bathochrom verschoben. Im Idealzustand soweit, daß sich die Fluoreszenzstrahlungen beider Moleküle deutlich voneinander unterscheiden lassen.

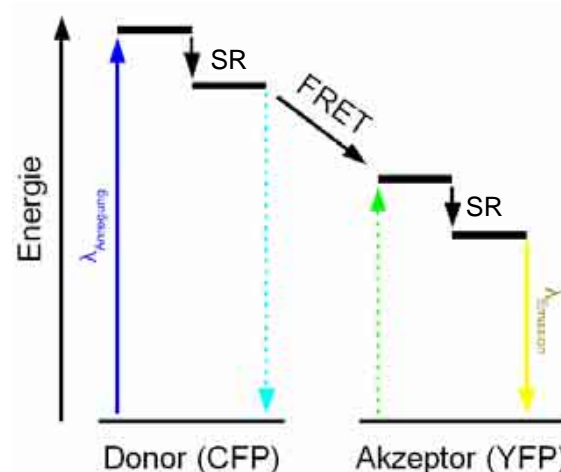


Abbildung 18: Energiediagramm des Förster Energie Transfers.⁵⁷ SR = Schwingungsrelaxation, CFP = Cyan Fluorescent Protein, YFP = Yellow Fluorescent Protein.

Da die Effizienz für den Förster-Transfer umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes ist, kann bei bekannten Systemen daraus der genaue Abstand von Donor und Akzeptor berechnet werden (Abbildung 19). Als Grundbedingung muß aber gegeben sein, daß das Emissionsspektrum des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors überlappt, da ansonsten die beiden Moleküle energetisch nicht zueinander kompatibel sind. Außerdem müssen die Schwingungsebenen parallel zueinander verlaufen, damit die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Energieübertragung stattfinden kann.

Die vielen Möglichkeiten haben FRET zu einer weitverbreiteten Technik werden lassen, die zum Beispiel häufig für Abstandsmessungen bei der Faltung von Proteinen und DNA genutzt wird.

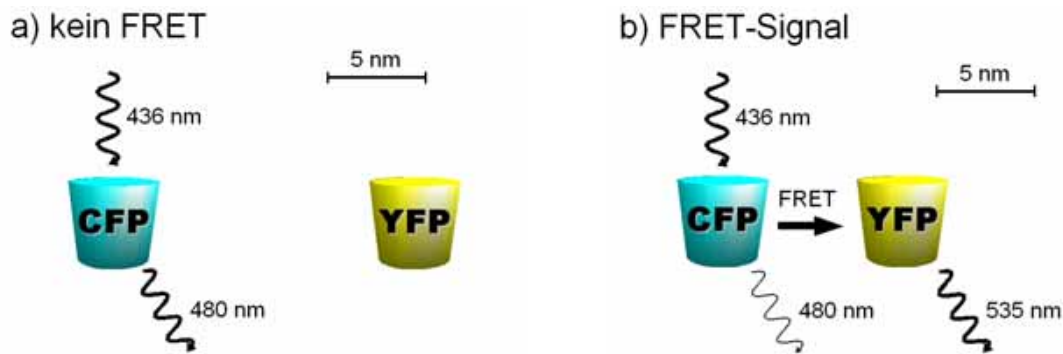


Abbildung 19: Schematischer Überblick für FRET. CFP = Cyan Fluorescent Protein, YFP = Yellow Fluorescent Protein.⁵⁷

3.2.11 Polarisationsmikroskopie

Herkömmliche Mikroskopietechniken können die Orientierung von Objekten nur hinab zu wenigen hundert Nanometern unterscheiden. Auch die Einzelmolekül-Spektroskopie hat ihre Grenzen, aber mit ihrer Hilfe, und der thematisch dazugehörigen Polarisationsmikroskopie, kann in der Tat die Orientierung eines einzelnen Moleküls festgestellt werden.

So ist die Anregung eines Fluoreszenzmoleküls abhängig vom Winkel θ des elektrischen Feldvektors \vec{E} vom eingestrahlteten Licht und dem Dipolmoment $\vec{\mu}$ des Moleküls. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist direkt proportional zu $(\vec{E} \cdot \vec{\mu})^2$. Bei einem einzigen Molekül braucht auch nur ein Übergangsdipolmoment betrachtet zu werden, so daß von Fluoreszenz-Anisotropie gesprochen werden kann. Bei der Benutzung von polarisiertem Licht läßt sich

daher eine \cos^2 -Fluoreszenzabhängigkeit der Intensität feststellen, wenn der Anregungsstrahl kontinuierlich im Verhältnis zu $\vec{\mu}$ gedreht wird (Abbildung 20).⁵⁸

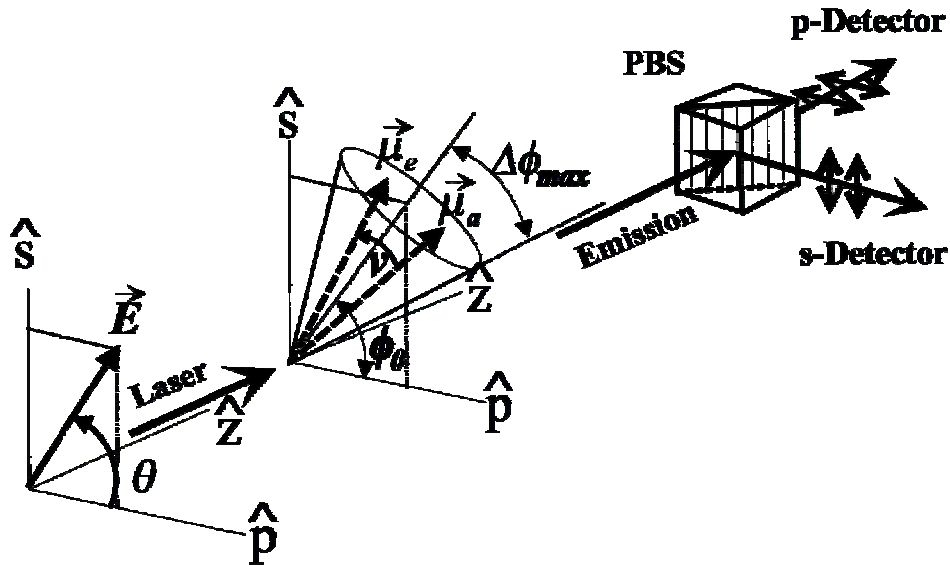


Abbildung 20: Der elektrische Feldvektor \vec{E} spannt relativ zu \hat{p} den Winkel θ auf. \hat{z} gibt die Ausbreitungsrichtung des Anregungsfeldes wieder und $\vec{\mu}_a$ und $\vec{\mu}_e$ die molekularen Dipole von Absorption und Emission. v repräsentiert die Rotationsdiffusion während des angeregten Zustandes. Das Dipolmoment ist auf einem Kegel mit dem Winkel ϕ beschränkt und einem Halbkugel-Winkel $\Delta\phi_{max}$. Die Emission wird anschließend durch einen Polarisationsstrahlteiler (PBS) in zwei Signale I_s und I_p aufgeteilt und detektiert.⁵⁸

Die Fluoreszenzemission wird anschließend durch einen Polarisationsstrahlteiler (Polarisation Beam Splitter, PBS) in zwei Signale I_s und I_p aufgeteilt. Dabei sind \hat{s} und \hat{p} orthogonal zueinander und können separat detektiert werden. Abbildung 21 zeigt einen repräsentativen $\cos^2(\theta)$ -Intensitätsverlauf bis es zum Photobleaching des Fluoreszenzfarbstoffes kommt. Visuell wird dies auch durch Abbildung 22 deutlich. Die ersten zwei Bilder zeigen zwei orthogonal zueinanderstehende Polarisationsaufnahmen von Rhodamin 6G Molekülen. Das dritte Bild entspricht der Kombination der ersten beiden Bilder.

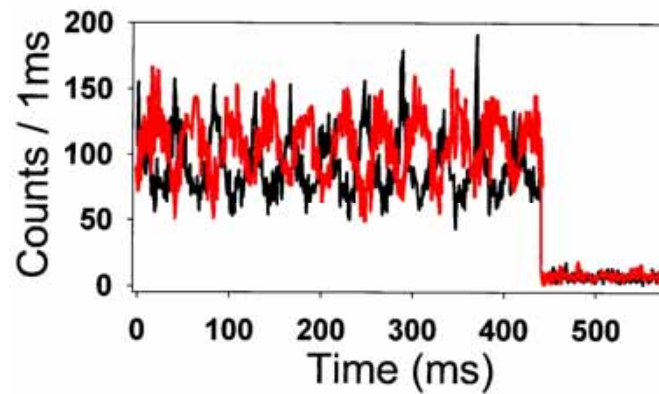


Abbildung 21: Simultan aufgenommene Intensitäten von I_S und I_P bis zum Photobleaching.⁵⁸

Die Anregung ist am größten, wenn $\vec{\mu} \parallel \vec{E}$ steht. Dabei ist die Polarisation des Emissionslichts parallel zu $\vec{\mu}(t)$ im Moment der Emission.⁵⁸ Natürlich ist es auch möglich, statt kontinuierlich die Polarisation des Lasers zu ändern, diese konstant zu halten und die Intensitäten während einer Rotation des Fluoreszenzfarbstoffes zu beobachten. Aus den detektierten Intensitäten kann dann die Orientierung eines einzelnen Moleküls genau berechnet werden.

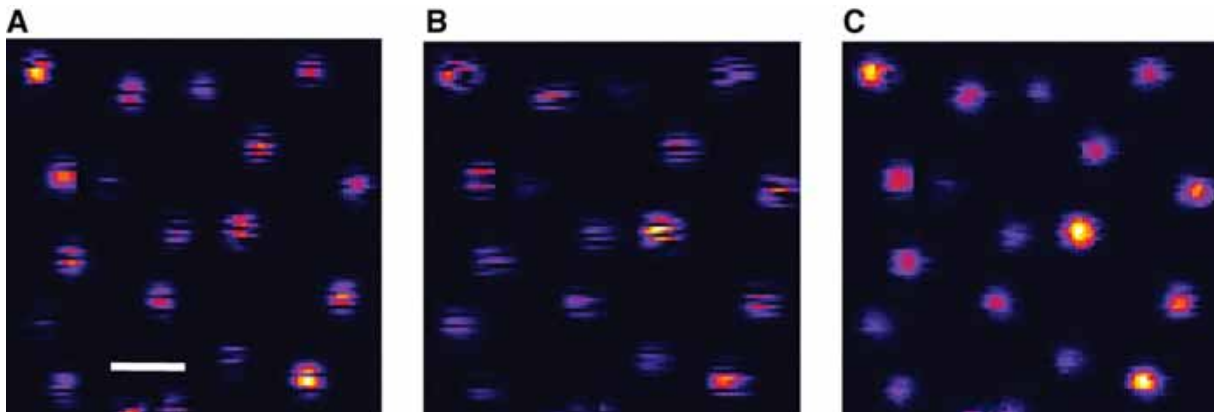


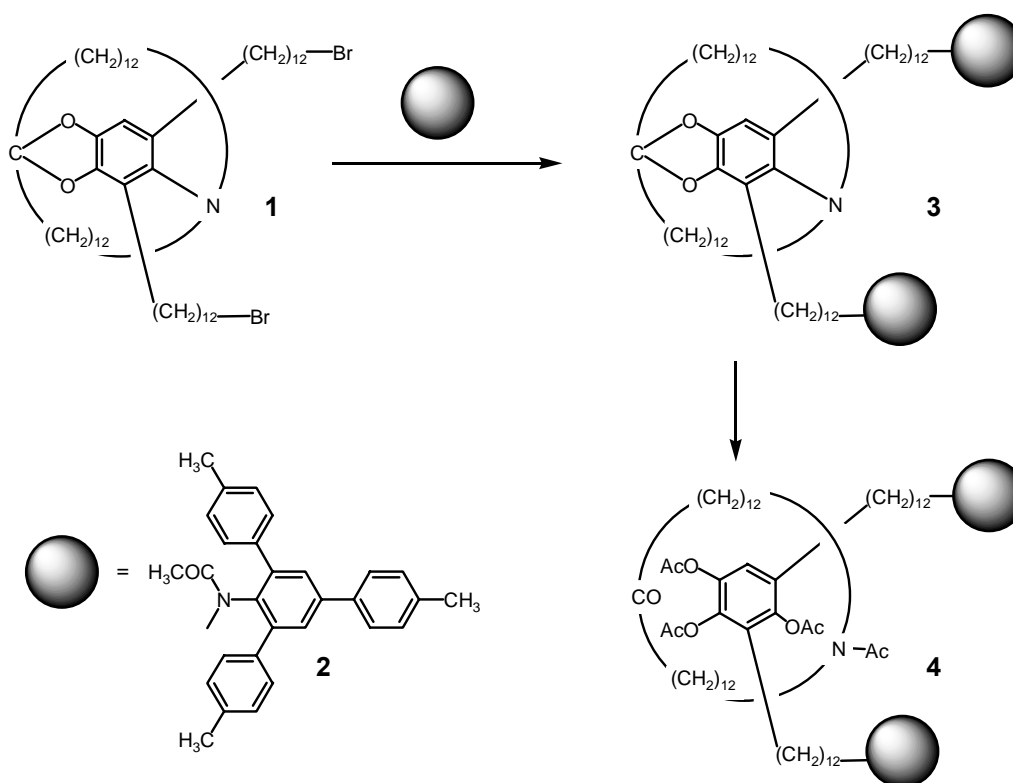
Abbildung 22: Rhodamin 6G Moleküle in einem Polymethylacrylatfilm. Die Aufnahmen wurden gleichzeitig gemacht, wobei A und B orthogonal zueinanderstehende Polarisationen benutzen. C entspricht der Intensitätssumme von A und B. Die Linien resultieren aus der molekularen Bewegung innerhalb der benutzten Zeitskala des von *Deschenes* und *Vanden Bouts* benutzen Experiments.⁵⁹

3.3 Mechanisch verbundene Moleküle

Rotaxane sind Verbindungen mit einer Achse (lateinisch axis = Achse) und einem aufgefädelten, nichtkovalent verbundenen Reif (lateinisch rota = Reif)). Mit den Rotaxanen nahverwandte sind die Catenane (lateinisch catena = Kette), welche aus zwei oder mehr mechanisch verknüpften Reifen bestehen. Die mechanische Bindung^{60,61} benötigt keine attraktiven Wechselwirkungen, wie es der Chemiker im Allgemeinen von Bindungen gewöhnt ist. Damit fallen Rotaxane und Catenane in den Bereich der supramolekularen Chemie, welche als „Chemie über das Molekül hinaus“ definiert wird.¹⁸⁻²¹ Die supramolekulare Chemie beschäftigt sich mit den Informationen, die im Molekül durch seine besondere Struktur gespeichert sind, und den Interaktionen zu anderen Molekülen. Darunter fallen auch Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit Energien von etwa 1 kJ/mol und schwache Metall-Ligand-Koordinationen mit bis zu ungefähr 200 kJ/mol. Dagegen können kovalente Bindungen, die normalerweise ein Molekül definieren, einige hundert kJ/mol stark sein.

Die Synthese mechanisch miteinander verbundener Moleküle wurde 1958 von *Lüttringhaus* und *Cramer* diskutiert.⁶² Die erste Darstellung in Form eines Catenans erfolgte dann 1960 durch eine rein statistische Synthese von *Wassermann* und führte zu Ausbeuten von unter 1 %.³¹ Bei der ersten Rotaxandarstellung wurde zu einem an einer festen Phase gebundenen Reif eine Achse im Überschuß hinzugesetzt. Aber erst nach 70 sich wiederholenden Schritten wurde eine Ausbeute von 6 % erhalten.³²

Um die niedrigen Ausbeuten bei der statistischen Methode zu umgehen, wurde die gerichtete Synthese entwickelt.⁶³ So wurde bei der Rotaxandarstellung von *Schill* und *Zollenkopf* zunächst durch intermolekulare Cyclisierung ein Prärotaxan gebildet, bei dem eine kovalente Bindung zwischen Reif und Achse besteht (Abbildung 23).⁶⁴ Anschließend wurden Stoppergruppen angebracht und die Hilfsbindung gespalten. Diese Strategie kann als kovalente Templatsynthese bezeichnet werden. Allerdings hat sie sich auf Grund der vielen Syntheseschritte und der damit verbundenen Schwierigkeiten nicht als sehr effizient gezeigt und sich daher, mit wenigen Ausnahmen,⁶⁵ auch nicht durchgesetzt. Andere nicht-kovalente Templatsynthesen sind dagegen in der Regel das Mittel der Wahl, um komplexe Strukturen wie mechanisch verbundenen Moleküle herzustellen.

Abbildung 23: Die gerichtete Rotaxansynthese⁶⁴ von Schill und Zollenkopf.

An dieser Stelle soll nur eine kleine Übersicht über die verschiedenen Darstellungsmethoden, die topologische Chiralität und die verwendeten Template gegeben werden, da eine komplette Abhandlung den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. Für eine ausführlichere Übersicht wird auf entsprechende Reviews verwiesen.^{66,67}

3.3.1 Slipping, threading, trapping, clipping

Mechanisch verbundene Systeme werden häufig durch die Art der allgemeinen Darstellungsmethode unterschieden (Abbildung 24).⁶⁸ Anhand des Beispiels einer Rotaxansynthese kann man dies deutlich machen. So bezeichnet „*slipping*“ den Prozeß, wenn ein fertiger Reif und eine fertige Achse ein Rotaxan bilden. Dies geschieht in der Regel bei höheren Temperaturen, so daß der Reif genügend Energie besitzt und über den Stopper auf die Achse rutscht. Beim „*threading*“ und dem eigentlich nur semantisch unterscheidbaren „*trapping*“ fädelt sich dagegen ein Molekül in den Hohlraum eines anderen ein. So kann sich ein Achsenmittelstück in einen Reif einlagern und wird dort anschließend durch das Anfügen von Stopperrn festgehalten. Wenn man unterscheiden möchte, ist dies das „*trapping*“, während „*threading*“ die Einlagerung einer Halbachse, also eines Achsenmittelstücks mit nur

einem Stopper, bezeichnet. Das danach folgende Hinzufügen eines weiteren Stoppers führt wieder zum Rotaxan. Da normalerweise die Stopper sukzessiv am Achsenmittelstück angebunden werden und eine gleichzeitige Anbindung beider Endgruppen sehr unwahrscheinlich ist, spielt die Unterscheidung in der Praxis keine Rolle. Bei der letzten Möglichkeit, dem „clipping“, wird der Reif erst um die Achse vollendet. Idealerweise bildet dabei die Achse selbst ein Templat, um die Ausbeute für die Reaktion zu erhöhen.

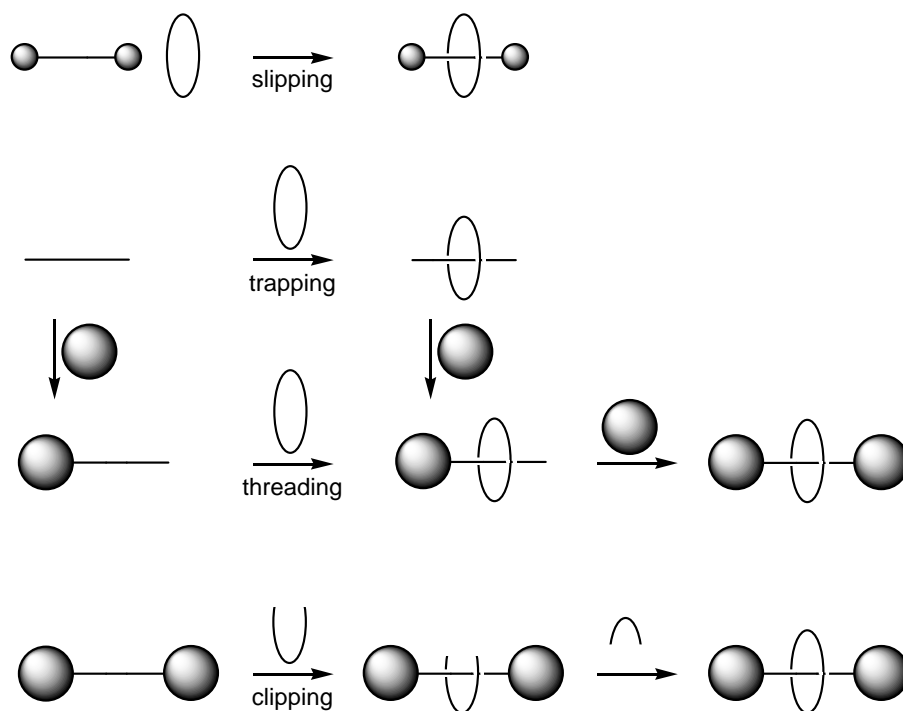


Abbildung 24: Die unterschiedlichen Wege der Rotaxansynthese.

3.3.2 Topologische Chiralität

In der euklidischen Geometrie werden Objekte anhand ihrer Form und Größe beschrieben. Dies gilt auch für Moleküle, bei denen man Bindungslängen und Bindungswinkel betrachtet. Daneben gibt es noch eine weitere mathematische Geometrie: die Topologie. Diese betrachtet nicht die Maße und die Form eines Objektes, sondern die Eigenschaften, die bei stetigen Änderungen invariant sind.⁶⁹ Das bedeutet, daß das Objekt beliebig verformt werden darf, als würde es aus Knetgummi bestehen. Allerdings dürfen dabei keine Löcher zugeklebt oder zusammenhängende Teile geschnitten werden. Ein immer wieder gern genommenes Beispiel ist die Tasse, die so verformt werden darf, bis sie einer Scheibe mit Loch gleicht (Abbildung

25). Das Loch muß aber bestehen bleiben, denn es repräsentiert den ursprünglichen Henkel der Tasse.



Abbildung 25: Zwei topologische Darstellungsmöglichkeiten einer Tasse.

Um die topologische Geometrie anwenden zu können, muß zu jedem Molekül zunächst ein molekularer Graph erstellt werden. Bei mechanisch gebundenen Molekülen kann das geschehen, indem man dem Grundgerüst jeder mechanisch verbundenen Komponente folgt und dabei Substituenten und Seitenketten nicht beachtet. Mit dieser Methode wird ein Catenan als zwei in einander verschlungene Ringe dargestellt und ein Rotaxan als ein Ring mit einer Linie. Während die Ringe des Catenans topologisch nicht getrennt werden können, da dazu das Schneiden eines Rings und damit des Graphen notwendig wäre, ist die Trennung von Achse und Reif des Rotaxans möglich.⁷⁰ Hier kann der Ring beliebig vergrößert oder die Stopper verkleinert werden. Dadurch kann topologisch die Achse vom Reif ausfädeln. Die freie Achse und der freie Reif bilden also topologisch kein Isomer der Rotaxans.

Diese etwas andere Sichtweise der Topologie läßt sich auch auf die Chiralität ausweiten. So läßt sich ein Molekül, bestehend aus einem Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten, normalerweise nicht in sein Enantiomer überführen. Bei der topologischen Chiralität⁷¹⁻⁷³ und der Betrachtung des molekularen Graphen hat dagegen das stereogene Zentrum des Moleküls keine Bedeutung. Die beiden Spiegelbilder lassen sich leicht ineinander überführen, so daß zentral-chirale Moleküle nicht topologisch chiral sind. Aber es geht auch andersherum. So sind Catenane mit Reifen, die eine Orientierung besitzen, topologisch chiral.^{73,74} Die Orientierung kann zum Beispiel durch die Atomsequenz gegeben sein. Dies führt dazu, daß ein Catenan, bestehend aus euklidisch nicht-chiralen Reifen, insgesamt topologisch chiral sein kann (Abbildung 26). Daneben können auch Rotaxane Vorzugsrichtungen besitzen. So kann, zusätzlich zu dem Reif, ebenso die Achse orientiert sein. Das ist zum Beispiel durch unterschiedliche Stopper möglich. Da aber topologisch die Achse verformt, aus dem Reif gezogen und anders herum wieder hineingesteckt werden kann,

ist ein Rotaxan nicht topologisch chiral. Dennoch sind auch hier Spiegelbilder möglich und dies wird in Anlehnung an die euklidische Chiralität als Cycloenantiomerie bezeichnet.

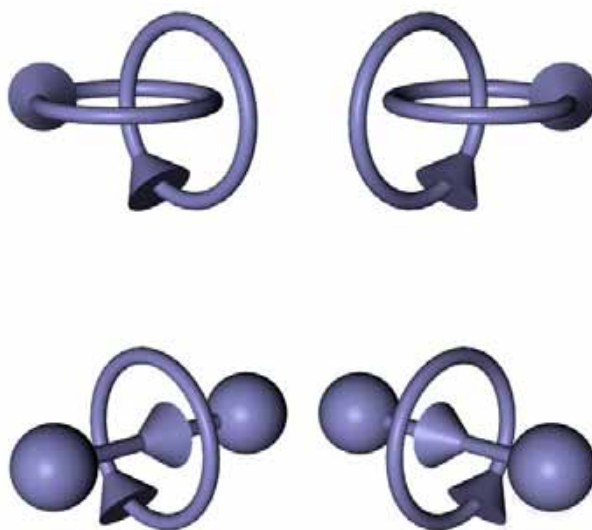


Abbildung 26: Topologisch chirale Catenane und cycloenantiomere Rotaxane.
Die eingebauten Pfeile definieren eine Vorzugsrichtung der Atomsequenz.

3.3.3 Template

Das Wort *Templat*⁷⁵⁻⁷⁹ ist ein weitbenutzter Begriff und nicht immer einfach zu definieren. Es wird benutzt bei der Beschreibung von Chrom-vermittelten metallorganischen Benzannulierungen,⁸⁰ der Synthese von Makrocyclen,^{81,82} DNA-Replikation,⁸³ Biomineralisierung und Ausbildung strukturierter anorganischer Materialien,^{84,85} Wirt-Gast Komplexen,⁸⁶ supramolekularen Katalysatoren,⁸⁷ Spacer-kontrollierter Funktionalisierung von Fullerenen⁸⁸ und der geordneten Bedeckung von Oberflächen.⁸⁹ So verschieden die erwähnten Systeme auch sind, das *Templat* wird dabei immer für folgende Zwecke benutzt:⁹⁰

- Das *Templat* organisiert die Reaktionspartner, so daß das gewünschte Produkt sich einfacher bilden kann als bei der Abwesenheit des *Templats*. Es beeinflusst damit die Reaktivität.
- Um dies zu ermöglichen, muß das *Templat* mit den Reaktionspartnern wechselwirken. Dies wiederum setzt eine molekulare Erkennung voraus mit Bindungsstellen, die komplementär zueinander sind.
- Die Steuerung der Reaktivität und die molekulare Erkennung implizieren das Vorhandensein von gespeicherten Informationen im Aufbau des *Templats*.

Dementsprechend ist der Informationstransfer, welcher zur Bildung des Produktes führt, ein weiteres wesentliches Merkmal.

Die Kategorisierung⁹¹ der verschiedenen Templateffekte auf Grund der unterschiedlich benutzen intermolekularen Kräfte ist schwierig. Häufig sind π -Donor- π -Akzeptor Wechselwirkungen,⁶¹ Wasserstoffbrückenbindungen,⁹²⁻⁹⁶ elektrostatische^{97,98} und hydrophobe Effekte⁹⁹⁻¹⁰² gleichzeitig in einem Templat präsent.

Eine andere Einteilung betrachtet dagegen die Topographie (Abbildung 27). So stellt das Metallion, um das sich ein Ether-Makrocyclus bildet, ein *konvexes* Templat dar.¹⁰³ Reagieren dagegen die Reaktionspartner im Inneren des Templats, kann von einem *konkaven* Templat gesprochen werden. Dies ist häufig bei Rotaxan- und Catenan-Synthesen der Fall, bei denen ein fertiger Reif vorliegt und mit dessen Hilfe die Achse oder der zweite Reif im Zentrum komplettiert werden. Als Beispiel für ein *planares* Templat bietet sich die Elektropolymerisation von *Hulvat* und *Stupp* an, welche eine flüssigkristalline Phase dazu benutzt.¹⁰⁴ Daneben existiert noch das *lineare* Templat, wie es bei der Selbst-Replikation der DNA vorkommt. Hier wird ein genetischer Strang ausgelesen und die Informationen in einem zweiten Strang verarbeitet.

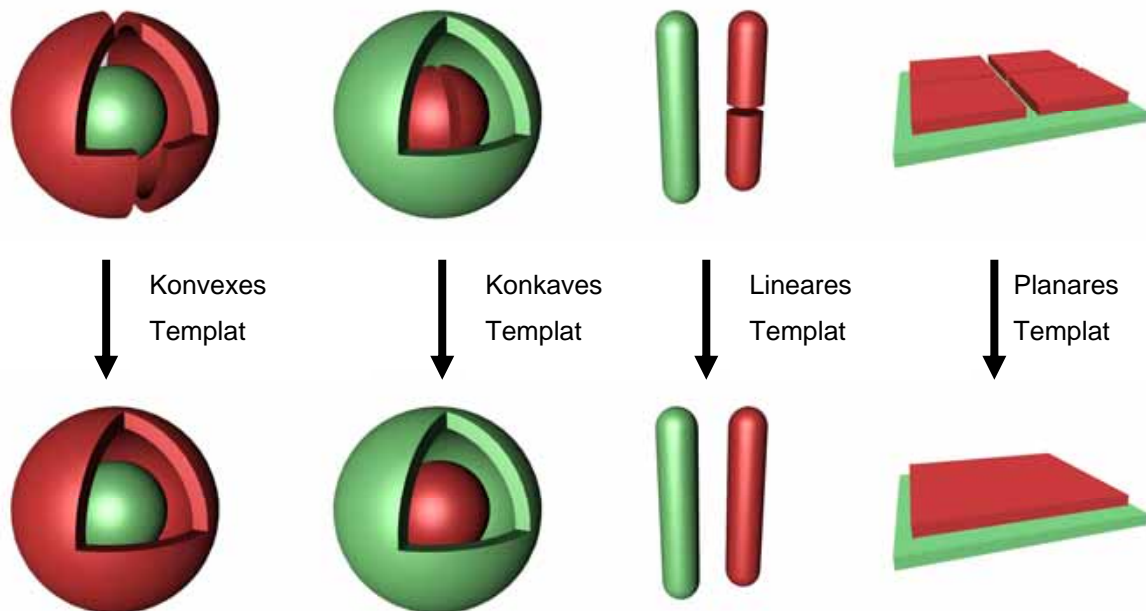


Abbildung 27: Kategorisierung der Template nach ihrer Topographie. Das Templat ist jeweils in grün abgebildet und der Reaktionspartner in rot.

3.3.4 Konvexe Template

3.3.4.1 Übergangsmetall-basierte Template

Die meisten konvexen Template nutzen Metallionen zur Synthese. Auch die erste nichtkovalente Templatsynthese nutzte diese Methode. So gelang *Sauvage et al.* 1983 die Catenandarstellung mit Kupfer(I)-Ionen und danach die erfolgreiche Wiederholung an zahlreichen anderen Systemen (Abbildung 28).^{97,105-108} Durch die tetraedrische Koordinationsgeometrie des Kupfer(I)-Ions können sich daran zwei Phenanthrolin-Derivate orthogonal zueinander anordnen. Da beide Phenanthrolin-Einheiten Phenol-Gruppen tragen, können die OH-Gruppen zu einem Ringschluß benutzt werden. Mit dem koordinierten Kupfer bildet sich zunächst ein sogenanntes Catenat, bevor durch Demetallierung mit Cyanid das Catenan mit 20 % Ausbeute entsteht.

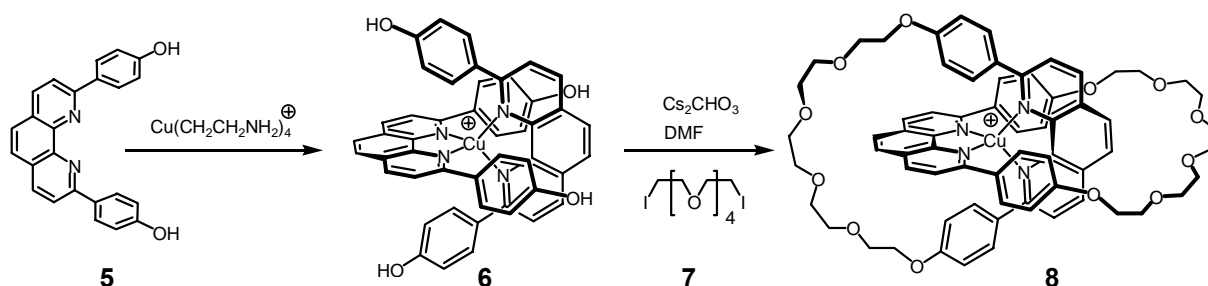


Abbildung 28: Synthese eines Catenans mit einem auf Kupfer basierten konvexen Templateffekt.

Mit der gleichen Strategie konnten 1991 *Gibson et al.*¹⁰⁹ und 1992 *Sauvage et al.*¹¹⁰ ein Rotaxan synthetisieren (Abbildung 29). Dazu wird zunächst ein Pseudorotaxan gebildet, indem sich ein kompletter Phenanthrolin-Reif und das aus der Catenansynthese bekannte Phenanthrolin-Derivat an ein Kupfer(I)-Ion koordinieren. Statt eines Ringschlusses folgt aber nun die Anbringung von zwei großen Tritylstoppfern. Nach Entfernung des Kupfers mit Kaliumcyanid wurde das [2]Rotaxan mit 42 % Ausbeute erhalten.

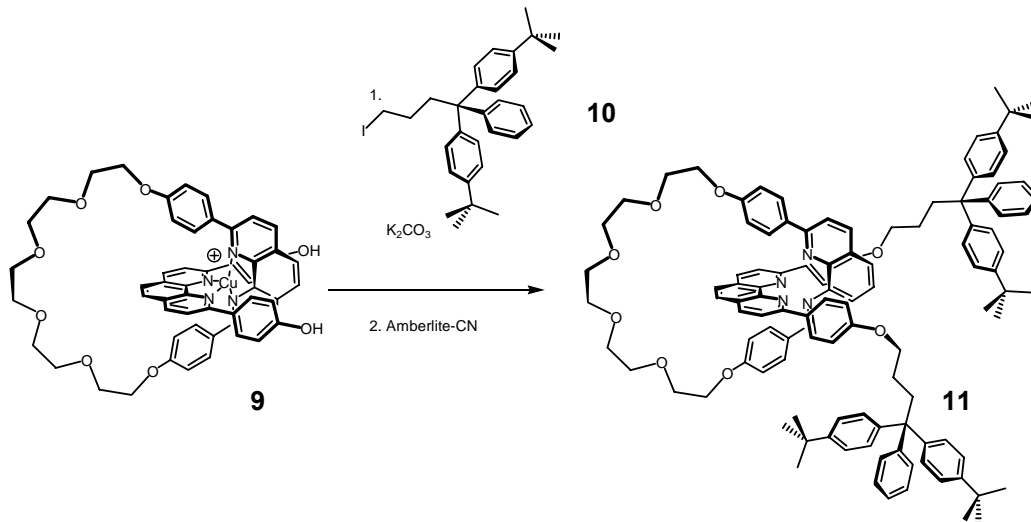
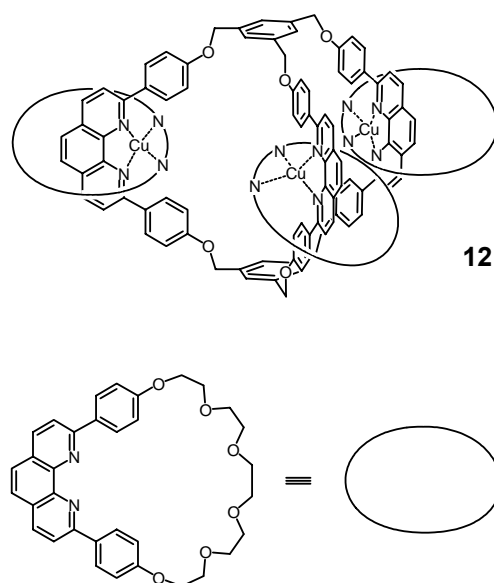


Abbildung 29: Rotaxansynthese mittels des konvexen Kupfer(I)-Templateffekts.

Der Templateffekt mittels Kupferionen ist sehr vielseitig und wurde in zahlreichen Synthesen angewandt. So wurden Rotaxane mit Fullerenen als Stopper hergestellt,¹¹¹ die interessante photo- und elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Untersuchungen dieser Charakteristika wurden auch an (Poly)rotaxanen mit Chromophoren^{112,113} sowie mit elektrisch leitfähigen Oligothiophen-Einheiten durchgeführt.¹¹⁴ Ein Beispiel für die immer komplexer werdenden Strukturen ist das Tris[2]catenan der Gruppen *Sauvage* und *Vögtle* (Abbildung 30).¹¹⁵ Dazu wurden zwei 1,3,5-substituierte Phenylringe mit drei Phenanthrolin-Einheiten zu einem Makrobicyclus umgesetzt. Nach Zugabe von Kupfer und diphenolischen Phenanthrolin-Liganden konnten dann mit Pentaethylglykol die Makrocyclen geschlossen werden.

Abbildung 30: Tris[2]catenan nach *Sauvage* und *Vögtle*.¹¹⁵

3.3.4.2 Komplexe Verschränkungen

Wenn nun für den Aufbau mechanisch verknüpfter Strukturen nicht nur Moleküle mit einer Phenanthrolin-Einheit benutzt werden, sondern gleich zwei oder drei, dann sind weitere topologisch interessante Geometrien zugänglich. Moleküle mit zwei Koordinationsstellen können molekulare Knoten und mit drei Koordinationsstellen ein doppelt ineinander verschränktes Catenan bilden (Abbildung 31).

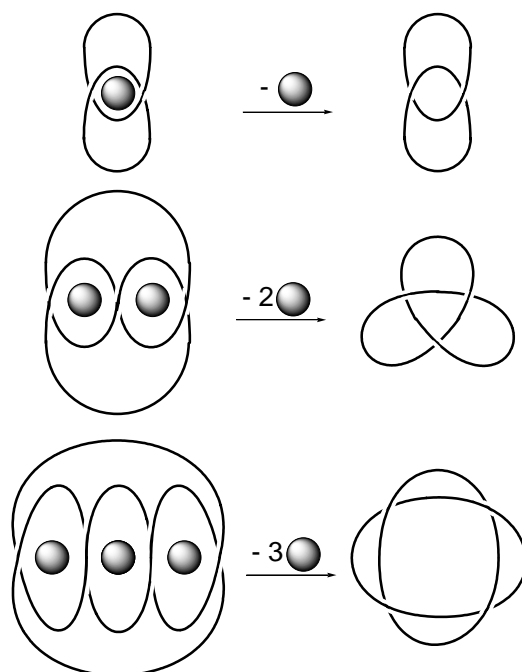


Abbildung 31: Schematische Zeichnung eines Catenans, Knotens und doppelt verschrankten Catenans.

Im Gegensatz zu normalen Catenanen, die nur auf Grund einer Vorzugsrichtung der Reife chiral werden können, ist der Kleeblattknoten und ein doppelt ineinander verschränktes Catenan immer topologisch chiral. Allerdings ist die Synthese eine beträchtliche Herausforderung.¹¹⁶ Dennoch ist es als erstes *Sauvage et al.* gelungen, solche Knoten herzustellen.¹¹⁷⁻¹²⁰ Die anfänglich niedrigen Ausbeuten konnten unter Verwendung von meta-substituierten Phenanthrolin-Einheiten auf 30 % gesteigert werden (Abbildung 32).¹²¹

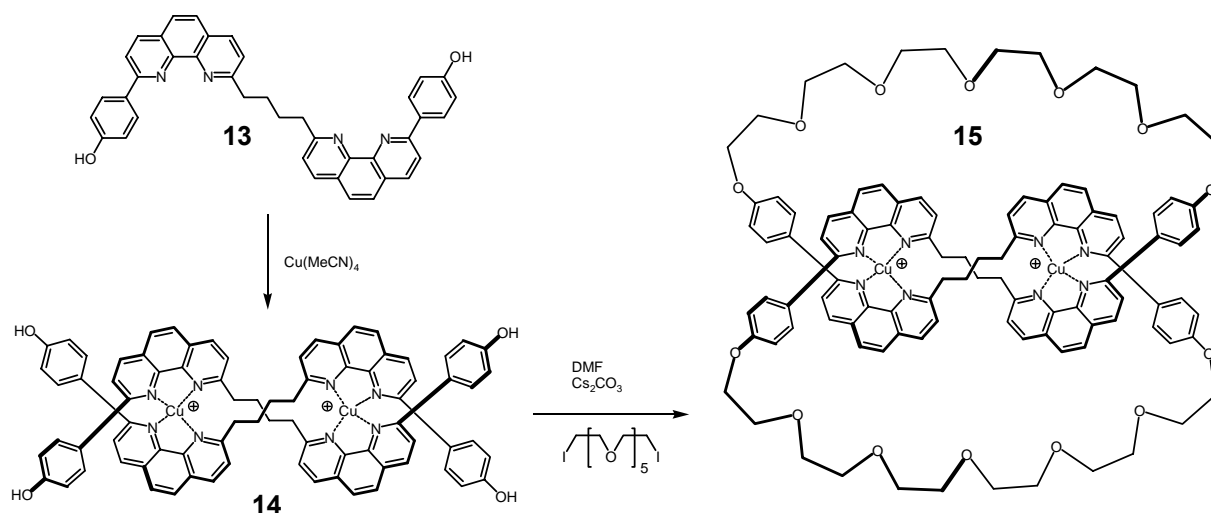


Abbildung 32: Syntheseschritte des ersten molekularen Knotens.

Eine ebenso große Herausforderung ist die Synthese von Borromäischen Ringen. Darunter versteht man drei so ineinander verschlungene Ringe, daß kein Ring durch Verformungen entfernt werden kann. Allerdings lassen sich durch Öffnen eines Ringes alle drei voneinander trennen. Eine elegante „Eintopf“-Synthese von Borromäischen Ringen gelang *Stoddart et al.*¹²²⁻¹²⁴ Dazu wurden Makrocyclen synthetisiert, die zwei gegenüberliegende *exo*-zweizählige und zwei *endo*-dreizählige Koordinationstellen besitzen. Zink(II)-Ionen koordinieren jeweils an einer *endo*- und an einer *exo*-Koordinationsstelle. Dadurch wird zunächst ein Makrocyclus in einen zweiten eingefädelt. Zwei Zink(II)-Ionen halten die beiden Makrocyclen zusammen und je zwei Metall-Ionen an beiden Reifen sind noch nicht vollständig koordiniert. Dadurch kann schließlich ein noch nicht geschlossener Reif eingefädelt und dann geschlossen werden. Durch dieses geschickte Verschränken wurde eine Ausbeute von 90 % erhalten.

3.3.4.3 Elektrochemische Steuerung von Bewegungen

Die Verwendung von Übergangsmetallionen ermöglicht auch die Anwendung von Redox-Reaktionen und damit die Entwicklung von „molekularen Maschinen“.¹²⁵⁻¹²⁸ Bei einem Catenan, dessen einer Reif sowohl eine Phenanthrolin- wie auch eine Terpyridin-Einheit besitzt, wird Kupfer(I) pseudo-tetraedrisch von den Phenanthrolin-Einheiten koordiniert (Abbildung 33). Eine Oxidation zum Kupfer(II) führt zur Änderung der Koordinationssphäre und eine pentavalente Koordination mit der Terpyridin-Einheit wird bevorzugt. Dazu muß

3. Allgemeiner theoretischer Teil

sich der Terpyridin-Reif drehen, so daß das Kupfer anschließend eine annähernd trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie einnimmt.¹²⁹⁻¹³¹

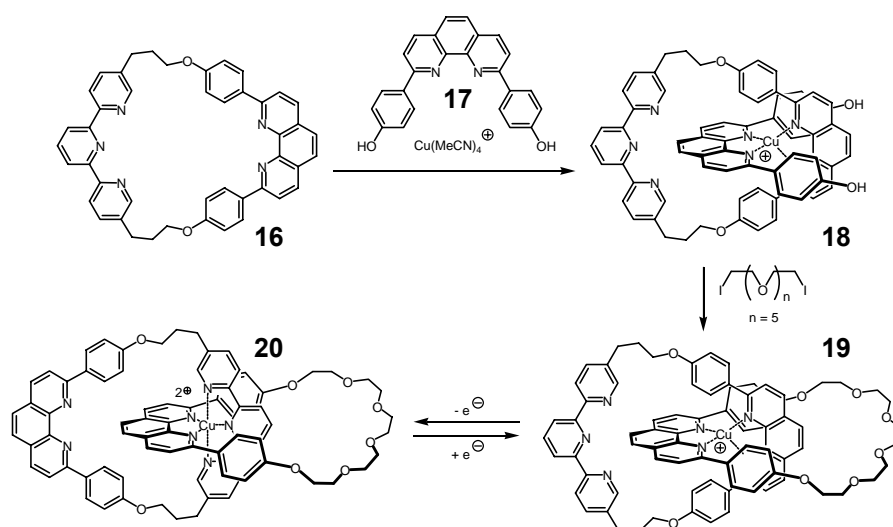


Abbildung 33: Elektrochemisch steuerbares Catenan.

Das gleiche Prinzip findet auch Anwendung beim „molekularen Muskel“ von *Sauvage et al.*, bei dem zwei Moleküle jeweils komplementär Reif und Achse eines Rotaxans zueinander bilden (Abbildung 34).^{132,133} Durch Reduktion oder Oxidation des Kupfers ist es möglich, das System elektrochemisch zu steuern und es damit zu strecken oder zusammen zu ziehen.

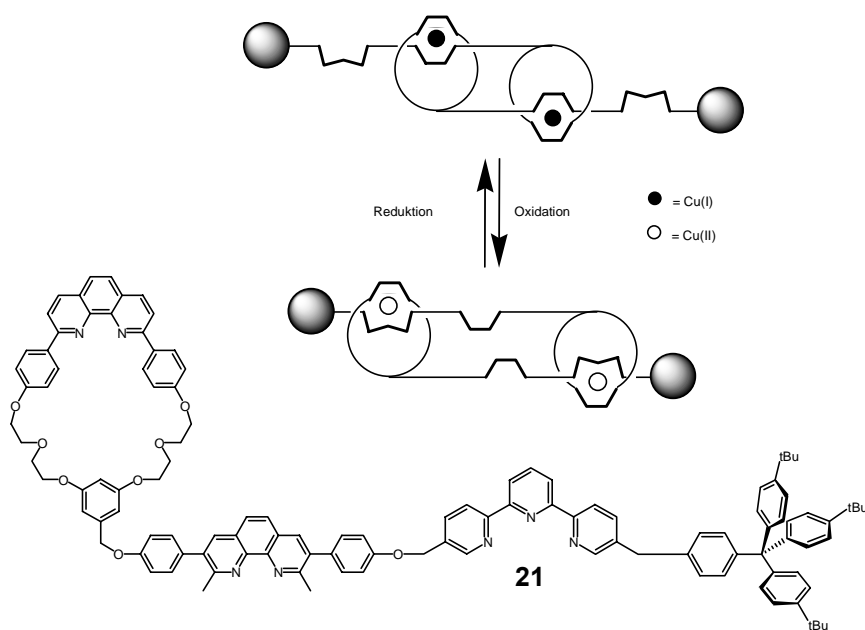


Abbildung 34: Der molekulare Muskel von *Sauvage et al.*^{132,133}

3.3.5 Konkave Template

3.3.5.1 Amidverknüpfte Strukturen

Die Fähigkeit von Amiden, untereinander Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, macht sich der Amid-Templateffekt zunutze.¹³⁴⁻¹³⁷ So war der unsubstituierte Tetralactam-Makrocyclus in Abbildung 35 ursprünglich als Wirt für *para*-Benzochinon konzipiert worden,¹³⁸ konnte aber auch andere Gäste wie zum Beispiel cyclische Dipeptide binden.¹³⁹ Als aktive Schicht auf Quarz-Mikrowaagen können damit Carbonylverbindungen und dadurch der Reifegrad von Käse und Äpfeln gemessen werden.¹⁴⁰⁻¹⁴² Die guten Bindungseigenschaften machen den Makrocyclus auch ideal zur Synthese von ineinander verschränkten Molekülen. So zeigen Kristallstrukturen¹⁴³ und theoretische Berechnungen,¹⁴⁴ daß Amide im Inneren des Reifs durch drei Wasserstoffbrücken gebunden werden. Zwei Amid-Wasserstoffe des Reifs bilden je eine Brücke zur Carbonylgruppe des Gastes. Genau andersherum bildet zusätzlich der Amid-Wasserstoff des Gastes eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer nach innen gerichtete Carbonylgruppe des Reifes aus. Diese drei Bindungen erklären die besonders guten Bindungseigenschaften von sekundären Aminen im Tetralactam-Reif.

Bei der Bildung von Catenanen können sogar bis zu sechs Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle spielen.¹⁴⁵ So kann sich ein noch nicht geschlossener Tetralactam-Makrocyclus in einen Reif einfädeln und anschließend geschlossen werden. Mit dieser Methode konnte *Hunter* 1992,¹⁴⁶ dicht gefolgt von *Vögtle et al.*,¹⁴⁷ ein Catenan mit 34 % Ausbeute synthetisieren.

Das erste amidverknüpfte Rotaxan gelang 1995 *Vögtle et al.*¹⁴⁸ Dazu wurde zunächst ein intermediäres Säurechlorid aus einem Tritylanilin-Stopper und Isophthalsäurechlorid gebildet. Diese Halbachse kann sich in den Tetralactam-Makrocyclus einfädeln und wird im nachfolgenden Schritt von einem weiteren Stopper zum Rotaxan umgesetzt.

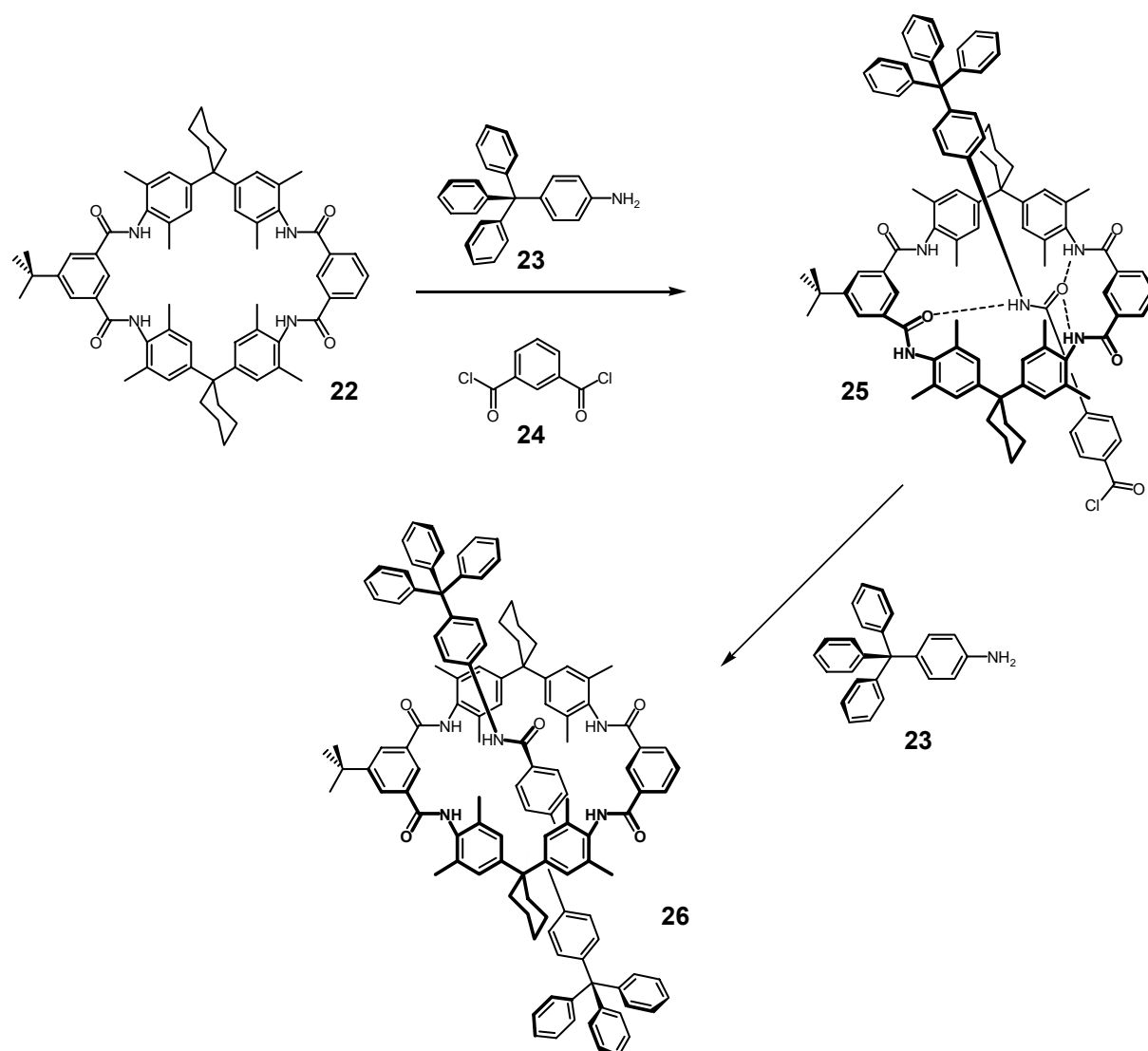
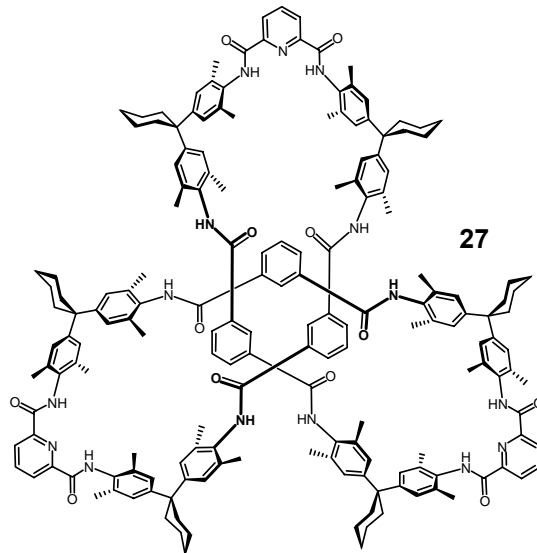


Abbildung 35: Rotaxansynthese unter Ausnutzung des Amid-Templateffektes.

Auch dieser Templateffekt erwies sich als sehr flexibel, so daß zahlreiche Rotaxane mit unterschiedlichen Mittelstücken^{149,150} und Stoppnern^{151,152} dargestellt werden konnten. Durch Austausch je einer Amid-Gruppe am Reif und an der Achse durch eine Sulfonamid-Einheit war sogar der Einbau einer Vorzugsrichtung und damit die Synthese von topologisch chiralen Rotaxanen möglich.^{135,153-155} Die Enantiomertrennung konnte anschließend mittels HPLC an einer festen chiralen Phase durchgeführt und die entsprechenden CD-Spektren gemessen werden.¹⁵⁴

Durch die Erfahrungen bei den Rotaxanen gelang *Vögtle et al.* auch die aufwendige Synthese und Charakterisierung eines Amid-Knotens (Abbildung 36).¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ Auch hier konnte die topologische Chiralität anhand von CD-Spektren nach Trennung der Enantiomere gezeigt werden. So war auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration mit Hilfe von theoretischen Berechnungen der CD-Spektren möglich.

Abbildung 36: Der molekulare Knoten von Vögtle *et al.*¹⁵⁶

Eine andere Methode für amidverknüpfte Rotaxane nutzen Leigh *et al.* Die in Anlehnung an Zaubertricks als „Magischer Stab“ (magic rod)¹⁵⁹ bezeichnete Synthese geht von einem geschlossenen Reif und einer kompletten Achse aus. Die Stopper der Achse sind zu groß, so daß der Reif nicht auf die Achse auffädeln kann. Aber da die Achse eine Doppelbindung enthält, kann diese nach Zugabe eines Metathese-Katalysators geöffnet werden (Abbildung 37). Dadurch ist es dem Reif möglich aufzufädeln. Eine weitere Metathese-Reaktion vervollständigt wieder die Achse und bildet somit das Rotaxan. Dabei sehen Achse und der Reif im Vergleich zum Ausgangszustand unverändert aus. Einzig ihre Position hat sich, wie bei einem Zaubertrick, verändert und auch nur ihre mechanische Verbindung zeugt davon, daß etwas stattgefunden haben muß.

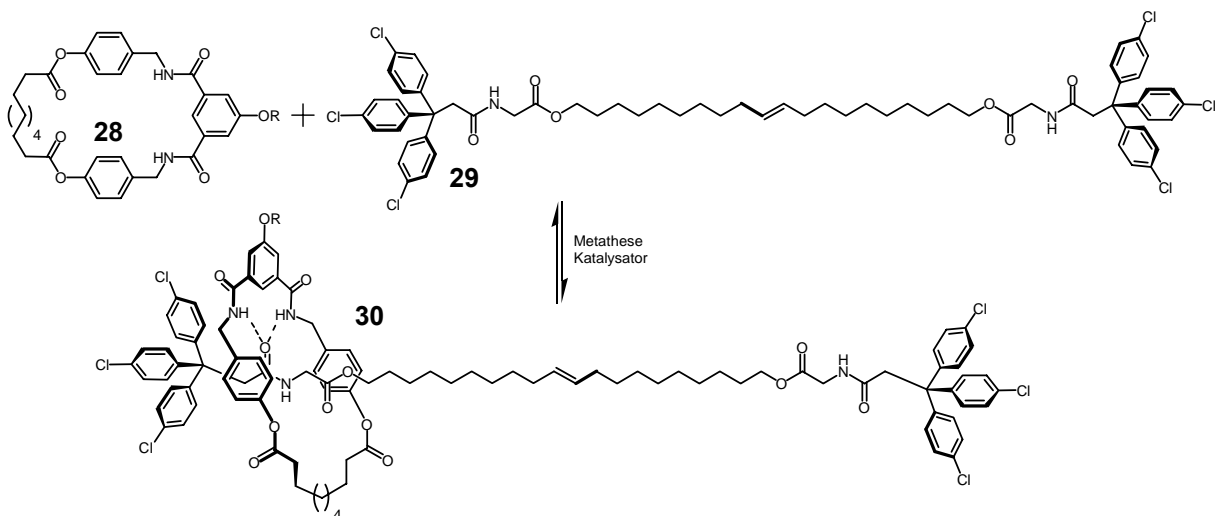


Abbildung 37: Die „magische“ Synthese eines Rotaxans.

Dadurch daß dieses Experiment thermodynamisch kontrolliert ist, wird damit auch eine Art Fehlerkorrektur ermöglicht. Die Achse wird immer wieder aufgetrennt und geschlossen, bis das System im Gleichgewicht liegt. Durch den Amid-Templateffekte wird dabei das Gleichgewicht auf die gewünschte Seite des Rotaxans verschoben. Durch einen nicht-reversiblen Reaktionsschritt, oder in diesem Fall einfach die Entfernung des Katalysators, kann die Produktverteilung des zuvor eingestellten Gleichgewichts festgehalten werden.

3.3.5.2 Ammoniumionen und Kronenether

Das Bindungsverhalten von NH_4^+ und primären Ammoniumionen zu Kronenethern ist schon lange bekannt und wurde schon ausführlich untersucht.^{160,161} 1995 berichteten dann *Stoddart et al.* über die Bildung von Komplexen mit sekundären Ammoniumionen und Dibenzo[24]-Krone-8.^{93,162} Der große Kronenether ermöglicht dabei das Einlagern von Ammoniumionen und zusätzliche C-H...O Wasserstoffbrücken stabilisieren den Komplex.⁹⁵ Mit diesem Bindungsmotiv wurden viele Pseudorotaxane synthetisiert¹⁶³⁻¹⁷⁰ und auch die Abhängigkeit der Stoppergröße zur Bildung von Rotaxanen untersucht.^{171,172}

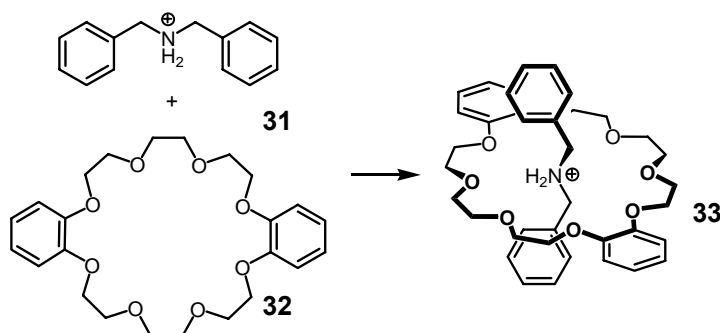


Abbildung 38: Pseudorotaxandarstellung durch Komplexierung eines Dibenzylammonium-Ions mit einem Kronenether

3.3.5.3 Donor-Akzeptor-Template

1991 konnten *Stoddart et al.* ein Pseudorotaxan darstellen, bei dem π -Donor- π -Akzeptor Wechselwirkungen einen wichtige Beitrag zur Komplexbildung lieferten.¹⁷³⁻¹⁷⁶ Dazu wurde ein Bipyridinium-Ion in einem Bis-*para*-phenyl-[34]-Krone-10 Ether eingelagert. Auf Basis dieser Ladungs-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Phenyl-Ringen des Kronenethers zu dem elektronenarmen dikationischen Gast konnten dann zahlreiche Catenane¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ und Rotaxane^{180,185} synthetisiert werden.

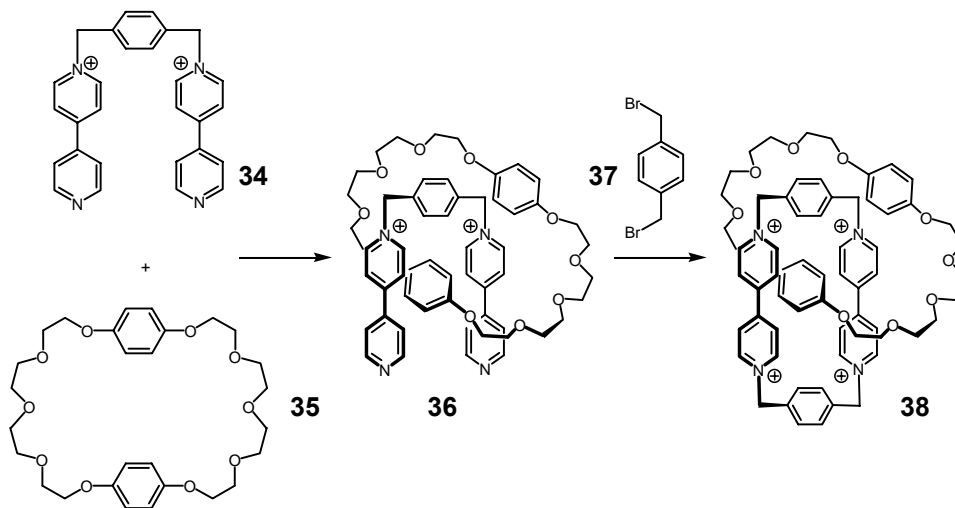


Abbildung 39: Catenansynthese durch π -Donor- π -Akzeptor Wechselwirkungen nach *Stoddart et al.*

Weitere schöne Beispiele für dieses Motiv sind ein Pseudorotaxan-Schalter und ein molekulares Pendelsystem (Shuttle). Beim Pseudorotaxan-Schalter (Abbildung 40) fungiert eine Halbachse mit Kronenether gleichzeitig als Wirt- und als Gastmolekül.^{186,187} Der Kronenether kann Alkalimetallionen binden, während sich der elektronenreiche Naphthyl-Achsteil in einen tetrakationischen Makrocyclus einlagern kann. Eine zweite π -elektronenärmere Achse kann sich zunächst wegen ihrer geringeren Affinität und damit kleineren Stabilisierungseigenschaften nicht in den Makrocyclus einlagern. Erst die Zugabe von Kaliumionen bewirkt das Umschalten des Systems, da sich die Metallionen vom Kronenether der ersten Halbachse binden lassen. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Kaliumionen mit dem tetrakationischen Makrocyclus fädelt die Halbachse aus und die zweite Achse kann sich einfädeln. Da beide Systeme unterschiedliche Farben besitzen, kann das Umschalten mit dem bloßem Auge anhand einer Farbänderung von violett zu rot beobachtet werden.

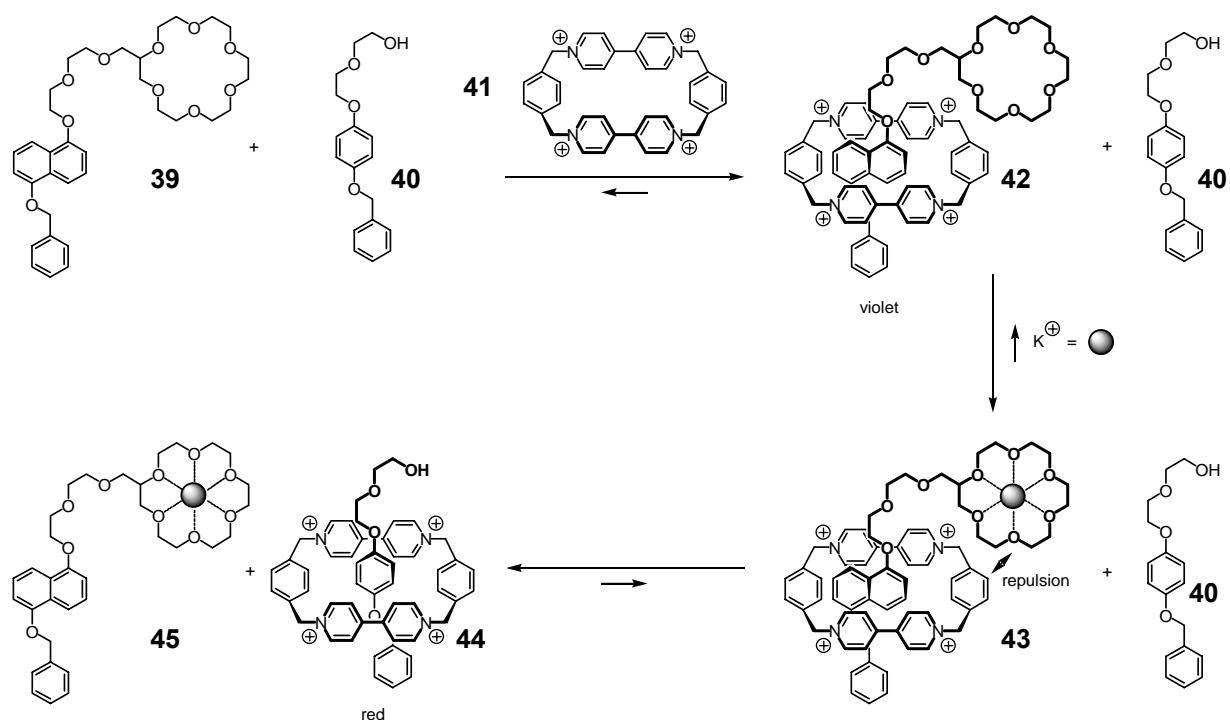


Abbildung 40: Stoddarts molekularer Schalter.

Das erste elektrochemisch und chemisch steuerbare molekulare Shuttle wurde 1992 von *Stoddart et al.* vorgestellt.^{33,34} Für so ein Pendelsystem werden mindestens zwei verschiedene „Haltestellen“ benötigt und dies wurde mit einer Bisanilin- und einer Bisphenoleinheit in der Achse eines Rotaxans gelöst. Der tetrakationische Bis-paraquat-Reif in Abbildung 41 residiert normalerweise an der elektronenreicheren Bisanilineinheit. Erst durch elektrochemische Oxidation oder Protonierung wird an dieser „Haltestelle“ eine positive Ladung erzeugt. Das führt dazu, daß der Reif aufgrund elektrostatischer Abstoßung sich von dort weg zur der nun elektronenreichste „Haltestelle“, der Bisphenoleinheit, bewegt. Durch Reduktion oder Zugabe von Basen ist dieser Prozeß umkehrbar.

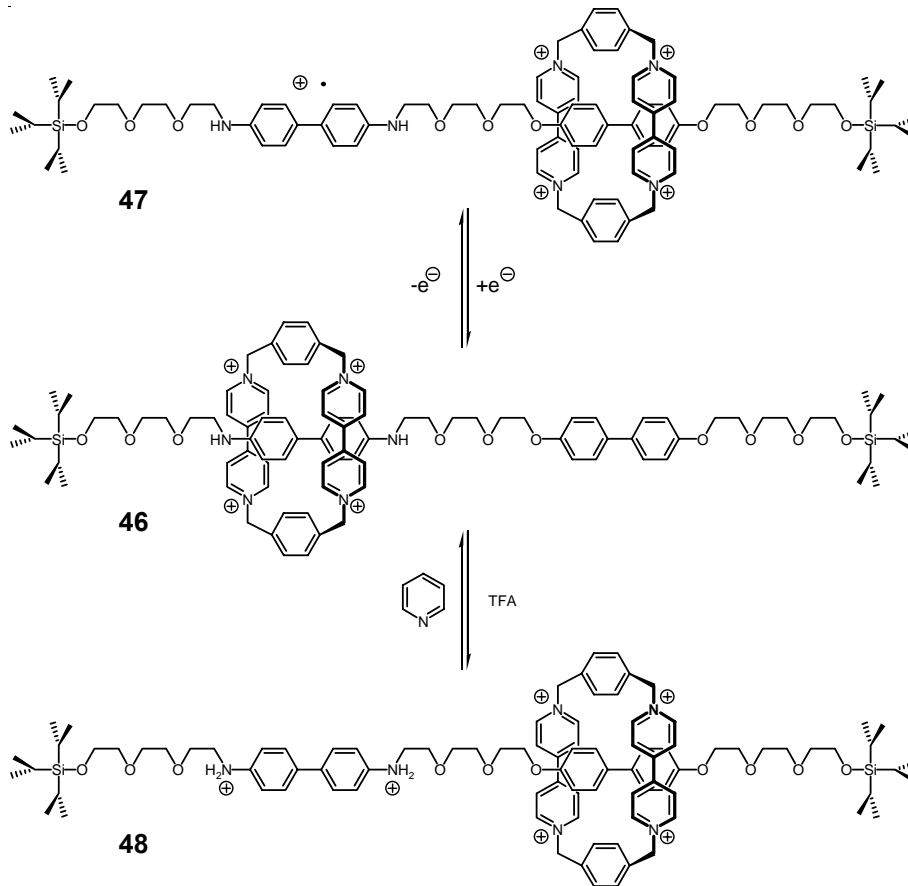
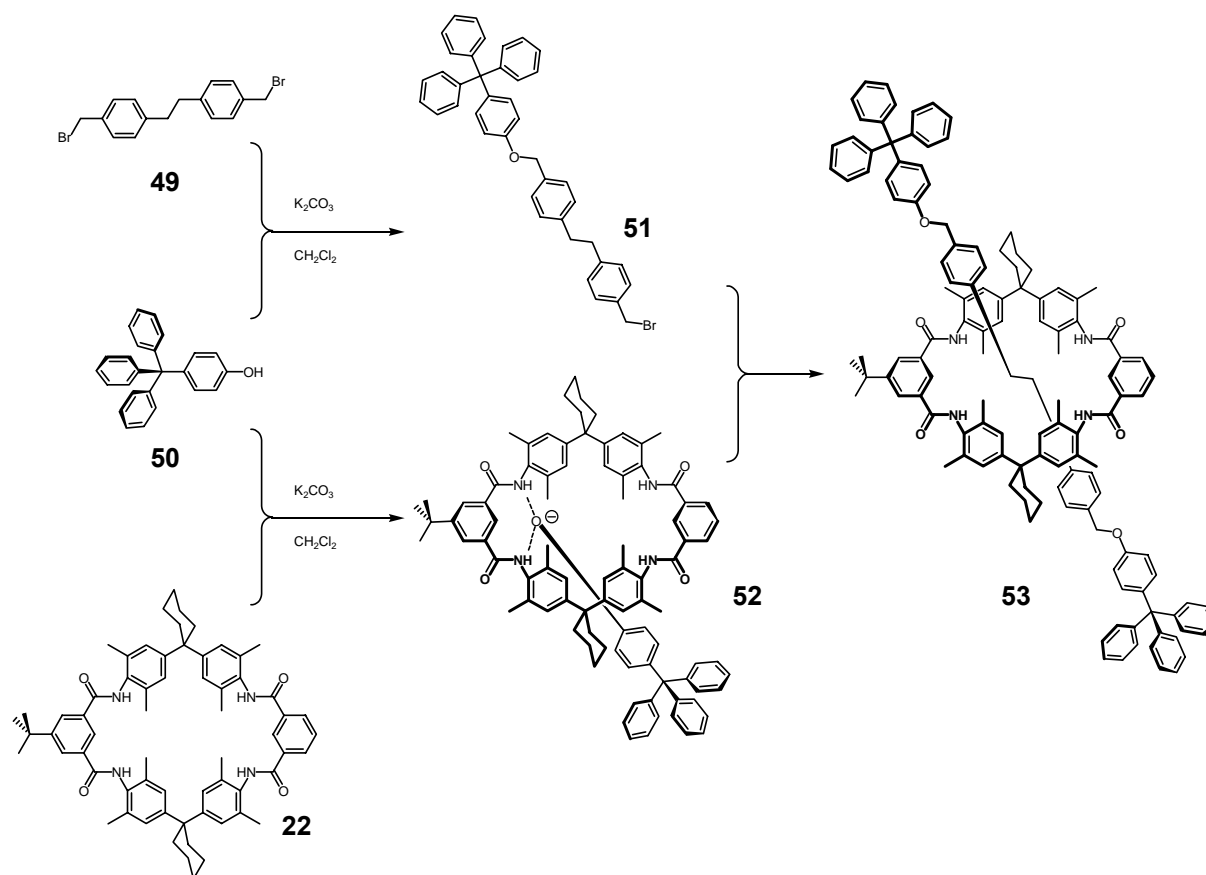


Abbildung 41: Das erste elektrochemisch und chemisch steuerbare molekulare Shuttle.

3.3.5.4 Anionen-Templateffekt

Der Tetralactam-Reif von *Hunter*¹³⁸ eignet sich auch zur Bindung von Anionen,^{188,189} was auch für die Synthese von Rotaxanen genutzt werden kann. Ursprünglich als Kontrollexperiment für den Amid-Templateffekt geplant, entdeckten *Vögtle et al.* 1999 den Anionen-Templateffekt (Abbildung 42).¹⁹⁰ Hierbei wird ausgenutzt, daß die anionischen Zwischenstufen von Phenolderivaten in starke Wechselwirkung mit zwei amidischen Wasserstoffatomen des Reifs treten können. Wird als Phenolderivat ein sterisch anspruchsvoller Stopper benutzt, so wird die Stopper-Seite des Reifs abgeschirmt. Damit können S_N-Reaktionen nur auf der nicht-abgeschirmten Seite durch den Makrocyclus hindurch stattfinden. Bei der Reaktion von *Vögtle et al.* mit einer Halbachse bildet sich das Rotaxan mit Ausbeuten zwischen 80 und 95 %.

Abbildung 42: Anionen-Templatsynthese nach Vögtle *et al.*¹⁹⁰

Die Einführung von Bischinolin-Einheiten im Reif ermöglicht die Koordinierung von Metall-Ionen, so daß darüber Makrocyclen und Rotaxane Dimere bilden können.¹⁸⁹ Für die Rotaxansynthese müssen in diesem Falle aber die häufig verwendeten Trityl-Stopper um *tert*-Butyl-Gruppen vergrößert werden. Durch die erweiterten Reife könnten ansonsten die Achsen ausfädeln. Generell spielt der Einfluß der Stoppergröße auf die Synthese der Rotaxane eine große Rolle. Das Verhalten von kleinsten Größenänderungen auf das Ausfädeln wurde deshalb mit deuterierten Stoppnern untersucht.¹⁹¹ Auch wie sich die Orientierung von Ester-Gruppen in Ester-Rotaxanen bemerkbar macht, wurde verglichen.¹⁹² Dabei können kleinere Stopper nicht nur zu einem Ausfädeln der Achse führen, sondern können sogar die Bildung der Achse auf der gleichen Seite des Reifs bevorzugen.¹⁹³ Dies ist zum Beispiel der Fall bei 3,5-di-*tert*-Butyl-Phenol Stoppnern, die sich soweit in den Reif hineinlagern, daß es zu einer Konformation kommt, die einen Angriff der Halbachse von der anderen Reifseite unmöglich macht. In diesem Fall kann das Rotaxan gar nicht entstehen. Eine Möglichkeit, dieses sterische Problem zu umgehen, ist daher die räumliche Trennung der Phenolat-Einheit von den Bindungsstellen für die Stopper.¹⁹⁴

Das System von *Schalley et al.* in Abbildung 43 kann auch dazu benutzt werden, die Geschwindigkeit des Reifs entlang der Achse abzubremsen. So bewegt sich der Makrocyclus des neutralen Rotaxans zwischen den amidischen Carbonylgruppen der Achse hin und her. Dabei kann nun die Phenolgruppe des Achsenmittelstückes als Kontrolleinheit fungieren.³⁵ Durch Deprotonierung dieser Einheit führen elektrostatische Wechselwirkungen und das Gegenion zu einem Abbremsen der Shuttelbewegung.

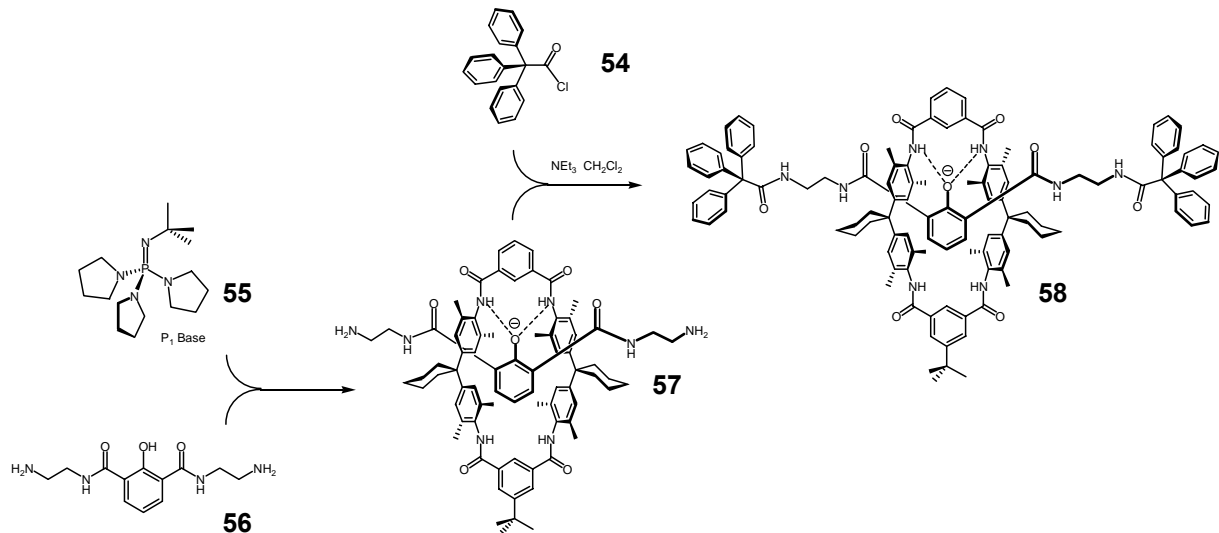


Abbildung 43: Rotaxansynthese mit funktionalisiertem Mittelstück nach *Schalley et al.*¹⁹⁴

3.4 Guanodin-Quartetts

Vier Guanodinmolekle bilden durch Selbstorganisation einen nicht-kovalenten Makrocyclus, der als Guanodin-Quartett bezeichnet wird. Metallionen dienen wie bei einigen Rotaxansynthesen als Templat und helfen auch komplexere Strukturen aufzubauen. Die Eigenschaften von Guanodinmoleklen werden ebenfalls in der supramolekularen Chemie erforscht. So berichteten 1962 *Gellert et al.* ber die Selbstorganisation von 3'-GMP (Guanodinmonophosphat) und 5'-GMP.²² Mittels Wasserstoffbrückenbindungen bilden vier Guanodinmolekle durch Selbstorganisation ein Tetramer. Dabei sind die einzelnen Moleküle über die N¹-H und N²-H Donor-Atome mit den N⁷ und O⁶-Atomen des jeweiligen Nachbarn verbunden, so daß sich ein Makrocyclus bildet.

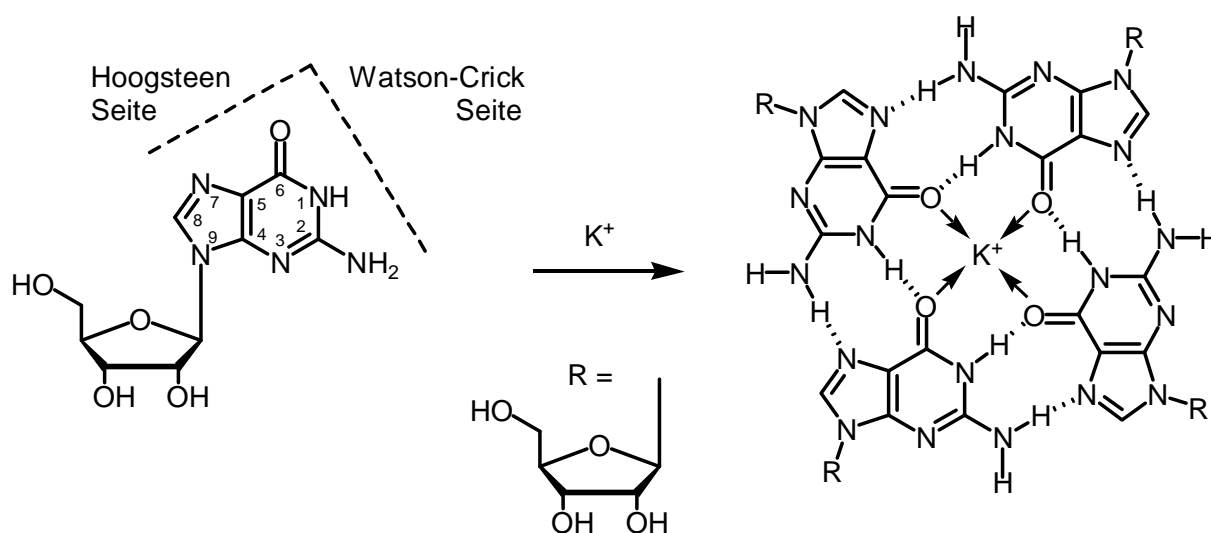


Abbildung 44: Die Bildung eines Guanodin-Quartetts.

Dieser ebene Makrocyclus wird als Guanodin-Quartett (G-Quartett) bezeichnet und wird durch acht Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Durch Alkalimetallionen, insbesondere K⁺ und Na⁺, wird der Komplex stabilisiert, da sich die Kationen im Zentrum einlagern und mit den Sauerstoffatomen wechselwirken können.²⁶ Dies ist essentiell zur spontanen Ausbildung der Quartetts, denn ohne diese Kationen wird bei normalen Guanodinen eine Bandstruktur bevorzugt. Durch Einführung von großen Substituenten am C⁸-Atom konnten *Sessler et al.* jedoch von G-Quartetts ohne Kationen berichteten.¹⁹⁵ Die Substituenten brachten dabei das Nucleosid in eine *syn*-Konformation, so daß die Pentose die N³-Position, welche zur Bildung von Bandstrukturen benötigt wird, blockiert.

Über diese G-Quartetts hinaus, können sich auch mehrere Makrocyclen übereinander stapeln. In so einem G-Quadruplex befindet sich das Kation zwischen zwei Quartetts. Das achtfach koordinierte Metallion kann durch Kation-Dipol-Wechselwirkungen auch diesen Komplex stabilisieren. Neben diesen C_4 -symmetrischen Oktameren wurden weitere Komplexe beobachtet. So konnte trotz der elektrostatischen Abstoßung auch ein Hexadecamer mit vier Kationen untersucht werden.¹⁹⁶ Pikrate fungieren hierbei als Gegenionen, welche die inneren G-Quartetts zusätzlich verbinden.

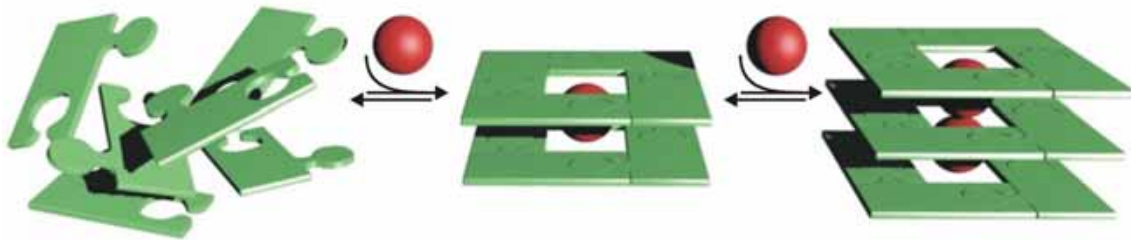


Abbildung 45: Schema des G-Quadruplex Aufbaus.

Die Wichtigkeit der G-Quartetts zeigt sich unter anderem als Virostatikum,¹⁹⁷ in der Nanotechnologie¹⁹⁸ und in der Krebsforschung. So wird der Nucleoprotein-Schutzkomplex an den Chromosomenenden als Telomer bezeichnet.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Bei jeder Replikation geht ein Teil der Telomer-DNA verloren, was ein Teil des natürlichen Alterungsprozesses darstellt. Durch Telomerasen und entsprechende Telomerverlängerungen entgehen Tumorzellen diesem Prozeß.²⁰² Da Telomere vermutlich als intramolekulare G-Quadruplexe vorliegen, Telomerasen aber nur einsträngige DNA als Substrat benutzen, führt eine Stabilisierung der Quartetts zu einer Inhibierung der Enzyme.²⁰³

4. Spezieller theoretischer Teil

4.1 Rahmenbedingungen für das Fluoreszenz-Rotaxan

Bei Rotaxanen wurden schon die translatorischen Bewegungen des Reifs auf der Achse^{35,132,133,204} und dessen Ausfädeln genau untersucht.^{171,172,191,192,205} Genauso gibt es Experimente, die die Circumrotation bei Catenanen zeigen.^{129,130,206-209} Dennoch wurde die Drehung des Reifs um eine Rotaxan-Achse bislang nur wenig erforscht und diskutiert.^{210,211} Um die bisherigen Erkenntnisse von Rotaxanen um weitere kinetische und thermodynamische Informationen zu erweitern, ist die Untersuchung mittels Einzelmolekül-Spektroskopie ein wichtiges Ziel. Die dafür notwendigen Rahmenbedingungen sind komplex und müssen bei dem Design für die Synthese eines dafür geeigneten Rotaxans von Anfang an beachtet werden.

So soll die generelle Struktur herkömmlichen Rotaxanen entsprechen, um eine allgemeine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Gleichzeitig muß das Molekül aber auch auf einer Oberfläche zu befestigen sein, damit es sich nicht aus dem Fokus des Beobachters beziehungsweise der Detektoren bewegt.

Um nun Informationen von der Rotation des Reifs um die Achse des Rotaxans erhalten zu können, darf diese Bewegung nicht durch die Befestigung auf der Oberfläche behindert werden. Auch darf das Rotaxan nicht zur Seite kippen und sich damit auf die Oberfläche legen. Des weiteren muß sichergestellt sein, daß sich nur der Reif dreht und nicht das ganze Rotaxan.

Zur Beobachtung der Rotation des Reifs muß an diesem für die Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie ein Fluoreszenzfarbstoff an den Reif gebunden werden. Dieser Farbstoff sollte dabei eine hohe Quantenausbeute und Photostabilität besitzen und dazu in geeigneten Wellenbereichen absorbieren und fluoreszieren. Gleichzeitig soll der Farbstoff aber ebenfalls nicht die generelle Struktur des Rotaxans verändern oder die Bewegung des Reifs verhindern. Da in der Regel nur die Fluoreszenz beobachtet wird und eine Unterscheidung zwischen der unabhängigen Bewegung des Farbstoffes und der Bewegung des Reifs, an den der Farbstoff gebunden ist, sich als schwierig gestaltet, muß des weiteren dafür gesorgt sein, daß der Farbstoff möglichst rigide an den Reif gebunden ist.

Dadurch, daß das ganze Rotaxan-System möglichst inflexibel ist, wird gewährleistet, daß jede Positionsänderung des Fluoreszenzlichts mit der Rotation des Reifes korreliert werden kann.

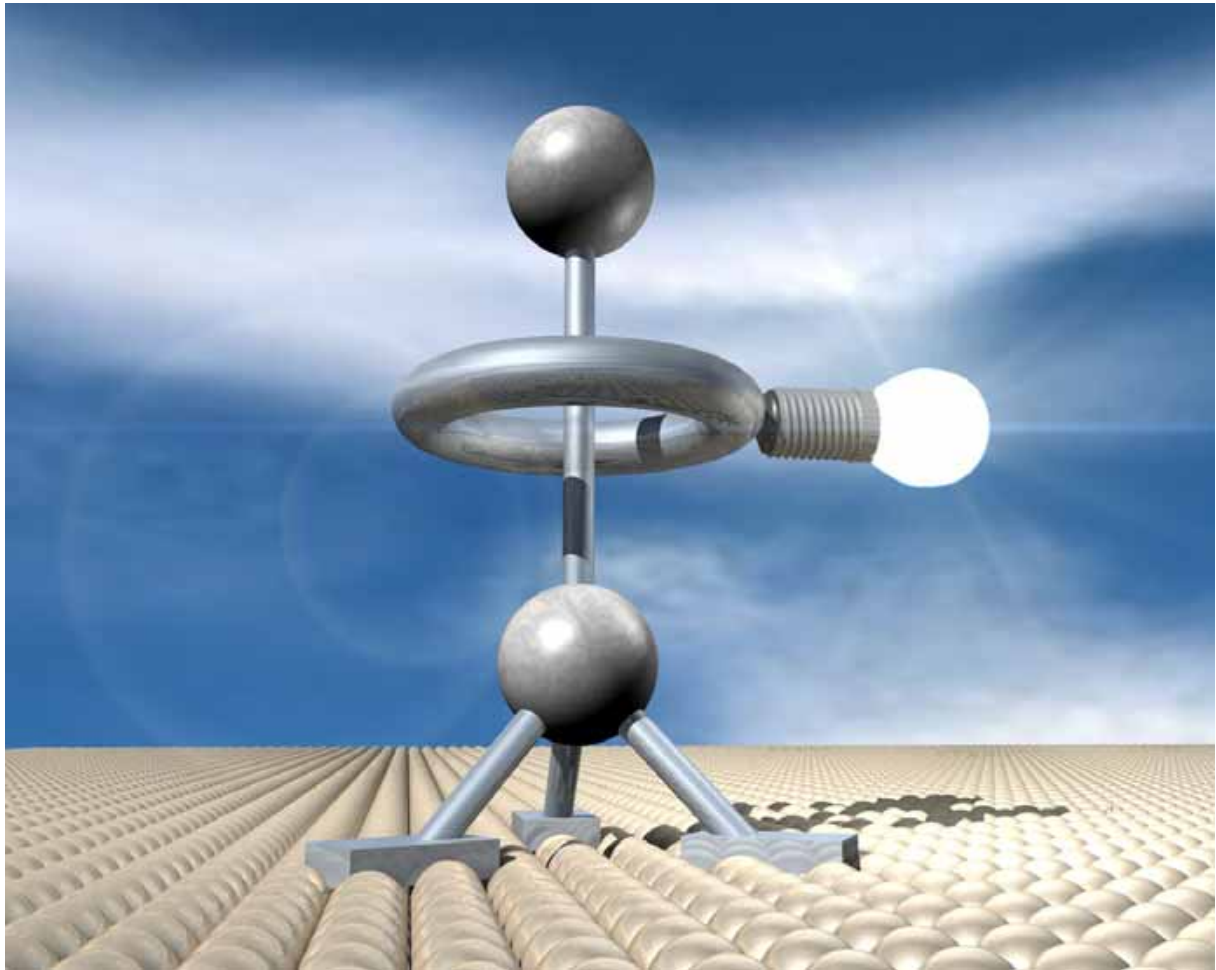


Abbildung 46: Schematische Illustration eines auf einer Oberfläche befestigten Rotaxans mit einem Fluorophor am Reif. Der tripodale Stopper sorgt für einen festen Stand und das emittierte Fluoreszenzlicht erlaubt die Beobachtung der Reifdrehung.

4.2 Der Syntheseweg des Rotaxans

4.2.1 Perylenmonoimid

Für die hohen Anforderungen an den Farbstoff wurde ein Perylendiimidderivat von **59** gewählt. Die Perylendiimid-Farbstoffklasse wurde 1913 von *M. Kardos*²¹² entdeckt und zeichnet sich durch ihre chemische Beständigkeit, große Lichtechtheit und hohe Quantenausbeute aus. Selbst in Gegenwart von Luftsauerstoff besitzen einige Perylenderivate eine Fluoreszenzquantenausbeute von fast 100 %.²¹³

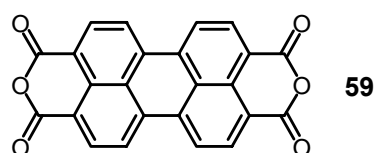


Abbildung 47: Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid.

Diese Perylenverbindungen werden hauptsächlich als Pigmentfarbstoffe eingesetzt.²¹⁴ Besonders in der Autoindustrie haben sie sich für Lacke einen Namen gemacht. Da die Perylene im Allgemeinen eine sehr niedrige Löslichkeit besitzen, wurde ihre starke Fluoreszenz in Lösung erst relativ spät erkannt.²¹⁵ Diese mäßige Löslichkeit ist es auch, die ihre Handhabung oft erschwert. Mittlerweile werden Perylenverbindungen aber auch für Fluoreszenz-Immuntests,²¹⁶ Solarkollektoren,²¹⁷ empfindliche biologische Nachweisverfahren,²¹⁸ bei medizinischen Anwendungen^{219,220} und als Laserfarbstoffe²²¹ verwendet.

Ein übliches Verfahren zur Löslichkeitssteigerung ist die Einführung von langkettigen aliphatischen Gruppen. So sollte in dieser Arbeit, zur Anbindung des Farbstoffes an ein Rotaxanreif, zunächst das Dodecylperyleneanhydrid **61** durch Kondensation mit Dodecylamin **60** synthetisiert werden.

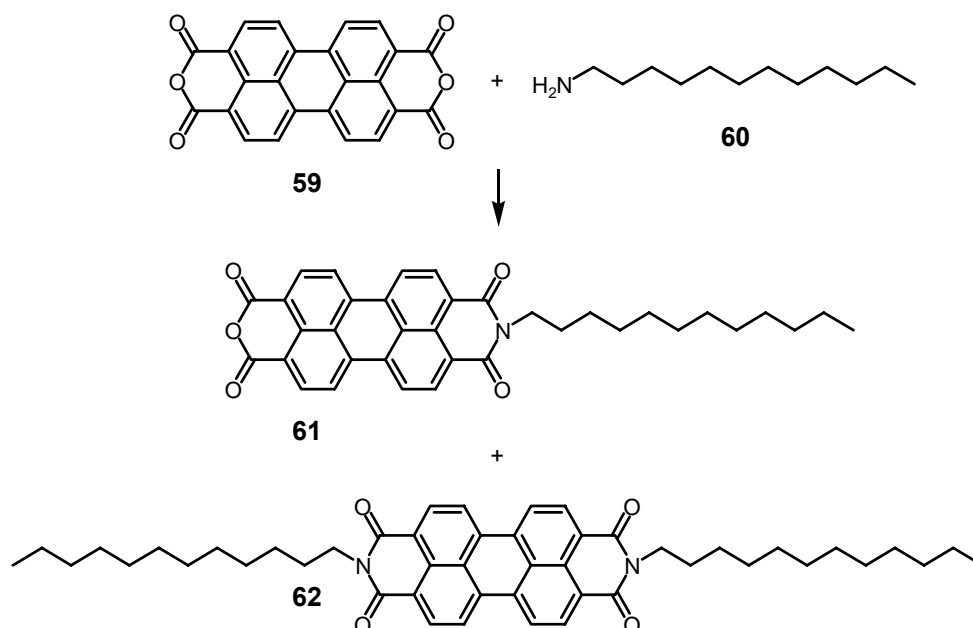


Abbildung 48: Kondensation zum Dodecylperyleneanhydrid.

Allerdings besitzt das beidseitig alkylierte Didodecylperylendiimid **62** sogar eine um den Faktor drei niedrigere Löslichkeit als das Perylendianhydrid **59**.²²² Wahrscheinlich kommen zur π -Stapelung (π -Stacking) der normalen Perylenverbindungen noch attraktive Wechselwirkungen durch die langen Alkylketten hinzu, die über van-der-Waals-Kräfte ähnlich wie bei Fettsäureestern wechselwirken können.

Dagegen kann die Löslichkeit stark erhöht werden, wenn statt primärer Amine sekundäre Amine verwendet werden, da sich nun die aliphatischen Ketten nicht parallel zueinander ausrichten können.

Hierzu war zunächst die Synthese eines langkettigen sekundären Amins nötig. Mit 1-Hexylheptylamin konnten *Langhals et al.*²²² eine stark erhöhte Löslichkeit der Perylenverbindungen zeigen. Von 23 mg / 100 ml Chloroform für das Didodecylperylendiimid **62** stieg die Löslichkeit auf 780 mg / 100 ml n-Heptan für das Bis(hexylheptyl)perylendiimid **66** an.

Ausgehend vom 1-Hexylheptylketon **63** wird zunächst mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumhydroxid das Oxim in Methanol gebildet (Abbildung 49).²²³ Nach Fällung mit Wasser und Extraktion mit Diethylether steht das Oxim **64** fast quantitativ zur Verfügung.

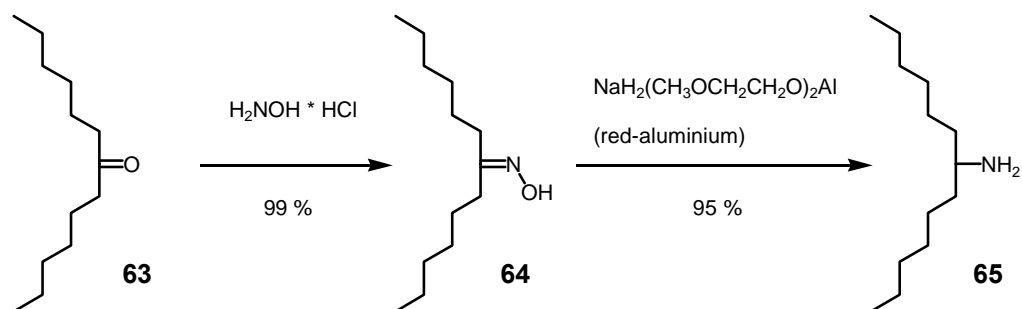


Abbildung 49: Synthese des 1-Hexylheptylamins.

Im nächsten Syntheseschritt wird das Oxim mit Natrium-dihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminat („Red-Aluminium“) in Toluol bei 140 °C reduziert.²²² Dazu wird das Oxim **64** vorgelegt und langsam das Reduktionsmittel hinzugefügt, wobei eine starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Nach Zugabe von Schwefelsäure und anschließender Alkalisierung durch wässrige Natriumhydroxid-Lösung kann das Amin **65** mit sehr guten Ausbeuten von 95 % mit *tert*-Butylmethylether extrahiert werden.

Die direkte Synthese des Hexylheptylperylenemonoimid **67** gelingt nicht, da bei der Reaktion jedes Farbstoffmolekül durch eine einfache Kondensation sehr viel besser löslich ist (siehe oben), als die noch nicht umgesetzten Perylendianhydridmoleküle **59**. Dadurch ist auch die Wahrscheinlichkeit für eine zweite Kondensation dieser Moleküle wesentlich größer. Auch ein Unterschuss an Amin führt nur zu einer Mischung von Perylendiimid **66** und dem nicht umgesetzten Edukt (Abbildung 50).

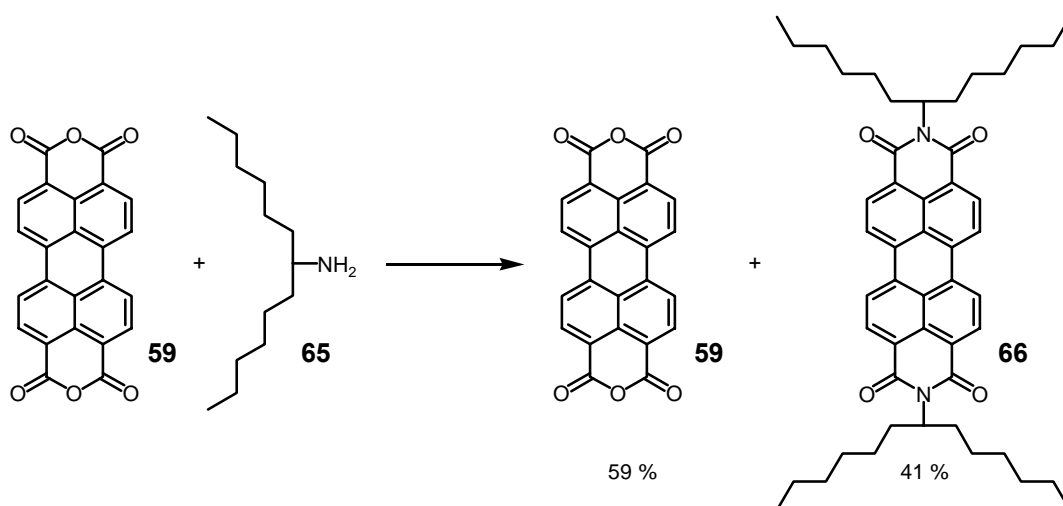


Abbildung 50: Reaktion des Perylendianhydrid mit einem Amin führt nicht zum Perylenmonoimid.

Um dennoch nichtsymmetrisch substituierte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe²²⁴ und damit eine Bindungsmöglichkeit an dem Rotaxan-Reif zu erhalten, ist ein kleiner zweistufiger Umweg nötig.

In der ersten Stufe wird Perylendiimid **66** dargestellt durch Reaktion desamins **65** mit Perylendianhydrid **59**. Als Lösungsmittel kommt dabei Chinolin oder geschmolzenes Imidazol in Betracht. Die Verwendung von Zinkacetat oder Dicyclohexylcarbodiimid als wasserabspaltendes Mittel konnte dabei die Reaktion nicht verbessern.²²⁵ Nach einer Reaktionsdauer von vier Stunden bei 160 °C wird die erkaltete Mischung mit Ethanol aufgeschlemmt, mit Salzsäure versetzt und abfiltriert. Nach ausführlichem Waschen mit wäßriger 10 %-iger Kaliumhydroxid-Lösung und Wasser, kann der verbleibende Rückstand, mit dem nun gut löslichen Produkt säulenchromatographisch getrennt werden. Das in Lösung stark fluoreszierende Bis(hexylheptyl)perylendiimid **66** kann so mit einer Ausbeute von 41 % erhalten werden.

In der zweiten Stufe wird alkalisch hydrolysiert. Dazu wird das Perylendiimid **66** in *tert*-Butylalkohol gelöst und mit Kaliumhydroxid zum Sieden gebracht. Dabei wird der Farbstoff sukzessiv hydrolysiert. Dies ist dementsprechend eine zeitkritische Reaktion und erfolgt am besten unter Dünnschichtchromatographiekontrolle, um den Zeitpunkt für ein möglichst ideales Verhältnis von gewünschtem, einfach verseiftem Perylenmonoimid **67** zu Edukt und zweifach verseiftem Perylendianhydrid **59** zu bestimmen (Abbildung 51).

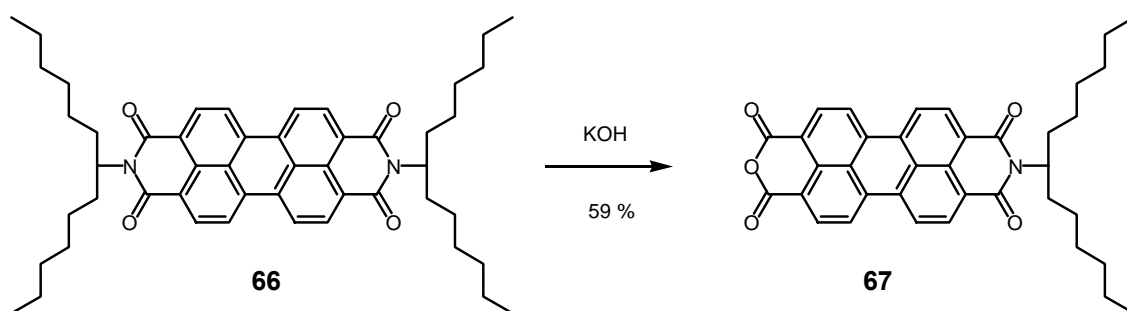


Abbildung 51: Alkalische Hydrolyse zum Perylenmonoimid.

Mit Eisessig und Salzsäure wird eine weitere Hydrolyse unterbunden und nach einer entsprechenden Aufarbeitung kann der rote Farbstoff dann säulenchromatographisch gereinigt werden. Mit dieser Methode steht das ebenfalls in Lösung stark fluoreszierende Perylenmonoimid **67** mit 59 % Ausbeute zur Verfügung und kann mit weiteren Aminen zu nichtsymmetrisch substituierten Farbstoffen umgesetzt werden.

4.2.2 Aminoreif

Als bekannte und bewährte Grundlage für den Reif dienen die erfolgreichen Rotaxansynthesen von *Vögtle et al.*^{68,190,193,226-228} mit dem ursprünglich als Rezeptor für *para*-Benzochinon konzipierten Tetralactamreif **68** (Abbildung 52, links) von *Hunter et al.*¹³⁸

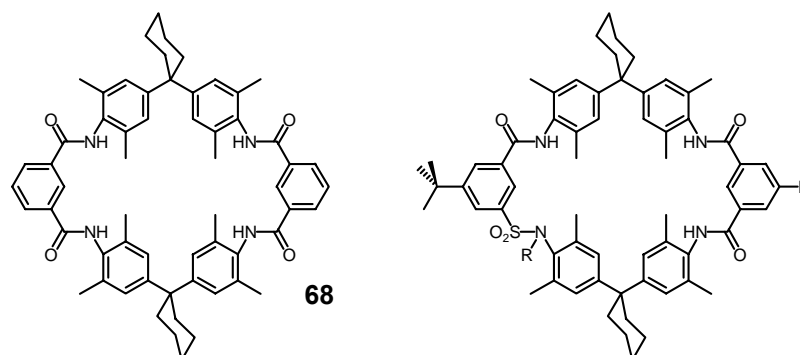


Abbildung 52: Der Tetralactamreif **68** von *Hunter et al.*¹³⁸ und ein *tert*-butyl-substituierter Reif, der die theoretischen Anbindungsmöglichkeiten über eine Sulfonamid-Gruppe und über die zweite Isophthal-Gruppe zeigt.

Diese Tetralactam-Makrocyclen geben die Möglichkeit, Rotaxane mit Hilfe des Amid-Templateffekts^{145,147-149,208} oder des Anionen-Templateffekts^{190,226,229} aufzubauen. Um die allgemeine Löslichkeit zu verbessern, soll hierbei ein Derivat des Reifs mit *tert*-Butylgruppe an einem der beiden Isophthaleinheiten benutzt werden.

Für die Anbindung eines Farbstoffes am Reif stehen generell mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. So kann zum Beispiel eine Amidgruppe bei der Synthese des Tetralactam-Makrocyclus durch eine Sulfonamid-Einheit ausgetauscht werden. Diese lassen sich bereitwillig deprotonieren und erlauben somit eine selektive Alkylierung.²³⁰ Als Alternative ist es auch möglich, die zweite Isophthaleinheit zu funktionalisieren (Abbildung 52, rechts).

Im Hinblick auf den Umfang des gesamten Projektes ist ein flexibler Ansatz, der auch späteren veränderten Ansprüchen genügt, wünschenswert. So bringt die Modifizierung der zweiten Isophthaleinheit einige Vorteile mit sich:

- Das Grundgerüst des häufiger verwendeten Tetralactam-Makrocyclus bleibt bestehen. Dadurch kann auf einen größeren Fundus an Literatur und Daten zurückgegriffen werden, um diese mit einzeilmolekül-spektroskopischen Daten zu vergleichen.
- Bei einer Funktionalisierung in *meta*-Position der Isophthaleinheit bleibt der Reif spiegelsymmetrisch. Gerade bei der Entwicklung neuartiger Strukturen ist dies von Vorteil,

damit die die Synthese begleitende Analytik, insbesondere NMR-Methoden, einfacher ausfällt als bei nichtsymmetrischen Molekülen.

- Des weiteren kann bei der erfolgreichen Synthese des Rotaxans für die Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie dieses für weitere Untersuchungen leicht modifiziert werden. Denn ohne ein komplett neues System entwickeln zu müssen, können, durch die schon erwähnte Substitution einer Amidgruppe durch eine Sulfonamid-Einheit, zusätzlich zu dem schon vorhandenem Farbstoff weitere funktionelle Gruppen dem Rotaxan hinzugefügt werden. Da damit aber die Symmetrie des Reifs aufgehoben wird, sollte dies erst nach der Untersuchung der grundlegenden Einzelmolekül-spektroskopischen Eigenschaften des Rotaxans erfolgen. Dennoch erlaubt diese Substitution auf einfachem Wege die Ausbildung komplexerer Systeme. Eine Sulfonamid-Einheit im Reif führt eine Vorzugsrichtung ein, so daß zusammen mit der nichtsymmetrischen Achse, Cycloenantiomere entstehen und untersucht werden können (Abbildung 53).

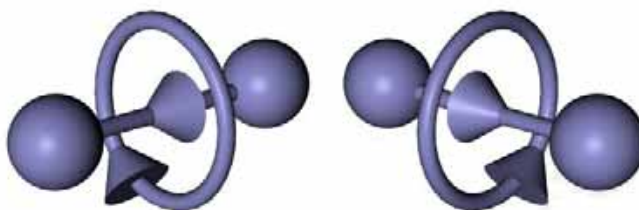


Abbildung 53: Schematische Illustration von Cycloenantiomere. Die eingebauten Pfeile definieren eine Vorzugsrichtung der Atomsequenz.

Die einfachste Methode, einen Farbstoff mit einer Anhydrid-Einheit rigide an ein Molekül zu binden, ist die Bildung eines Imids. Dazu wird aber zunächst eine Amino-Gruppe am Tetralactam-Makrocyclus benötigt. Für die Reifsynthese wird dazu 5-*tert*-Butylisophthalsäure **69** in Thionylchlorid mit einigen Tropfen Dimethylformamid unter Rückfluß zum Dicarbonsäurechlorid **70** umgesetzt.²³¹ Nach entsprechender Aufarbeitung wird ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % erhalten. Analog wird bei der Synthese des 5-Nitroisophthalsäuredichlorid **74** vorgegangen, bei der eine Ausbeute von 46 % erzielt wird. Anschließend wird das 5-*tert*-Butylisophthalsäuredichlorid **70** über fünf Stunden zu 1,1-Bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexan („Hunter-Diamin“) **71** in Dichlormethan getropft, um das Diamin („verlängerter *tert*-Butylbaustein“) **72** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit 74 % Ausbeute zu erhalten.

Um die Ausbeute an Polymereren und Catenanen möglichst gering zu halten, wird der Makrocyclus unter Verdünnungsbedingungen mit 5-Nitroisophthalsäuredichlorid **74** geschlossen. Durch die Absenkung der Konzentration wird die Wahrscheinlichkeit vergrößert, daß ein Isophthalsäuredichlorid, welches mit einer Amino-Gruppe des Diamins reagiert auch mit der zweiten Gruppe des gleichen Moleküls reagiert. Zur Vermeidung von Catenanen hilft dies nur bedingt, da Wasserstoffbrückenbindungen ein zweites Diamin **72** binden können (siehe 3.3.5.1 Amidverknüpfte Strukturen) und somit die Catenanbildung begünstigt wird.

Für den Ringschluß wird das 5-Nitroisophthalsäuredichlorid **74** in Dichlormethan gelöst. Eine weitere Lösung mit dem Diamin („verlängerten *tert*-Butylbaustein“) **72** und Triethylamin in Dichlormethan wird angesetzt. Beide Lösungen werden anschließend gleichzeitig in eine Vorlage von Dichlormethan über mehrere Stunden synchron hinzuge tropft. Die Lösungsmittel werden nach längerem Rühren entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung wird der Nitro-Reif **75** als hellbeiger Feststoff mit 30 % Ausbeute erhalten.

Durch Zinn(II)chlorid in Ethanol unter Rückfluß kann nun die Nitro-Gruppe des Reifes zum Amin reduziert werden. Mit wäßriger Natriumhydroxidlösung wird ein pH-Wert von 10 eingestellt, um das Zinn als Zinn(IV)-Oxidhydrate zu fällen. Zu stark alkalische Lösungen führen auf Grund des amphoteren Charakters von Zinn(IV) zur Bildung des Hexahydroxy-Dianions. Bei pH-Wert 10 dagegen kann der Amino-Reif **76** filtriert und die Zinnverbindungen entfernt werden. Das Filtrat wird anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet und mit einer guten Ausbeute von 90 % steht danach der aminosubstituierte Tetralactam-Makrocyclus zur Verfügung.

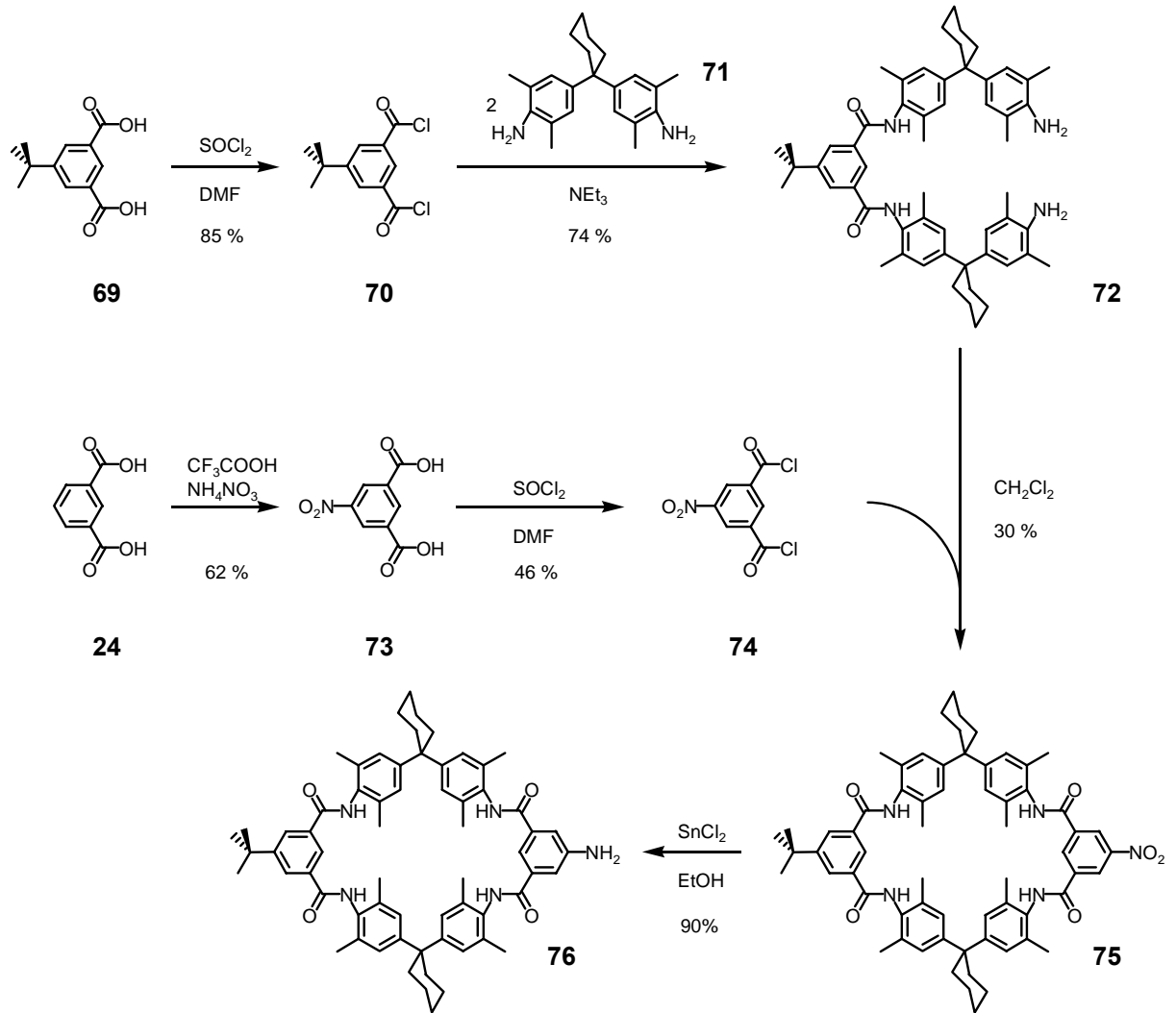


Abbildung 54: Synthese des Amino-Tetralactam-Makrocyclus.

4.2.3 Amino-Reif und Imidbildungen mit Perylenfarbstoffen

Mit der Darstellung des Amino-Reifs **76** und des Perylenmonoimids **67** sollte in einer einfachen Kondensationsreaktion der Farbstoff mit dem Reif zum Imid gekoppelt werden. Dies gelang trotz mehrerer Ansätze mit verschiedenen Bedingungen nicht.

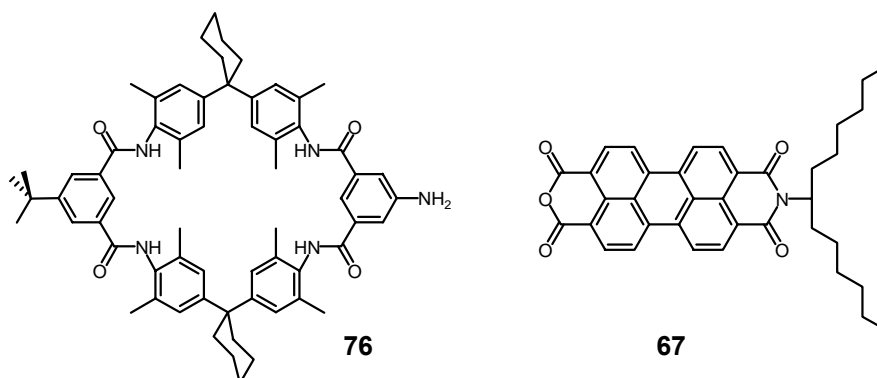


Abbildung 55: Der Amino-Reif und der Perylenmonoimidfarbstoff.

Um der Ursache auf den Grund zu gehen, wurden daraufhin verschiedene Reaktionen mit Probesubstanzen durchgeführt. Als Bestandteil des Tetralactam-Makrocyclus wurde deshalb 5-Aminoisophthalsäure in Imidazol mit dem Perylendianhydrid **59** versetzt. Die Standardbedingungen, wie sie für das Perylendiimid **66** Verwendung finden, brachten aber keine erfolgreiche Umsetzung mit sich. Statt dessen entstanden nach längerer Zeit nur Nebenprodukte. Der Versuch wurde bei 100, 120 und 140 °C wiederholt. Aber auch die Zugabe von Zinkacetat und Triethylamin als Lewis-Base und zur Deprotonierung der durch die Säure protonierten Amino-Gruppe führte nicht zum gewünschten Produkt. Auch Chinolin, Chloroform oder Toluol als Lösungsmittel veränderten dies nicht.

Damit ausgeschlossen werden konnte, daß es nicht an den Säurefunktionen liegt, wurden die Versuche mit dem Methyl-geschützten 5-Aminoisophthalsäuredimethylester wiederholt, ohne zu einer Umsetzung zu gelangen.

Um auch die Möglichkeit von Löslichkeitseffekten Rechnung zu tragen, wurden statt dem wenig löslichen Perylendianhydrid **59** die Reaktionen mit dem besser löslichen Perylenmonoimid **67** durchgeführt. Auch dies führte nicht zur gewünschten Umsetzung.

Dagegen funktionierte die Reaktion auf Anhieb mit 1,2-Diaminoethan und dem einseitig *tert*-Butoxycarbonyl (BOC) geschützten Analogon.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe (Tabelle 1) ließen zunächst vermuten, daß aliphatische Amine mit dem Anhydrid des Farbstoffes reagieren und aromatische Amine nicht.

R =	R' =	Produkt
		Ja
		Nein
		Nein
		Nein
		Nein
		Ja
		Ja
		Ja

Tabelle 1: Übersicht einiger Reaktionen zur Perylendiimid Darstellung.

Literaturbekannt²²⁵ ist allerdings die Synthese des symmetrischen Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-perlendiimid **78**. Um einen systematischen Fehler bei den vorangegangenen Versuchen mit den aromatischen Verbindungen auszuschließen, wird deshalb 2,5-Di-*tert*-butylanilin mit dem Perylendianhydrid **59** in Imidazol auf 160 °C erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit kann mit Ethanol aufgeschlämmt, mit Salzsäure angesäuert und abfiltriert werden. Anschließend wird gewaschen und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Dabei wird das rote Produkt **78** mit 45 % Ausbeute erhalten (Abbildung 56).

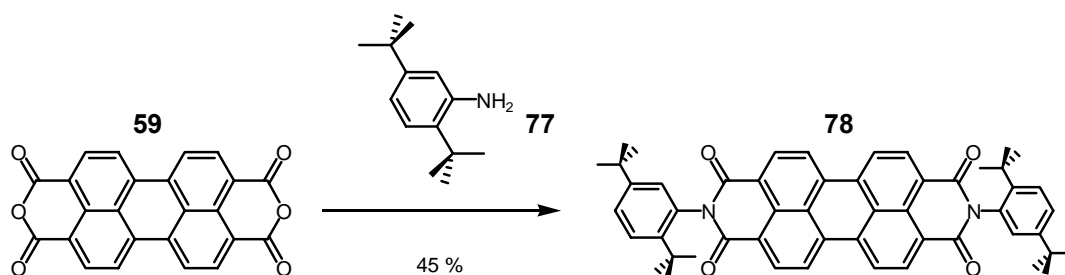


Abbildung 56: Reaktion des Perylendianhydrids mit dem aromatischen 2,5-Di-*tert*-butylanilin.

Damit zeigt sich, daß auch aromatische Amine mit dem Farbstoffanhydrid reagieren und daher muß überlegt werden, was die bisherigen Versuche unterscheidet. Ein weiterer Unterschied besteht in den elektronischen Eigenschaften der verwendeten Systeme. So sind Carbonsäuren und Carbonsäureester stark elektronenziehende Gruppen, während *tert*-Butylgruppen am Aromaten und Alkyl-Gruppen allgemein eher einen elektronenliefernden Einfluß ausüben.

Sollte die Reaktion tatsächlich so stark von den elektronischen Eigenschaften der Amine abhängig sein, so müssen auch andere aktivierte Aniline umgesetzt werden können. Um dies zu überprüfen wird Perylenmonoimid **67** in Imidazol mit 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin **129** versetzt. Mit vier Methyl- und einer zusätzlichen Amino-Gruppe sollte dieser Anilin-Aromat für eine Reaktion sogar elektronenreicher als 2,5-Di-*tert*-butylanilin **77** sein und vielleicht sogar eine bessere Ausbeute ergeben. Unter den gleichen Bedingungen, wie bei den anderen Versuchen, gelingt auch hier auf Anhieb die Umsetzung und liefert den neuen Farbstoff **79** mit einer guten Ausbeute von 73 % (Abbildung 57).

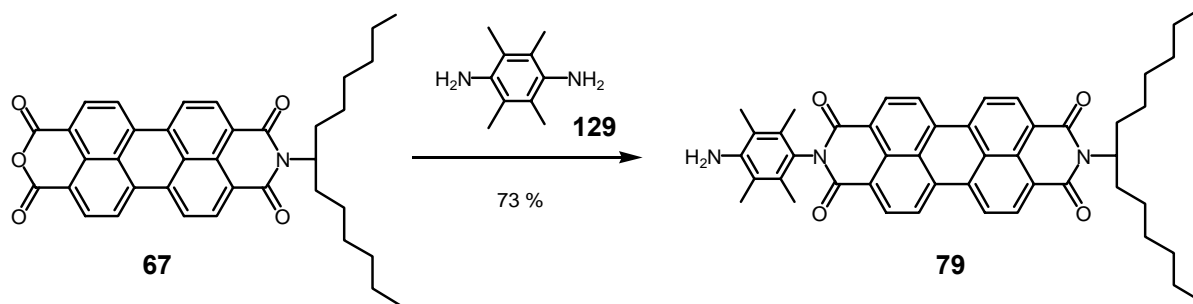


Abbildung 57: Eine weitere Reaktion des Perylenmonoimids mit einem elektronenreichen Aromaten.

Interessanterweise ist beim gelösten Tetramethylanilinperylendiimid **79** im Vergleich zu den anderen Perylenfarbstoffen bei einer Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 366 nm keine Fluoreszenz zu beobachten. Das freie Elektronenpaar des Amins sorgt hierbei vermutlich für einen $n-\pi$ -Elektronentransfer der den angeregten Zustand quenchet. Dies ändert sich aber schlagartig, wenn Essigsäurechlorid oder Triphenylessigsäurechlorid hinzugegeben werden und mit der freien Amino-Gruppe des Farbstoffes das Amid bilden (Abbildung 58). Auch durch Protonierung mit Säuren läßt sich die Fluoreszenz einschalten, da nun kein freies Elektronenpaar mehr zur Verfügung steht. Anschließend kann durch Zugabe von Basen und damit verbundener Deprotonierung des Amin-Stickstoffes die Fluoreszenz wieder ausgeschaltet werden. Durch die immer wieder wiederholbare Prozedur der Protonierung/Deprotonierung ist Tetramethylanilinperylendiimid **79** auch ein Säure/Basen-abhängiger Fluoreszenzschalter.

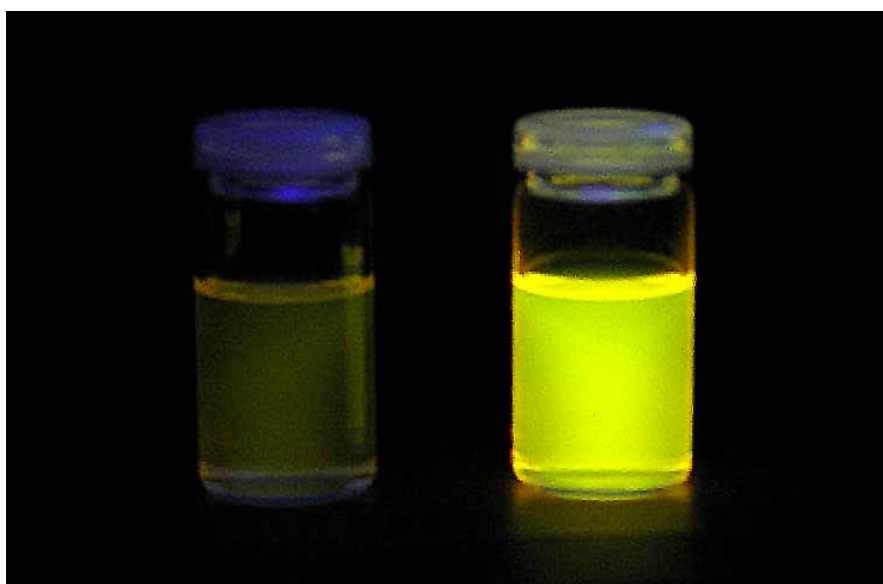


Abbildung 58: Tetramethylanilinperylendiimid **79** (links) und das Acetamidderivat (rechts) bei 366 nm.

Ein anderer Aromat mit elektronenliefernden Substituenten ist 4-Brom-2,6-dimethylanilin **80**. Die elektronenziehende Brom-Gruppe steht dabei in Konkurrenz zu den Methyl-Gruppen. Vermutlich ist sogar der ganze Aromat leicht elektronenärmer im Vergleich zum unsubstituierten Anilin. 4-Brom-2,6-dimethylanilin **80** wird dazu benutzt, um eine neue funktionelle Gruppe in den Perylenfarbstoff einzuführen (Abbildung 59). Tatsächlich gelingt auch hier die Synthese mit 38 % Ausbeute, bei den gleichen Bedingungen, wie bei den anderen Perylen-Reaktionen. Der Zusatz von Zinkacetat scheint dabei keinen Einfluß auf die Menge des gewonnenen Produkts zu haben. Dadurch steht nun auch ein Brom-Perylenfarbstoff zur Verfügung, der mit seiner Halogen-Gruppe auch Zugang zu Kreuzkupplungen ermöglichen soll.

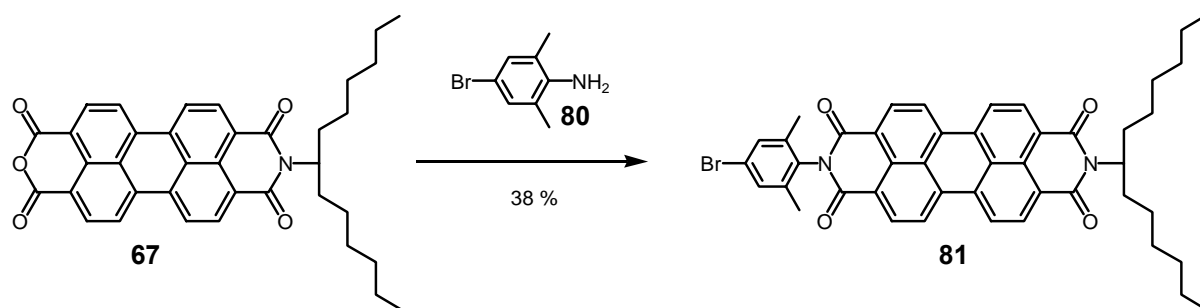


Abbildung 59: Darstellung des 4-Brom-2,6-dimethylphenylperylendiimid **81**.

Interessant anzumerken ist, daß bei stark elektronenziehenden Substituenten, wie den Carbonsäurederivaten, kein Umsatz stattfindet. Die leicht elektronenarme 4-Brom-2,6-dimethylphenyl-Einheit führt zur niedrigsten Ausbeute mit 38 %. Das elektronenreicherer 2,5-Di-*tert*-butylanilin **77** steigert die Ausbeute des entsprechenden Farbstoffes auf 45 %. Die Darstellung mit dem elektronenreichsten Anilin zum Tetramethylanilinperylendiimid **79** führt mit 73 % auch zur größten Ausbeute. Auch wenn alle Moleküle und Reaktionen vielleicht nicht direkt miteinander vergleichbar sind, so zeigt dies doch eine gewisse Tendenz, die in dieser Stärke nicht erwartet wurde und die es Wert wäre, außerhalb dieser Arbeit genauer untersucht zu werden.

Um die Kreuzkupplung eines Fluoreszenzfarbstoffes über eine rigide Dreifachbindung zu ermöglichen, wurde auch die Darstellung eines Ethinylphenyl-Perylenfarbstoffes versucht. Dies scheitert allerdings an der Zersetzung des Ethinylanilins bei 103 °C, da die meisten Imid-Bildungen bei den Perylenfarbstoffen in einem Temperaturbereich von 140 °C bis 160 °C stattfinden. Bei kleineren Temperaturen, auch über Reaktionszeiträume von mehreren Wochen, ist dagegen keine Umsetzung zu beobachten.

Damit dennoch Ethinyl-Fluoreszenzfarbstoffe als Beispielsubstanzen zu Verfügung stehen, werden Pyren-Derivate benutzt. Diese können ebenfalls als Fluoreszenzfarbstoffe fungieren, haben aber gegenüber Perylenderivaten den Nachteil, daß sie eine nicht so gute Quantenausbeute und eine kleinere Photostabilität besitzen.

So konnte das Brompyren **82** in einer Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen **83** und anschließender Entschützung mittels Tetrabutylammoniumfluorid in das Ethinylpyren **84** überführt werden (Abbildung 60).

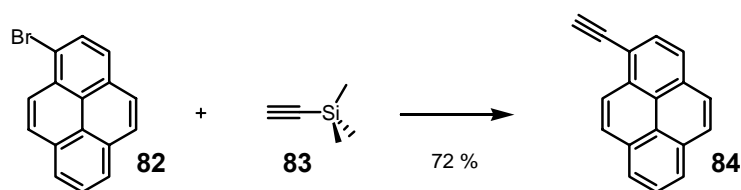


Abbildung 60: Umsetzung von Brompyren zu Ethinylpyren.

Auch gelingt die vierfache Umsetzung von Tetrabrompyren **85** nach *Sankararaman et al.*²³² mit Trimethylsilylacetylen zum geschützten Tetrakisethinylpyren **86** (Abbildung 61). Dieser Farbstoff fluoresziert nicht nur in Lösung, sondern ist auch ein sehr guter Feststoff-Fluoreszenzfarbstoff. Die aus der Literatur bekannte Ausbeute konnte dabei für die Sonogashira-Reaktion von 33 % auf 50 % gesteigert werden. Später kann dieser vierfach substituierte Farbstoff nach der Entfernung der Schutzgruppen auch dazu verwendet werden, als Fluoreszenzmittelstück vier Reife mit einer Kreuzkupplungsreaktion zu verbinden. In einer Rotaxansynthese würde dies dann zu einem [5]-Rotaxan mit vier Achsen führen.

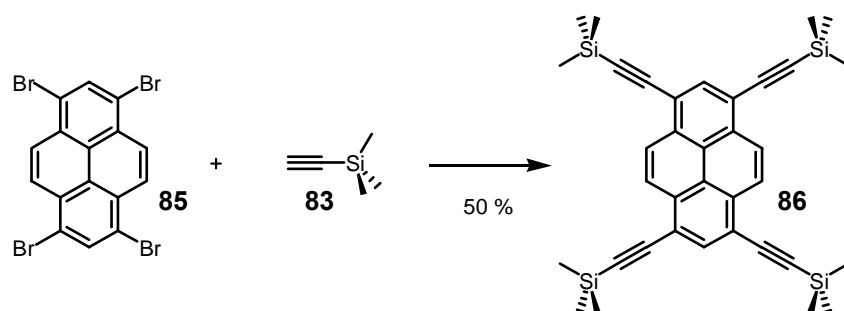


Abbildung 61: Darstellung des 1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilylethinyl)pyren **86**.

4.2.4 Carbonsäurereif

Mit der Darstellung des Tetramethylanilinperylendiimid **79** liegt ein Farbstoff mit Amino-Gruppe vor. Dieser Fluoreszenzfarbstoff kann nicht mehr direkt, wie ursprünglich geplant, ein Imid mit dem Amino-Reif **76** ausbilden. Natürlich besteht die Möglichkeit, den Farbstoff oder den Reif weiter zu modifizieren oder aber durch Abstands-Gruppen (Spacer) direkt miteinander zu verbinden. So könnte man aktivierte aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren benutzen, um die beiden Amine zu verknüpfen (Abbildung 62).

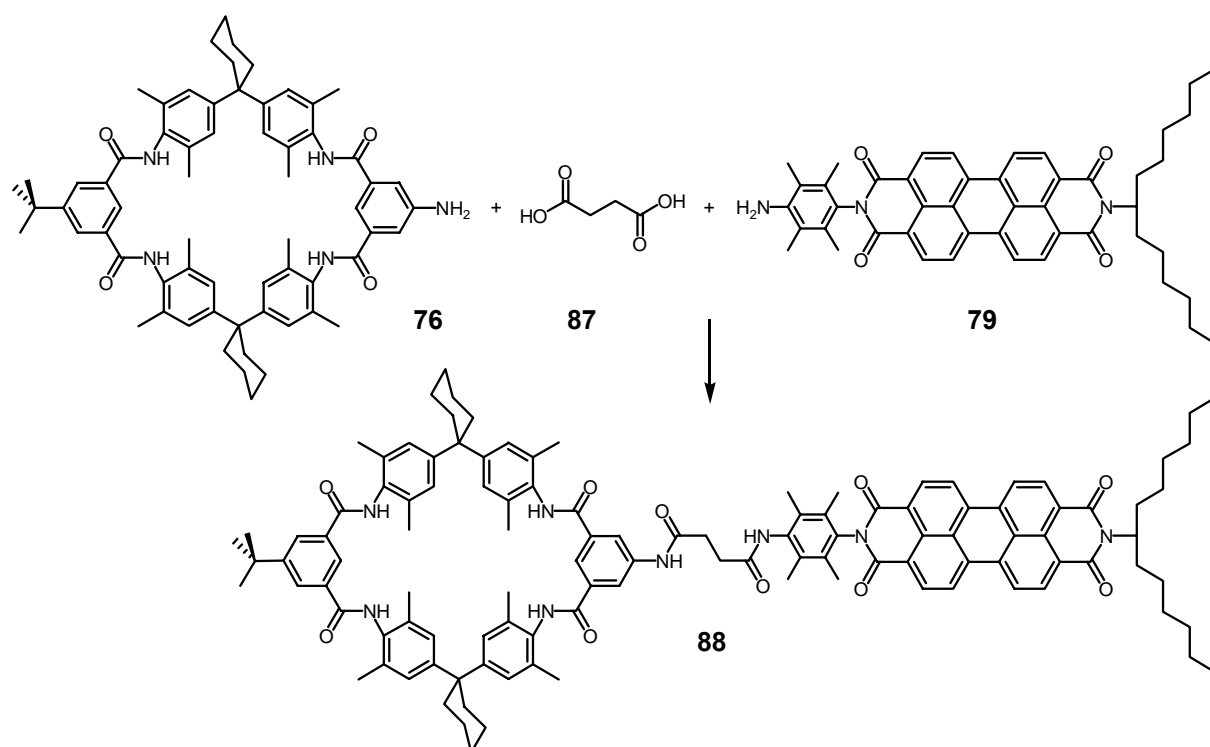


Abbildung 62: Theoretische Verknüpfungsmöglichkeit des Amino-Reifs mit dem Amino-Farbstoff.

Der Nachteil wäre allerdings, daß das ganze System wesentlich flexibler werden würde und damit eine einzelmolekül-spektroskopische Untersuchung enorm erschwert oder sogar unmöglich gemacht würde. Eine andere Möglichkeit ist das Invertieren der funktionellen Gruppen. Statt eines Amino-Reifs mit einem Carbonsäureanhydridfarbstoff kann man auch einen Carbonsäurereif mit einem Aminofarbstoff verknüpfen.

Für die Darstellung eines Carbonsäurereifs muß zunächst Benzol-1,3,5-tricarbonsäure-1-ethylester²³³ **90** dargestellt werden. Dazu wird Trimesinsäureethylester **89** möglichst nur zweifach mit Kaliumhydroxid hydrolysiert (Abbildung 63). Da die Disäure **90** nicht von der

Monosäure getrennt werden kann, wird das Produkt mit 61 % Ausbeute als ein Gemisch aus beiden Substanzen im Verhältnis von 2:1 erhalten.

In Thionylchlorid mit einigen Tropfen Dimethylformamid, als Katalysator, wird das Gemisch in das Säuredichlorid **91** mit einer Ausbeute von 68 % überführt.

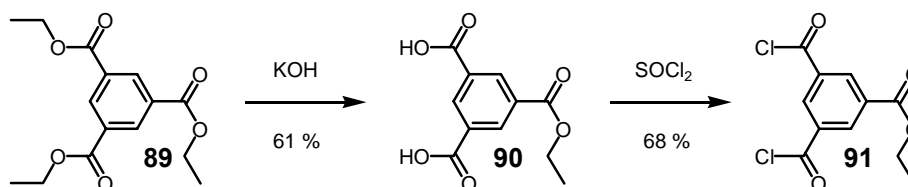


Abbildung 63: Reaktionsschritte der Säurechloridherstellung für den Carbonsäurereif.

Analog zur Synthese des Amino-Reifs **76** wird das Säuredichlorid **91** dann zu einer Lösung von Bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexan („Hunter-Diamin“) **71** in Dichlormethan getropft. Dadurch wird das Diamin („verlängerten Säure-Baustein“) **92** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit 41 % Ausbeute erhalten (Abbildung 64).

Das Diamin („verlängerter Säure-Baustein“) **92** wird anschließend mit Triethylamin in Dichlormethan gelöst. Eine weitere Lösung von 5-*tert*-Butylisophthalsäuredichlorid **70** in Dichlormethan wird angesetzt und beide Lösungen werden dann synchron über mehrere Stunden zu einer Vorlage von Dichlormethan unter Verdünnungsbedingungen getropft. Nach weiterem Rühren kann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt werden. Säulenchromatographisch wird an Kieselgel gereinigt, so daß anschließend der Ester-Reif **93** mit 43 % zur Verfügung steht.

Eine weitere Hydrolyse mit Kaliumhydroxid in Ethanol und Tetrahydrofuran führt schließlich zum Carbonsäurereif **94** mit einer fast quantitativen Ausbeute (Abbildung 64).

Um die Säurefunktion des Carbonsäurereifs **94** zu aktivieren und mit dem Tetramethylanilinperylendiimid **79** zu verknüpfen, kann der Reif nicht mit Thionylchlorid oder Oxalylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt werden. Zahlreiche Versuche führten nur zu einer Zersetzung des Reifes. Als Alternativen wurden Aktivester wie DCC (Dicyclohexylcarbodiimid) und PyBop (Benzotriazol-1-yloxyppyrolidinophosphonium hexafluorophosphat)²³⁴ eingesetzt. Massenspektrometrische Untersuchungen konnten zwar die Darstellung der Ester zeigen, bis auf kleine Signale für das gewünschte Produkt blieb aber eine weitere Umsetzung aus. Ein Grund dafür könnten die zu hohen sterischen Anforderungen für diese Reaktionen sein, da kleinere Moleküle wie Propylamin oder Methanol ohne Probleme umgesetzt werden konnten.

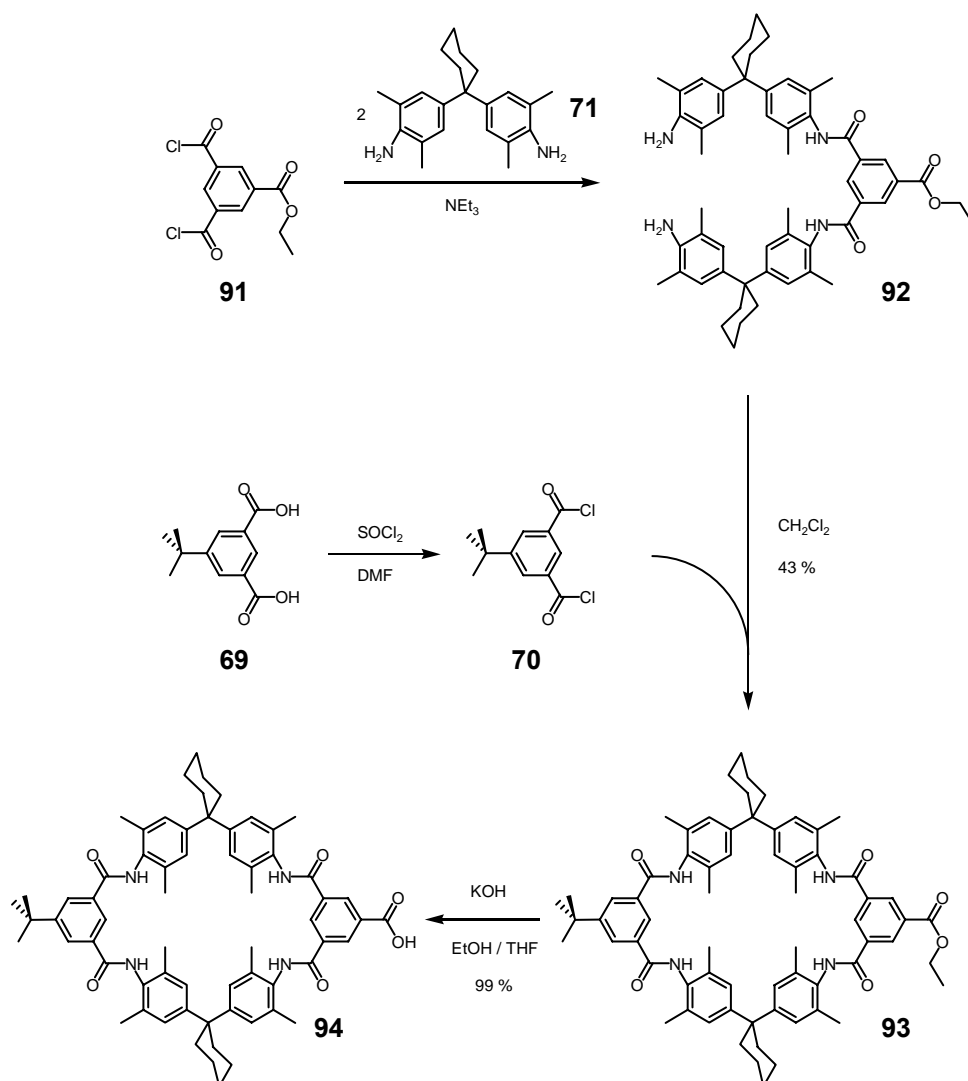


Abbildung 64: Darstellung des Carbonsäurereifs.

4.2.5 Triflat-Reif

Moderne Methoden zur Verknüpfung von zwei Molekülen involvieren häufig metallorganische Kreuzkupplungen, da sie, wenn anwendbar, häufig gute und reproduzierbare Ausbeuten liefern.

Eine Möglichkeit, um den Farbstoff und den Reif miteinander zu verbinden, ist eine Sonogashira-Reaktion. Mit dem auch im Hinblick auf Kreuzkupplungen entwickelten Brom-Perylenfarbstoff **81** wird dafür nur noch ein Tetralactam-Makrocyclus mit terminaler Alkin-Einheit gebraucht.

Dazu wird 5-Hydroxyisophthalsäuredimethylester **95** in Toluol und Pyridin bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit Trifluorsulfonsäureanhydrid versetzt. Nach Aufarbeitung steht damit 5-Triflatdimethylester **96** mit einer sehr guten Ausbeute von 95 % zur Verfügung (Abbildung 65).

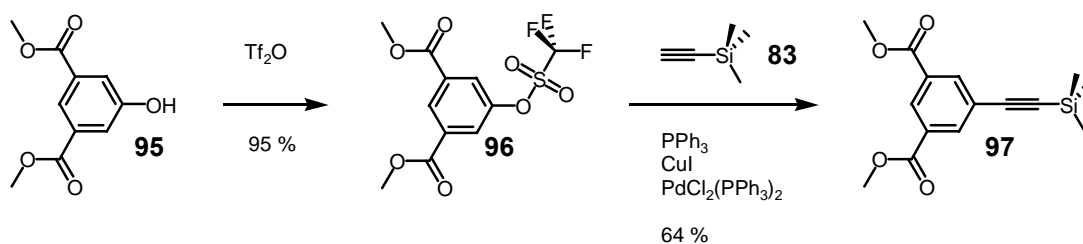


Abbildung 65: Reaktionsschritte zum 5-Trimethylsilylethynyl-isophthalsäuredimethylester.

Eine anschließende Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator in Triethylamin und Pyridin führt mit einer Ausbeute von 64 % zum 5-Trimethylsilylethynyl-isophthalester **97**.

Mit Kaliumhydroxid in Methanol wird unter Rückfluß hydrolysiert. Dabei werden nicht nur die Methylester zur Carbonsäure verseift, sondern gleichzeitig die Trimethylsilylschutzgruppe entfernt. Die so entstandene 5-Ethynyl-isophthalsäure **98** wird mit 37 % Ausbeute erhalten (Abbildung 66).

Zur Ausbildung des Säurechlorids wird mit Thionylchlorid in Chloroform und einigen Tropfen Dimethylformamid auf 50 °C erhitzt. Es wird abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Umkristallisieren des Filtrats führt zum Ethynyl-Säurechlorid **99** mit 22 % Ausbeute.

Die anschließende Umsetzung mit dem „verlängerten *tert*-Butylbaustein“ **72** zum Acetylen-Tetralactam-Makrocyclus **100** funktioniert und konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch gelang eine saubere Isolierung bislang nicht.

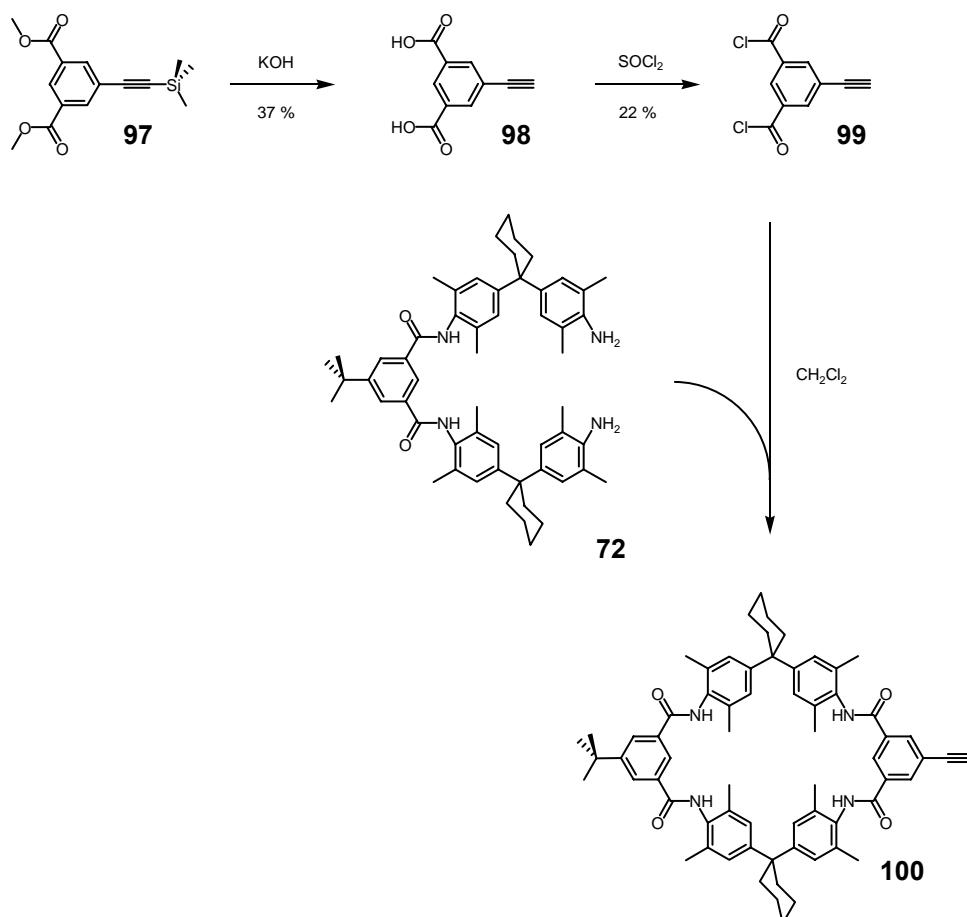


Abbildung 66: Synthese des Ethynyl-Tetralactam-Makrocyclus.

Eine andere Möglichkeit, Zugang zum Acetylen-Reif **100** zu erhalten besteht über die Synthese eines Triflat-Reifes. Hierzu wird zunächst 5-Hydroxyisophthalsäure **101** in Pyridin mit Essigsäureanhydrid versetzt, um die 5-Acetoxyisophthalsäure **103** mit 60 % Ausbeute zu erhalten (Abbildung 67). Die darauf folgende Säurechlorid-Darstellung erfolgt analog den anderen Säurechloriden mit Thionylchlorid. Dabei entsteht mit einer Ausbeute von 69 % das 5-Acetoxyisophthalsäuredichlorid **104**.

Das Säurechlorid **104** kann nun wiederum mit dem Diamin („verlängerten *tert*-Butylbaustein“) **72** einen Makrocyclus bilden. Dazu werden beide Substanzen in Dichlormethan gelöst und synchron unter Verdünnungsbedingungen über mehrere Stunden zu einer Dichlormethanvorlage getropft. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung liegt der Acetoxy-Reif **105** als weißer Feststoff mit 43 % Ausbeute vor (Abbildung 67).

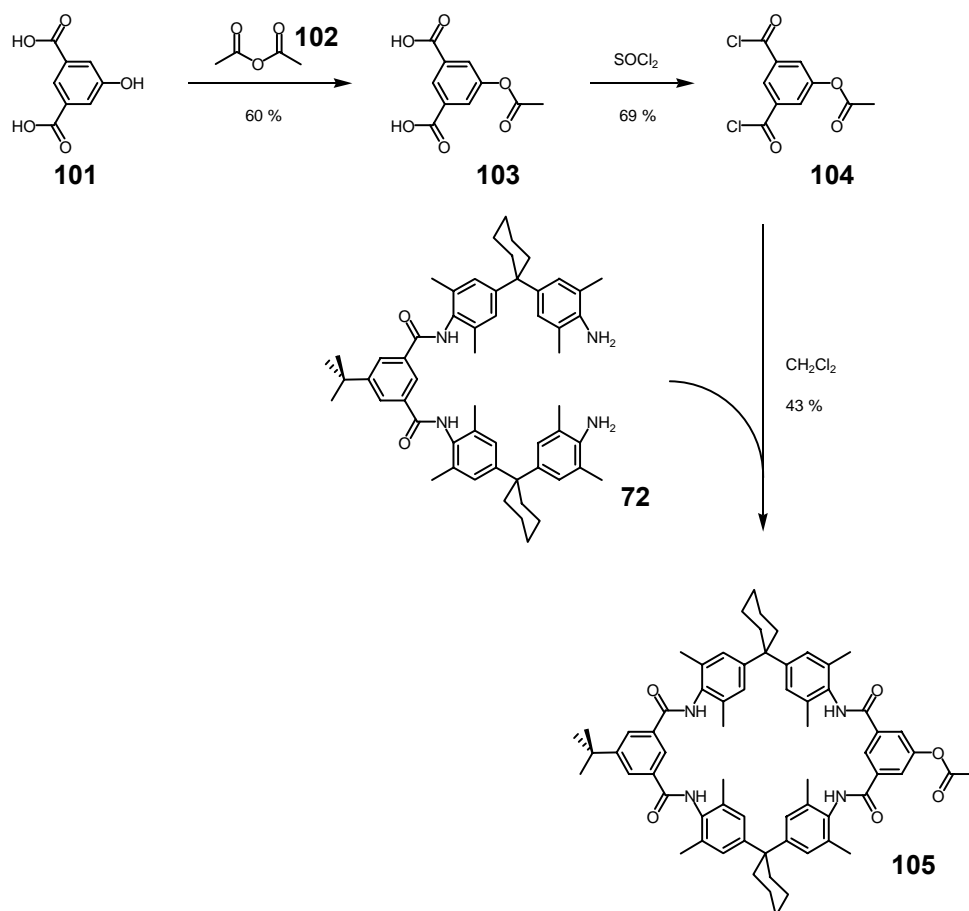


Abbildung 67: Synthese des Acetoxy-Reifs.

Eine Hydrolyse mit Kaliumhydroxid in Dioxan und Wasser führt zum Hydroxy-Reif **106** mit einer sehr guten Ausbeute von 95 %. Nun wird vorsichtig zum Hydroxy-Reif **106** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Trifluorsulfonsäureanhydrid getropft. Nach entsprechender Aufarbeitung steht anschließend der hellbeige Triflat-Reif **107** mit einer Ausbeute von 87 % zur Verfügung (Abbildung 68). Der durch eine Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen gebildete Acetylen-Tetralactam-Makrocyclus **100**, konnte wie bei der zuvor beschriebenen Syntheseroute bisher nicht isoliert und nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

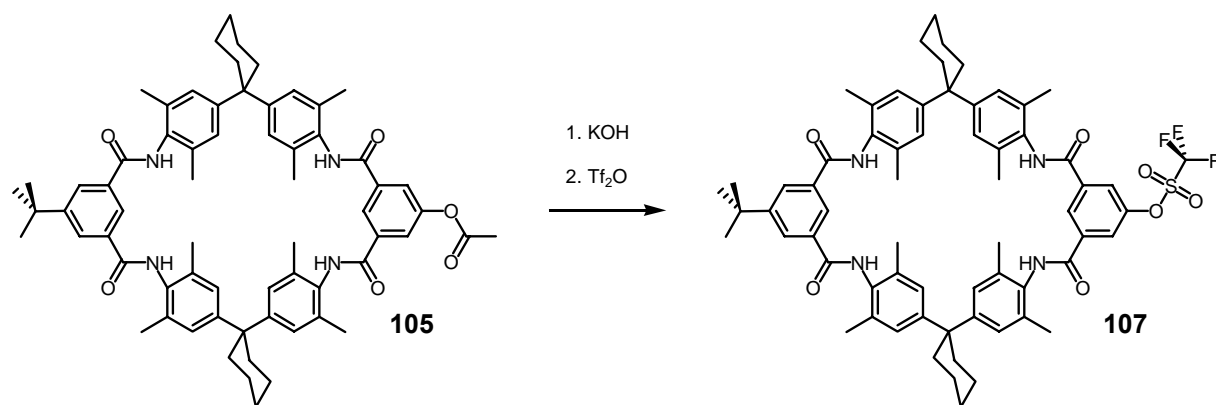


Abbildung 68: Darstellung des Triflat-Reifs.

4.2.6 Suzuki-Kreuzkupplungen von Farbstoff und Reif

Eine weitere metallorganische Kreuzkupplungsmethode ist die Suzuki-Miyaura Reaktion.²³⁵⁻²⁴² Diese Palladium-katalysierte Kreuzkupplung verknüpft Arylhalogenide und Organoboronsäuren miteinander. Dies funktioniert auch mit der Triflat-Gruppe, die von der Reaktivität bei Kreuzkupplungen häufig einem Bromsubstituenten ähnelt.²⁴³ Die Verknüpfung zweier Arylgruppen von Farbstoff und Reif mittels der Suzuki-Reaktion hat für ein einzelmolekül-spektroskopisch untersuchbares Rotaxan wieder den schon angesprochenen Vorteil, daß diese Bindung nicht zu flexibel ist und damit die Untersuchungen erleichtert. Außerdem ist die Bindung sehr stabil gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperatur, Sauerstoff oder Feuchtigkeit.

Um die generelle Anwendbarkeit einer Suzuki-Kreuzkupplung am Reif zu zeigen, wird zunächst Pyrenboronsäure **108** mit dem Triflat-Reif **107** umgesetzt (Abbildung 69). Pyren ist wie Perylen als Fluoreszenzfarbstoff geeignet und wird auch in der Einzelmolekül-Spektroskopie angewendet.^{244,245} Allerdings besitzt Pyren in der Regel eine kleinere Photostabilität und Quantenausbeute. Nach entsprechender Reaktion und säulenchromatographischer Aufarbeitung kann der Pyren-Reif **109** mit 19 % Ausbeute erhalten werden.

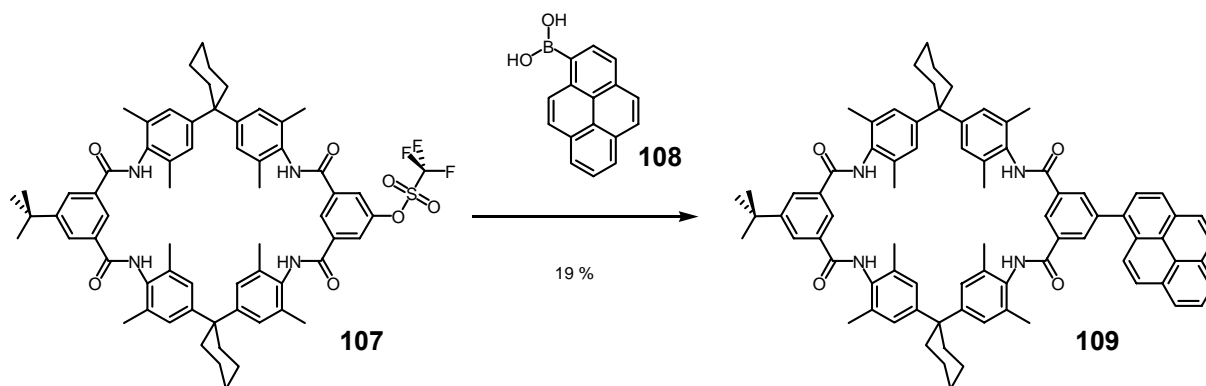


Abbildung 69: Suzuki-Kreuzkupplung zum Pyren-Reif.

Damit steht nun ein Fluorophor-substituierter Makrocyclus zur Verfügung und kann in einer Rotaxansynthese eingesetzt werden. Gleichzeitig zeigt dies damit die prinzipielle Verwendbarkeit von Kreuzkupplungen am Reif. Abbildung 70 zeigt das Anregungs- und Emissionsspektrum des Pyren-Reifs in Dichlormethan. Das Maximum der Hauptbande für das Anregungsspektrum liegt bei 350 nm, was bei Pyren einem $\pi-\pi^*$ Übergang entspricht. Die Bande zeigt keine ausgeprägte Feinstruktur, wie beim unsubstituierten Pyren (vgl. Abbildung 9). Mit 406 nm für das Maximum des Emissionsspektrums kann eine Excimer-Bildung bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/L ausgeschlossen werden, dessen Bande ansonsten bei etwa 480 nm wie bei anderen Pyrenderivaten erwartet wird.

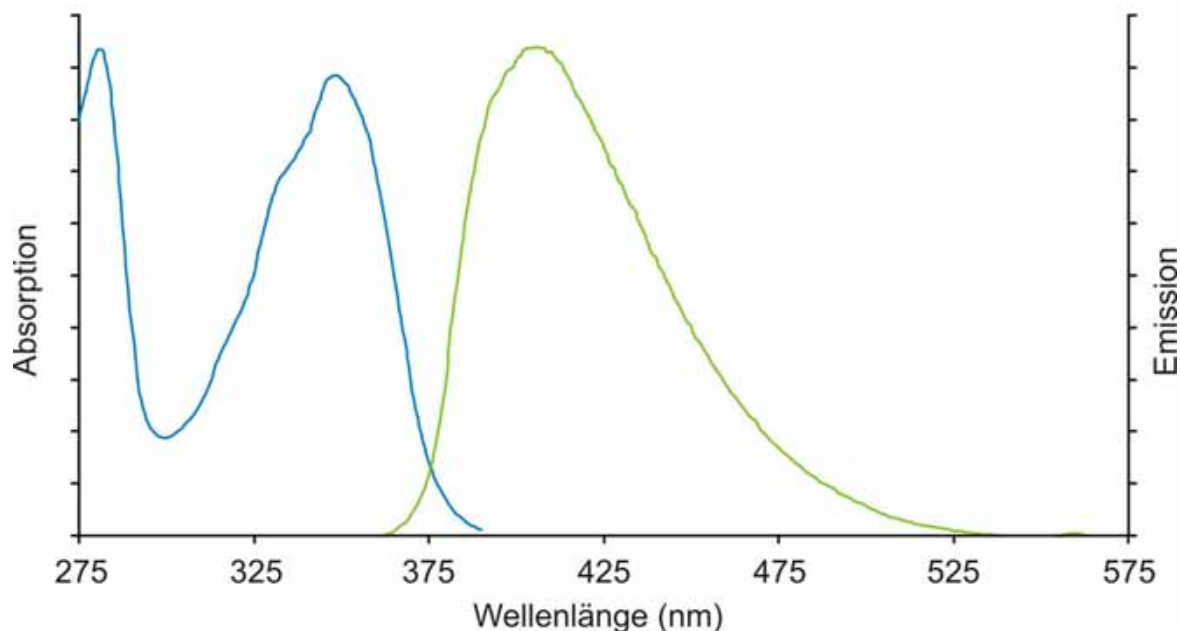


Abbildung 70: Anregungs- und Emissionsspektrum des Pyren-Reifs.

Um auch einen Perylen-substituierten Reif zu erhalten, wird der Triflat-Reif **107** mit Pinacolboran **108** nach *Dupas et. al.*²⁴³ umgesetzt. Dies soll anschließend die invertierte Reaktion eines Boronsäure-Reifs mit einem Halogenid-Farbstoff ermöglichen.

Statt den Boronsäureester-Reif **110** zu bilden, führt dies aber zur Substitution der Triflat-Gruppe durch ein Wasserstoffatom und damit zum einfachen *tert*-Butyl-Reif **22**. Dagegen gelingt die Borylierung durch Benutzung des von *Miyaura et al.*²⁴⁶ beschriebenen Bis(pinacol)diboran **109** (Abbildung 71). Dabei sind die genauen Reaktionsbedingungen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden, wie Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel und Kaliumacetat als Base, einzuhalten, da kleine Abweichungen oft schon nicht mehr das gewünschte Produkt ergeben. Wie auch bei der vorigen Suzuki-Reaktion, ist die Triflat-Gruppe am elektronenarmen Aromaten sehr anfällig gegenüber Änderungen der basischen Bedingungen. So neigt sie stark zur Abspaltung unter Ausbildung eines Phenols.²⁴⁷

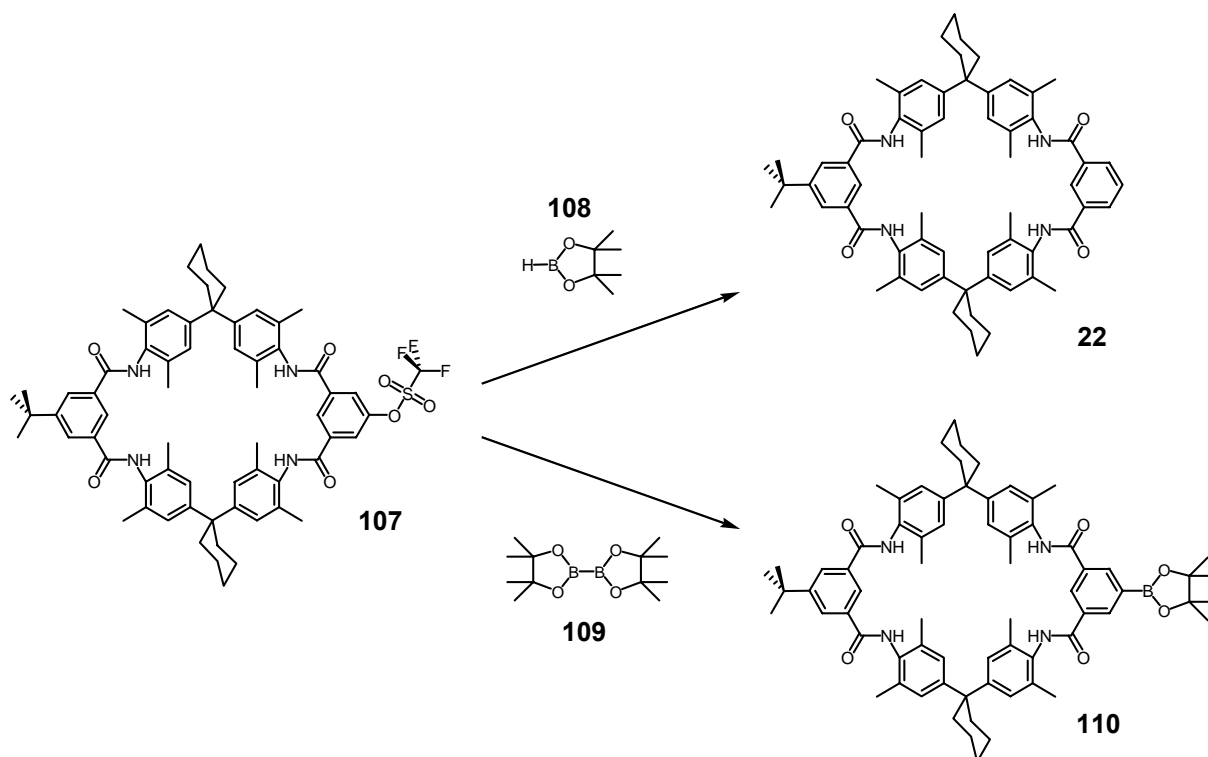


Abbildung 71: Reaktion des Triflat-Reifs mit Pinacolboranester.

Der Pinacolboronsäurereif **110** kann nun mit dem Brom-Perylenfarbstoff **81** in einer Suzuki-Reaktion umgesetzt werden. Entgastes Toluol und Wasser fungieren als Lösungsmittel mit Tetrakis(triphenylphosphin)Pd(0) als Katalysator und Natriumcarbonat als Base. Die Reaktion wird unter Rückfluß und Lichtausschluß drei Tage gerührt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wird säulenchromatographisch gereinigt und der Perylen-Tetralactam-Makrocyclus **111** mit einer Ausbeute von 24 % erhalten (Abbildung 72).

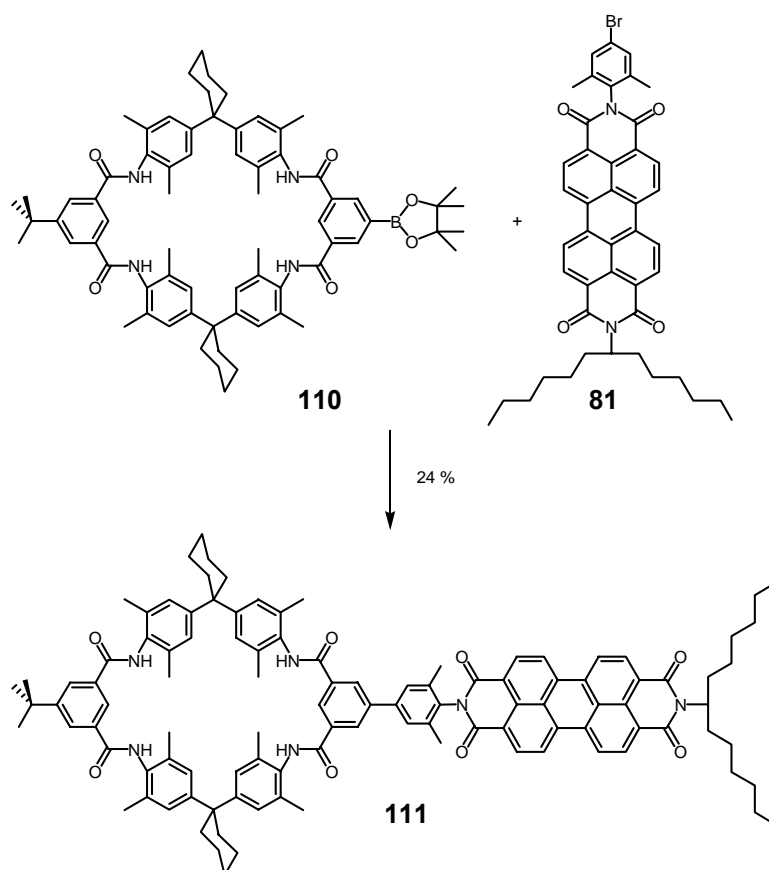


Abbildung 72: Die erfolgreiche Suzuki-Kupplung zum Perylen-Reif.

4.2.7 Stopper

Der Stopper ist für die Synthese des Rotaxans von essentieller Bedeutung. Er ist für die Anbindung des Rotaxans auf einer Oberfläche notwendig und darf dabei die freie Rotation des Reifes nicht behindern und sollte strukturell Stoppern von Vergleichs-Rotaxanen ähneln. Der Stopper benötigt eine Phenol-Einheit, um den Anionen-Templat-Effekt^{190,193,226-228} auszunutzen. Bei der Rotaxansynthese wird dann die Hydroxy-Gruppe deprotoniert, so daß sich das Phenolat in den Tetralactam-Makrocyclus mittels Wasserstoffbrückenbindungen einlagern kann. Dies ermöglicht dann mit der Halbachse die Etherbildung und gleichzeitig die Fertigstellung des Rotaxans.

Auch sollte der Stopper seinem Namen gerecht werden und durch genügend große Gruppen ein Abfädeln des späteren Reifs von der Achse verhindern. Bei einer Befestigung des Rotaxans auf einer Oberfläche, ist das Abfädeln in Richtung Oberfläche generell nicht möglich. Dennoch ist ein Stopper für die Vergleichbarkeit mit anderen Rotaxanen notwendig. Außerdem dient der Stopper hier gleichzeitig als Abstandshalter, damit der Reif nicht auf der

Oberfläche zum Liegen kommt und somit seine freie Rotationsmöglichkeit behält. Des weiteren ermöglichen die Stopper die Synthese und Handhabung des Rotaxans, bevor dieses auf eine Oberfläche gesetzt wird.

Um eine feste stabile Anbindung an die Oberfläche zu gewährleisten, sind mehrere Bindungen von Vorteil. Zwei Verknüpfungspunkte würden dafür sicherlich ausreichen, aber das Rotaxan wäre dann immer noch flexibel und könnte wippen oder sogar umkippen und auf der Oberfläche zum Liegen kommen. Dies würde dann die Beobachtung der freien Rotation des Reifes um die Achse erschweren oder sogar komplett verhindern.

Dies führt wie bei einem Hocker, der auch erst ab drei Beinen alleine stabil stehen kann, zu einem tripodalen Stopper. Der normale Trityl-Stopper besitzt schon eine tetraedrische Geometrie und bildet die ideale Grundlage für das Tripod-System, welches aber nun um nicht-flexible funktionelle Gruppen zur Anbindung erweitert werden muß.

Die allgemeine Idee von Tripoden als Ankerpunkte an Oberflächen ist nicht neu, aber meist wurden sie für redox-aktive Moleküle und deren Redox-Studien benutzt.²⁴⁸⁻²⁵⁴ Erst in letzter Zeit gibt es Berichte von Rotaxanen, die mit der gleichen Methode auf Oberflächen befestigt werden. Allerdings wären zum Beispiel die Rotaxane mit veränderlichen Leitfähigkeiten von *Stoddart et al.*²⁵⁵ ungeeignet, da die Tritylstopper dort zu flexible Endgruppen benutzen und nicht alleine stehen, sondern zwischen zwei Elektroden gespannt werden.

Das Rotaxan dieser Arbeit soll später auf einer Glasoberfläche, wie sie häufig bei der Einzelmolekül-Spektroskopie benutzt wird, befestigt werden. Dazu soll der Tripod-Stopper Silyl-Gruppen erhalten, die eine direkte Verbindung mit dem SiO₂ des Glases ermöglichen. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, werden die reaktiven Silyl-Gruppen erst nach Fertigstellung des Rotaxans eingeführt. Ein direkter Synthese-Vorläufer wären Alkohol-Gruppen im Stopper, aber auch diese müssen während der Rotaxandarstellung vor Nebenreaktionen geschützt werden, so daß gleich die Synthese eines geschützten Alkohols angegangen wurde.

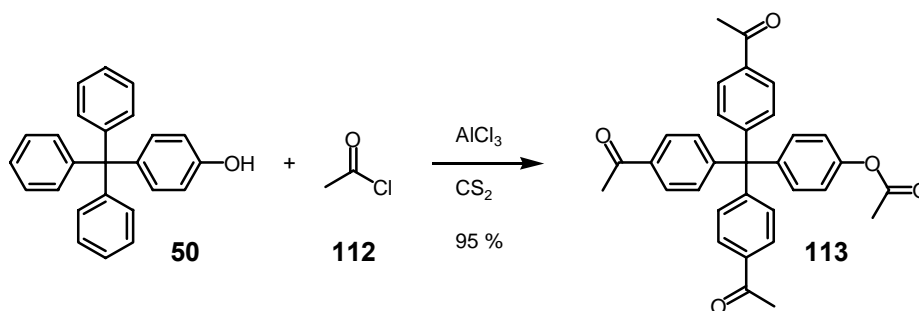


Abbildung 73: Friedel-Crafts-Acylierung von Tritylphenol.

Als erstes wird 4-Tritylphenol **50** in einer dreifachen Friedel-Crafts-Acylierung²⁵⁶ in die Trisacetylverbindung **113** überführt (Abbildung 73). Die idealen Bedingungen dazu konnten nach zahlreichen Versuchen mit Kohlenstoffdisulfid als Lösungsmittel, Acetylchlorid und Aluminium(III)chlorid gefunden werden. Nach ursprünglich sehr niedrigen Ausbeuten wird nun nach Aufarbeitung mit Eis und etwas Salzsäure, sowie säulenchromatographischer Reinigung ein orange-gelber Feststoff mit einer sehr guten Ausbeute von 95 % erhalten. Eine alkalische Hydrolyse mit Kaliumhydroxid liefert den Trisacetylphenol-Stopper **114** (Abbildung 74).

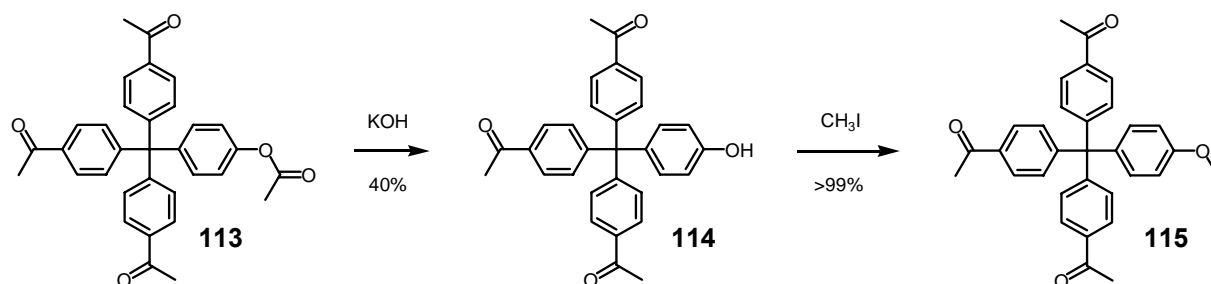


Abbildung 74: Hydrolyse zum Phenol-Stopper und anschließende Methylierung.

Die Phenol-Einheit gewährleistet schon die Bindungsmöglichkeit an die Halbachse, aber um später weitere Alkohol-Gruppen zu erhalten, sollten die Acetyl-Gruppen mittels einer Baeyer-Villiger-Oxidation in den geschützten Alkohol in Form einer Acetoxy-Gruppe überführt werden. Dies führte allerdings nur zu zahlreichen Nebenprodukten und unvollständig umgesetzten Edukt. Vermutlich liegt dies an der Phenol-Einheit, weshalb sie daraufhin mit Methyljodid, Phenylisocyanat oder mit TBDMS/TIPS geschützt wurde. So konnte zum Beispiel der Trisacetylmethoxyphenyl-Stopper **115** quantitativ erhalten werden (Abbildung 74).

Allerdings führte eine anschließende Baeyer-Villiger-Oxidation²⁵⁷ ebenfalls nicht zu dem gewünschten Produkt. Dagegen ist die oxidative Umsetzung der Trisacetylverbindung **113** mit dem als Acetoxy-Gruppe geschützten phenolischem Alkohol möglich (Abbildung 75). Dazu wird *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) im Überschuss verwendet und mit dem Trisacetyl-Stopper **113** für 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nicht umgesetzte *meta*-Chlorperbenzoesäure wird mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogensulfidlösung, gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser entfernt. Mit einer Ausbeute von 95 % kann damit die Tetrakisacetoxy-Verbindung **116** isoliert werden.

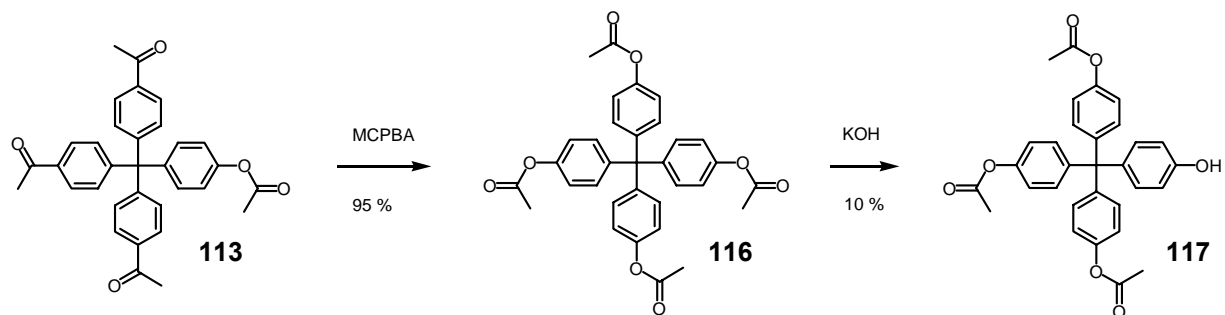


Abbildung 75 Darstellung des Tetrakis-(4-acetoxyphenyl)-methan **116** und Hydrolyse zum 4-Tris-(4'-acetoxyphenyl)-methylphenol **117**.

Durch die Aufgabe der Differenzierung der verschiedenen Phenol-Gruppen muß nun vorsichtig an nur einer Gruppe entschützt werden. Das Verseifen gelingt mit der 0,88-fachen molaren Menge an Kaliumhydroxid in Ethanol/Tetrahydrofuran und führt nach säulenchromatographischer Reinigung zum Trisacetoxyphenol-Stopper **117** mit 10 % Ausbeute.

Um die Effizienz zu steigern, wurde schließlich eine elegantere Synthese entwickelt. Hierbei sollen terminale Alkin-Einheiten zur Einführung von Silyl-Gruppen dienen, um darüber die Anbindung an Glasoberflächen zu ermöglichen.

Ausgehend vom Parafuchsin Hydrochlorid (Paramagenta Hydrochlorid) **118** erfolgt in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit unter Eiskühlung zunächst eine dreifache Diazotierung, analog zur Reaktion von *Sengupta et al.*²⁵⁸ Anschließend wird eine Sandmeyer-Reaktion durchgeführt. Dazu wird vorsichtig Kaliumiodid bei Raumtemperatur hinzugefügt und nach fünf Stunden kurz auf 80 °C erhitzt. Nach entsprechender Aufarbeitung steht Tris-(4-iodphenyl)-methanol **119** mit 74 % zur Verfügung (Abbildung 76).

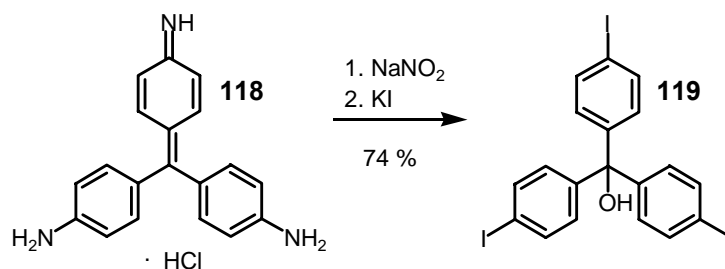


Abbildung 76: Diazotierung von Parafuchsin.

In einer Friedel-Crafts-Reaktion kann dann der designierte Stopper mit Phenol und einigen Tropfen Schwefelsäure in das Tris-(4-iodphenyl)-methylphenol **120** überführt werden

(Abbildung 77). Nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung liegt das Produkt mit einer Ausbeute von 82 % vor.

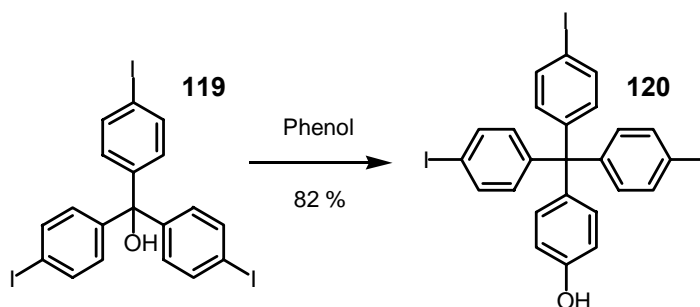


Abbildung 77: Darstellung des Tris-(4-iodphenyl)methylphenol-Stoppers.

Dieser Stopper mit seinen reaktiven Iod-Gruppen ist für eine Vielzahl von Synthesen geeignet und stellt damit eine gute Ausgangsverbindung zur Modifizierung von Stopperelementen da. Auch die insgesamt guten Ausbeuten machen ihn dafür sehr interessant.

Im vorliegenden Fall, für die Verwendung in einem einzelmolekül-spektroskopisch untersuchbarem Rotaxan, wird dazu Trimethylsilylacetylen in einer dreifachen Sonogashira-Reaktion verwendet. Dies geschieht mit Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator in Dimethylformamid und Triethylamin. Dadurch entsteht der fertige Tris-(trimethylsilylethynyl)-Stopper **121** mit 60 %, was einer Ausbeute pro Kreuzkupplung von 84 % entspricht (Abbildung 78).

Nach der Rotaxanbildung können die Trimethylsilyl-Gruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid entfernt werden, da sie nicht für eine Oberflächenanbindung geeignet sind. Die so entschützten terminalen Alkin-Gruppen bieten dagegen ebenso wie der Iod-Stopper **120** zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten an, wie zum Beispiel Halogenierungen, Additionen und Kreuzkupplungen. So können zum Beispiel durch Hydrosilylierung mit Dimethylchlorsilan²⁵⁹ oder Umsetzung mit 3-Brompropyltrichlorsilan²⁶⁰ reaktivere Silyl-Gruppen eingeführt werden, die dann die Anbindung des Rotaxans an die Oberfläche erlauben.

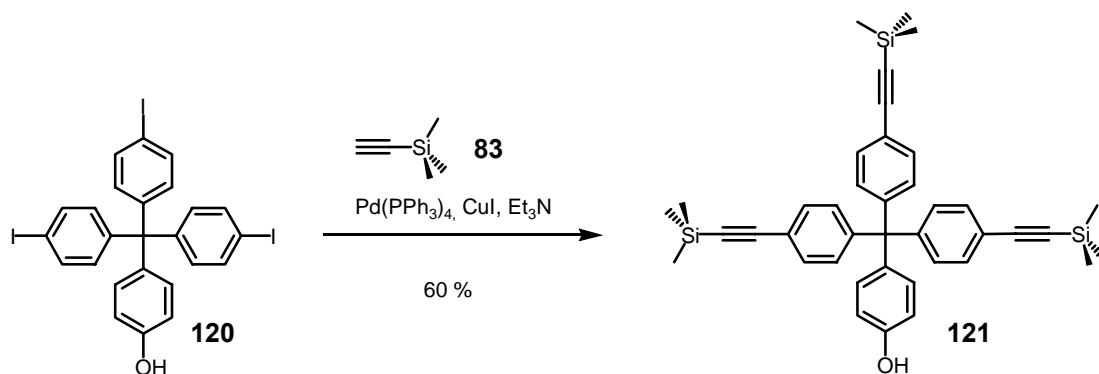


Abbildung 78: Fertigstellung des Stoppers mit einer dreifachen Sonogashira-Kupplung.

4.2.8 Halbachse

Um die Anbindung des Rotaxans auf eine Oberfläche zu ermöglichen und gleichzeitig die Anbindung der Achse an beiden Enden zu verhindern, sind zwei unterschiedliche Stopper notwendig.

Bei den meisten Rotaxansynthesen kommen symmetrische Achsen zum Einsatz. Das bietet sich auch an, da zumindest bei vielen Templat-Synthesen die Achse *in situ* dargestellt werden kann. So bildet sich aus zwei Molekülen des gleichen Stopper-Typs und einem Mittelstück eine definierte Achse. Würde bei der normalen Rotaxansynthese ein Mittelstück mit zwei verschiedenen Stoppern A und B Verwendung finden, so würden durch die Kombinationsmöglichkeiten drei verschiedene Achsen entstehen: Achse mit zweimal Stopper A, Achse mit zweimal Stopper B und Achse mit Stopper A und B. Zusammen mit einem Reif mit Vorzugsrichtung wären sogar vier unterschiedliche Rotaxane möglich.

Eleganter ist es daher, zunächst eine Halbachse zu synthetisieren und diese dann mit einem anderen Stopper reagieren zu lassen.

Dazu wird im Überschuss α,α' -Dibromxylyl **122** mit Kaliumcarbonat in Aceton/Dichlormethan vorgelegt und 4-Tritylphenol **50** unter Rückfluß über sechs Stunden hinzugegossen (Abbildung 79). Dadurch wird sichergestellt, daß die Wahrscheinlichkeit für eine mono-Substitution am Xylylendibromid größer ist als für die zweifache Substitution und damit für die Ausbildung der kompletten Achse. Nach anschließender Neutralisierung und säulenchromatographischer Reinigung wird neben der vollen Achse die Halbachse **123** als weißer Feststoff mit 56 % Ausbeute erhalten.

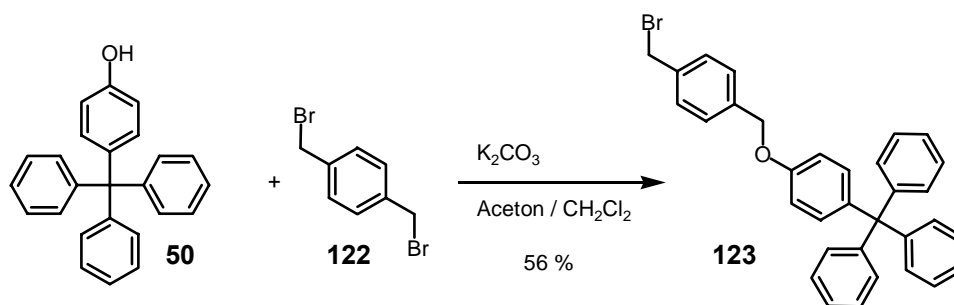


Abbildung 79: Darstellung der Halbachse.

4.2.9 Nichtsymmetrische Achsensynthese

Da das Ziel dieser Arbeit ein komplettes Rotaxan ist und nicht die einzelne nichtsymmetrische Achse, wird diese in der Regel nicht extra dargestellt. Normalerweise soll eine Achse nur zusammen mit dem Rotaxan entstehen und zwar so, daß sie im Reif eingefädelt ist. Denn nur so ist eine große Ausbeute an Rotaxan möglich.

Dennoch ist eine separate Darstellung sinnvoll, um die Analytik bei der Synthese des Rotaxans zu vereinfachen. Außerdem zeigt dies, daß die Synthesen der Ether-Achsen von *Vögtle et al.*²⁶¹ auch auf nichtsymmetrische Systeme ausgedehnt werden können.

Dazu wird die Halbachse **123** mit dem Tris-(trimethylsilylethynyl)-Stopper **121** umgesetzt (Abbildung 80). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wird dann die nichtsymmetrische Achse **124** mit einer Ausbeute von 81 % erhalten.

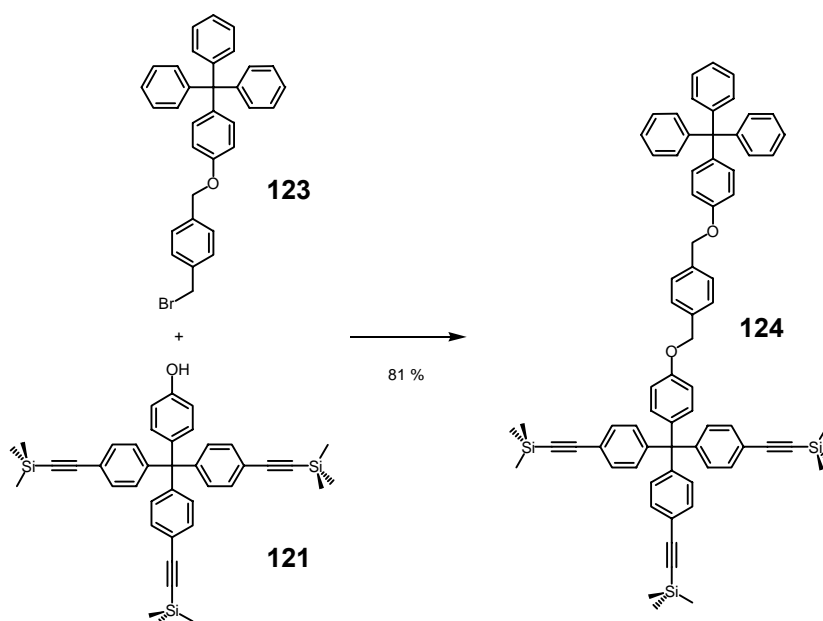


Abbildung 80: Bildung der nichtsymmetrischen Achse.

4.2.10 Fluoreszenz-Rotaxane

Nachdem mit dem Pyren-Reif **109** und dem Perylen-Reif **111** zwei Fluoreszenz-Makrocyclen zur Verfügung stehen, kann nun die finale Reaktion zur Darstellung der Rotaxane angegangen werden.

Dazu wird der Pyren-Reif **109**, der Trimethylsilylethynyl-Stopper **121** und die Halbachse **123** in Dichlormethan gelöst. Kaliumcarbonat und Dibenzo[18]krone-6 werden hinzugegeben und die Mischung für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Durch den Anionen-Templateffekt,^{68,193,226-228} der schon im allgemeinen Teil besprochen wurde, fädelt sich zunächst der deprotonierte Stopper in den Tetralactam-Makrocyclus ein und bildet als Phenolat-Reif-Komplex ein supramolekulares Nucleophil. Durch den sterisch anspruchsvollen Stopper kann die nun folgende S_N -Reaktion mit der Halbachse nur durch den Reif hindurch erfolgen. Das so entstandene Rotaxan kann nun säulenchromatographisch gereinigt werden. Hierbei wird das Pyrenrotaxan **125** mit einer Ausbeute von 67 % erhalten (Abbildung 81).

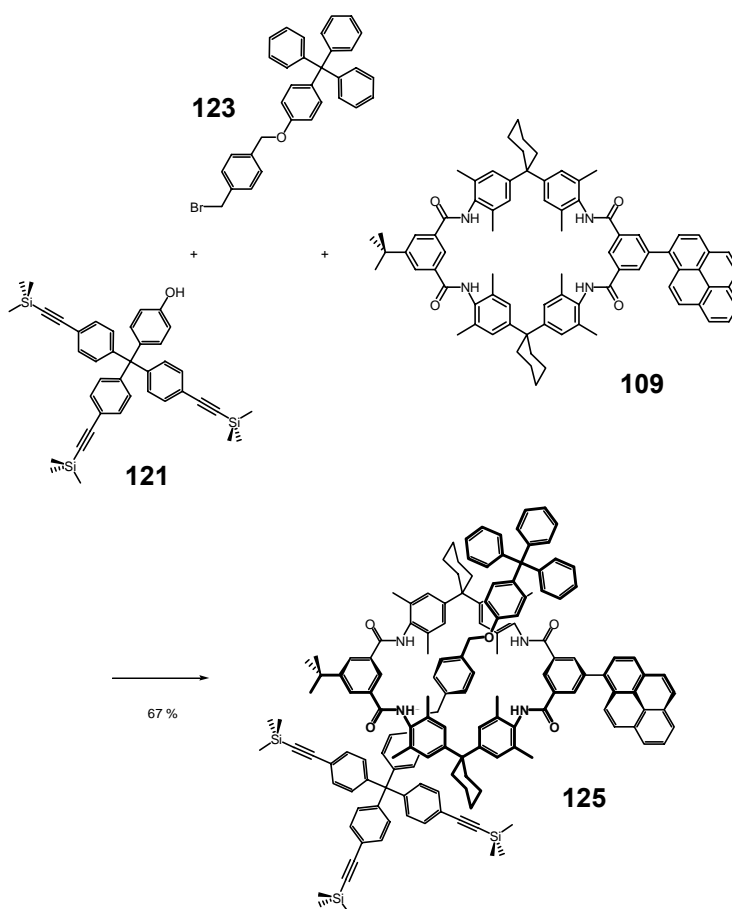


Abbildung 81: Darstellung des Pyrenrotaxans.

Das Anregungs- und Emissionsspektrum des Pyren-Rotxans (Abbildung 82) unterscheidet sich kaum von den Spektren des Pyren-Reifs **109**. Die Banden-Maxima befinden sich weiterhin bei 350 nm und 406 nm. Dies zeigt, daß die Rotaxanbildung keinen Einfluß auf die Fluoreszenz des Makrocyclus hat. Im Gegenzug kann angenommen werden, daß durch die exo-cyclische Anbringung des Farbstoffes Struktur und Aufbau des Rotaxans nicht beeinflußt werden. Die Vergleichbarkeit zu den Rotaxanen ohne Farbstoff ist damit gegeben.

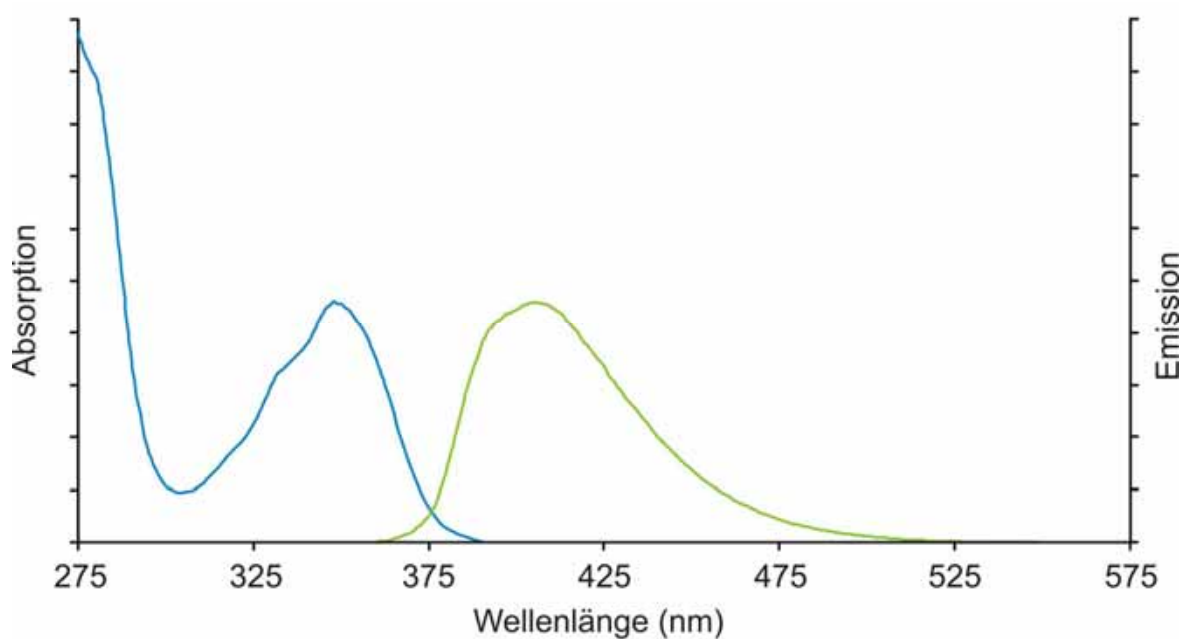


Abbildung 82: Anregungs- und Emissionsspektrum des Pyren-Rotxans.

Für die Synthese eines Perylen-Rotaxans wurden MM2-Kraftfeld Berechnungen durchgeführt (Abbildung 83, Abbildung 84). Diese Berechnungen zeigen, daß das Rotaxan vom sterischen Anspruch der Einzelbestandteile her aufgebaut werden kann. Die Achse ist zentral eingefädelt und der Farbstoff ist fast orthogonal dazu orientiert. Der Trimethylsilylacetylen-Stopper und der Farbstoff behindern sich nicht, so daß das Rotaxan dem in der Planungsphase veranschlagten Modell entspricht.

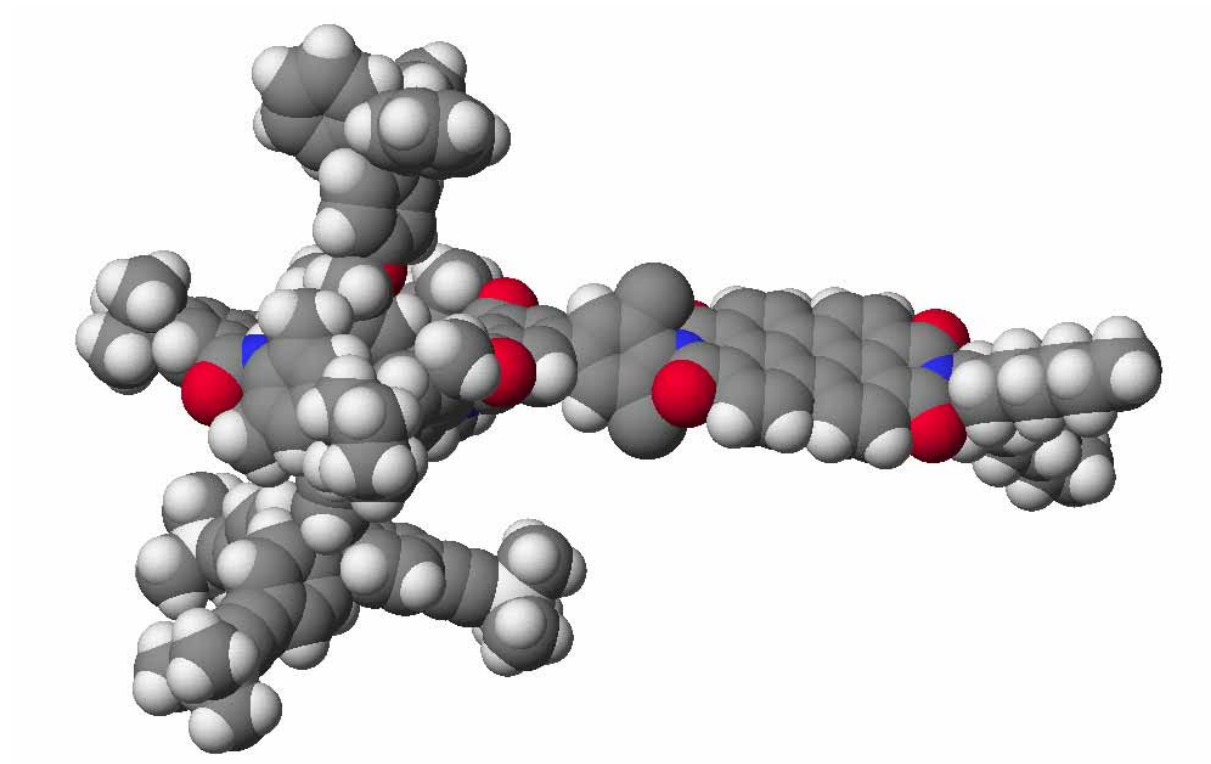
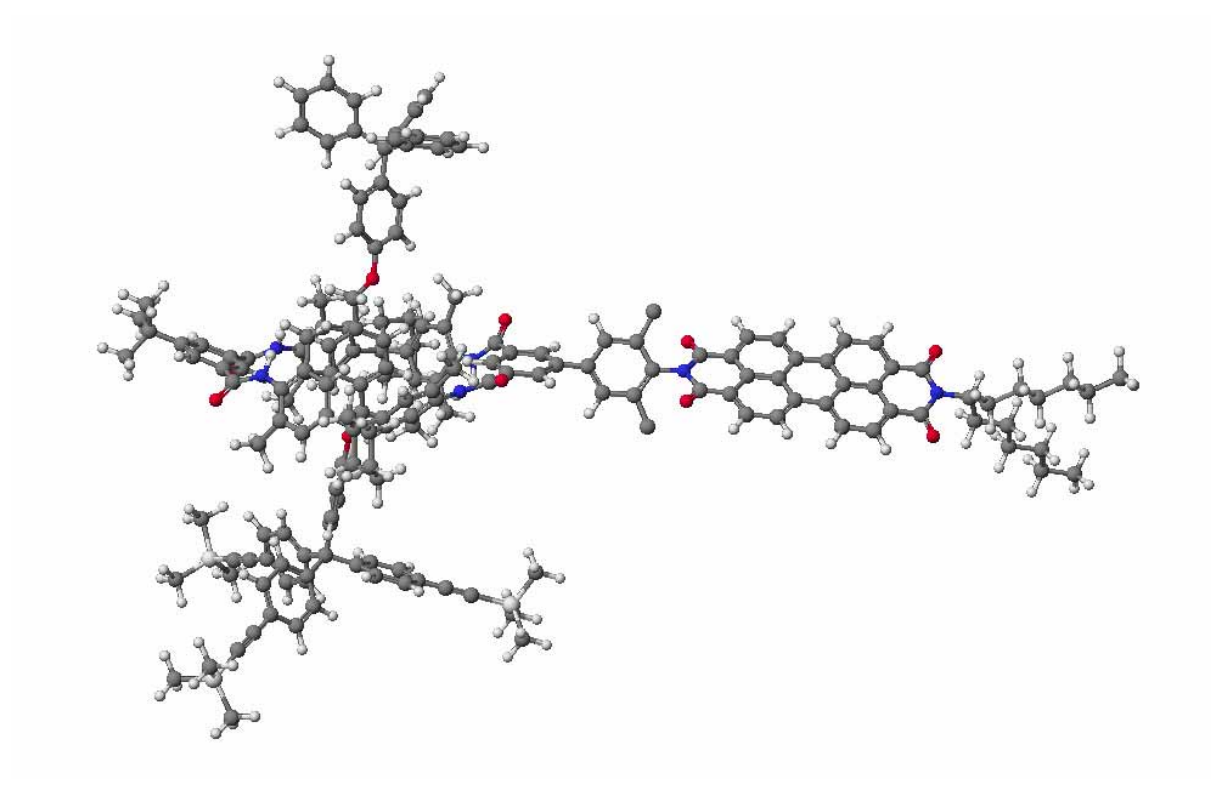


Abbildung 83: Kugel-Stab sowie raumfüllende Seitenansicht des Perylen-Rotaxans.

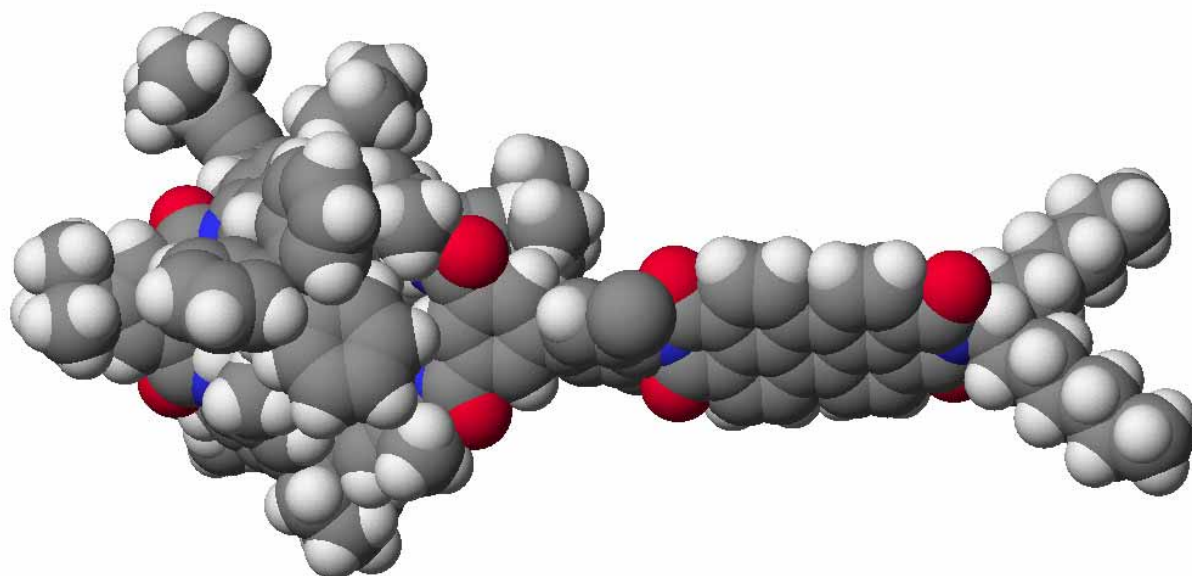
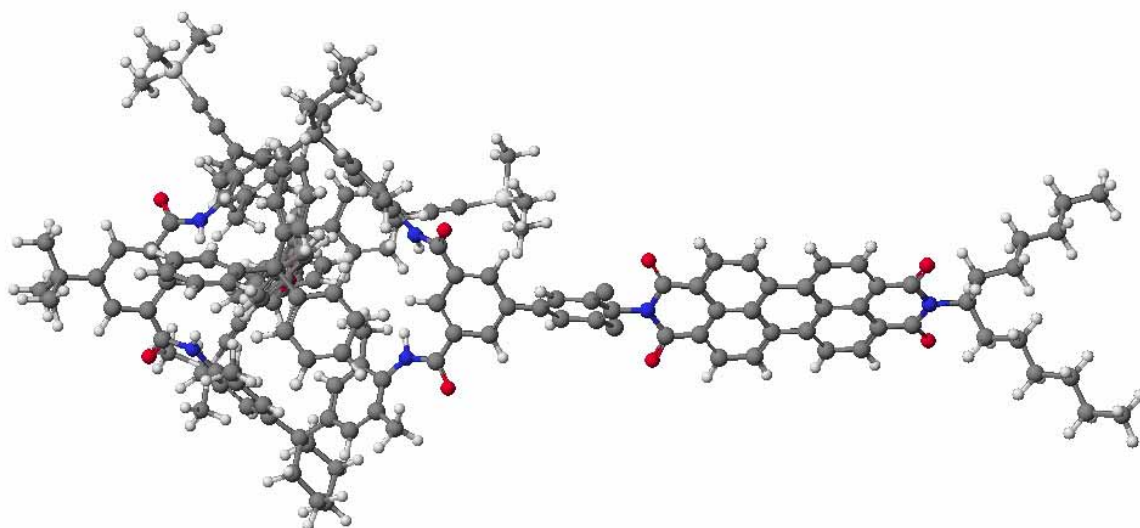


Abbildung 84: Kugel-Stab sowie raumfüllende Aufsicht des Perylen-Rotaxans.

4. Spezieller theoretischer Teil

Die Synthese des Perylen-Rotaxans **126** verläuft analog zur Darstellung des Pyren-Rotaxans **125**. Der deprotonierte und eingefädelt Trimethylsilylacetylen-Stopper **121** vervollständigt mit der Halbachse **123** die Ether-Achse. Es zeigt sich, daß das säulenchromatographische Aufreinigen dieser Substanz sehr anspruchsvoll ist. Dennoch ist dies gelungen, womit das Ziel dieser Arbeit erfüllt wurde. So steht danach das stark gelb-orange fluoreszierende Perylen-Rotaxan **126**, mit einer Ausbeute von 36 % zur Verfügung (Abbildung 85).

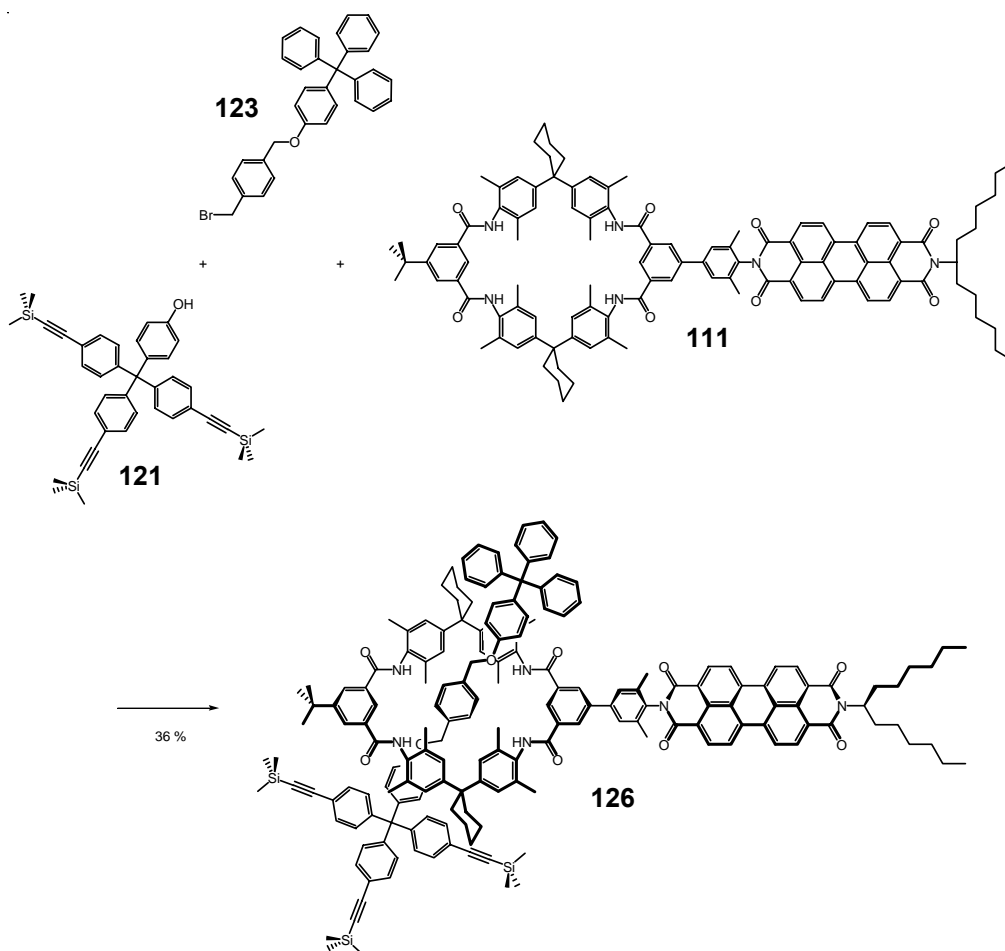


Abbildung 85: Der letzte Syntheseschritt zur Fertigstellung des Perylen-Rotaxans.

Die nach der Synthese anschließende Charakterisierung und Identifizierung eines Rotaxans ist häufig nicht trivial. Denn ein Addukt aus Reif und Achse läßt sich oft kaum NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch vom Rotaxan unterscheiden.

Einige physikalische und chemische Unterschiede von Rotaxan und Addukt können oft nur als Indizien angesehen werden. So ist die freie Achse **124** nur sehr wenig löslich und mußte zur NMR-Untersuchung in siedendem Dimethylsulfoxid gelöst werden. Dagegen besteht kein Löslichkeitsproblem bei der Synthese des Rotaxans. Hier entsteht ein Großteil der Achse im Reif, was die Löslichkeit enorm verbessert. Durch das anschließende

säulenchromatographische Reinigungsverfahren werden die freie Achse und andere Nebenprodukte entfernt und nur das gut lösliche Rotaxan bleibt bestehen. Dies kann jedoch, wie schon erwähnt, nur als Indiz und nicht als Beweis angesehen werden.

Eine relativ sichere Methode zur Identifizierung kann massenspektrometrisch erreicht werden. Dazu läßt man das Rotaxan in einem CID-Experiment zerfallen.²⁶² CID steht für Collision-Induced Dissociation²⁶³/Decay, also Kollisions-induzierter Zerfall. Dabei wird das Rotaxan im Massenspektrometer durch Stöße mit neutralen Molekülen aktiviert. Hierfür wird meist Argon oder Stickstoff als Stoßgas benutzt. Bei gleichen Bedingungen wird auch das uneingefädelte Addukt aus Achse und Reif dem CID-Experiment unterzogen. Dazu wird eine Mischung aus freier Achse und freiem Reif hergestellt. Gibt es zwischen freier Achse und freiem Reif attraktive Wechselwirkungen, so bildet sich ein Addukt, welches die gleiche Masse besitzt, wie das Rotaxan. Schon relativ niedrige Energien des Stoß-Experiments reichen dann, damit das Addukt, welches nur durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten wird, wieder zerfällt. Dabei entstehen der freie Reif und die freie Achse.

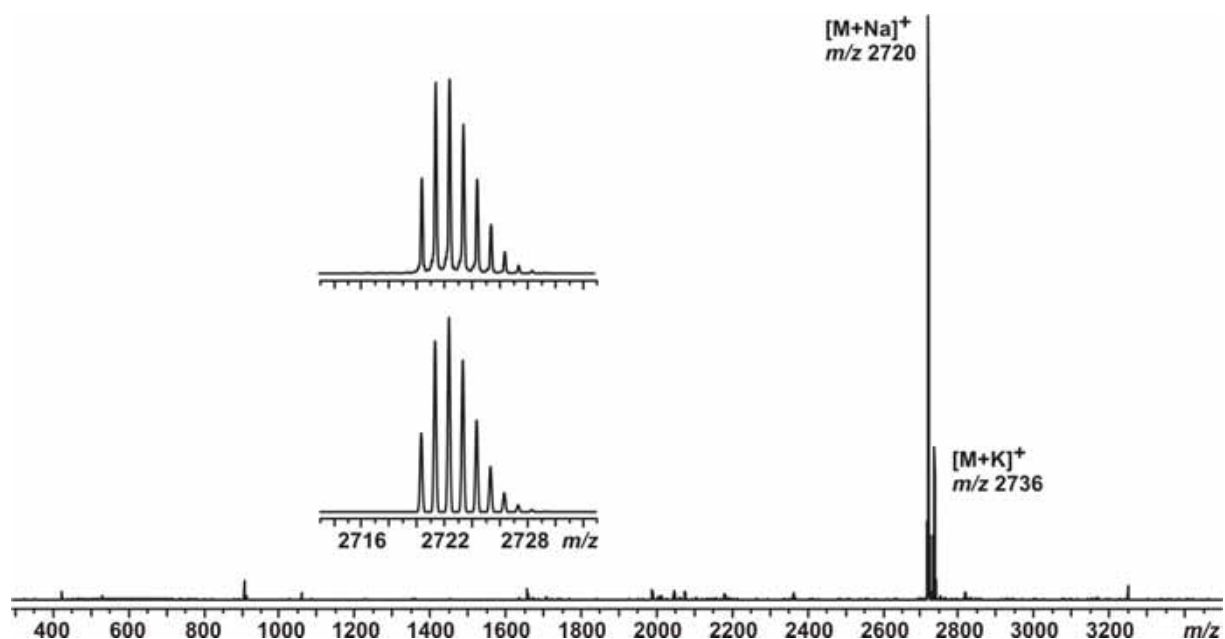


Abbildung 86: FT-ICR Massenspektrum des Perylen-Rotaxans **126** mit experimentellen (oben) und berechneten Isotopenmuster (unten).

Anders sieht das dagegen beim Rotaxan aus. Die Achse kann nur aus dem Rotaxan ausfädeln, wenn der Reif geöffnet wird. Umgekehrt entsteht der freie Reif nur dann, wenn die Achse zerbrochen wird. Beides kann aber nur durch den Bruch einer kovalenten Bindung geschehen.

Die dafür notwendigen Energien sind weit größer als bei der Trennung zweier Moleküle eines Addukts, so daß aus dem direkten Vergleich der benötigten Energien geschlossen werden kann, ob ein Rotaxan vorliegt.

Diese Methode ist aber bei den vorliegenden Pyren-Reif **109** und Perylen-Reif **111** nicht notwendig, da mit der Ether-Achse **124** kein Reif-Achse Addukt massenspektrometrisch zu erkennen ist.

Dies bedeutet, daß das Signal des Pyren-Rotaxan-Massenspektrums mit $m/z = 2246$ eindeutig dem Pyren-Rotaxan **125** $[\mathbf{125}+\text{Na}]^+$ zugeordnet werden kann. Auch das Signal des Perylen-Rotaxan-Massenspektrums mit $m/z = 2720$ identifiziert damit das Perylen-Rotaxan **126** $[\mathbf{126}+\text{Na}]^+$ (Abbildung 86).

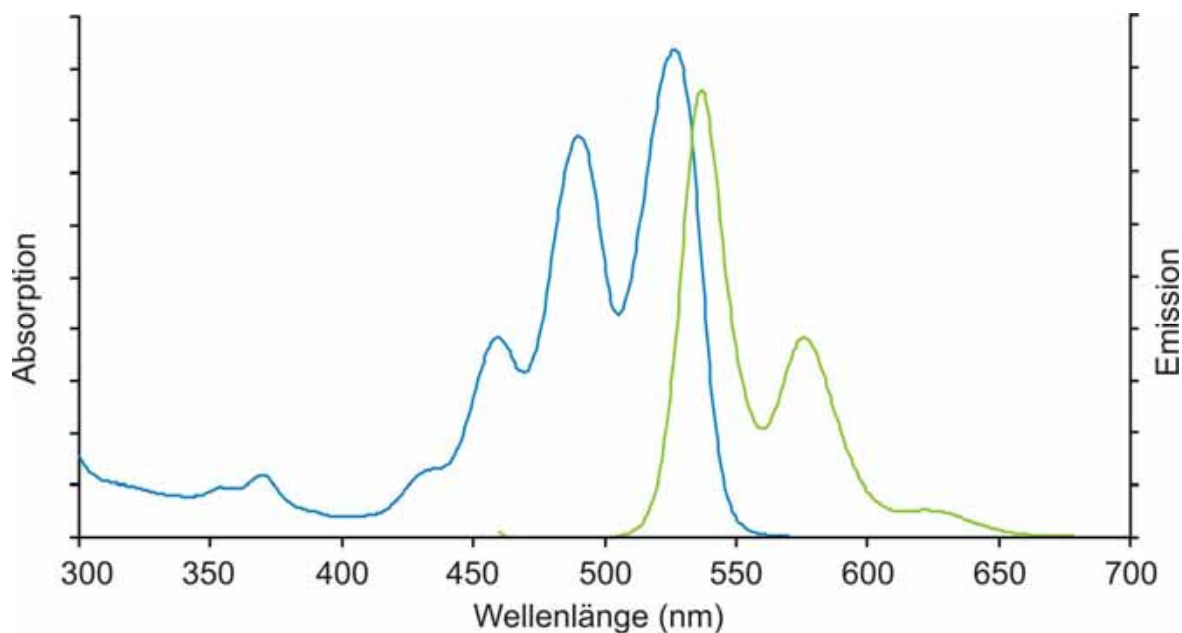


Abbildung 87: Anregungs- und Emissionsspektrum des Perylen-Rotaxans **126**.

In Abbildung 87 ist das strukturierte Anregungs- und Emissionsspektrum einer 10^{-5} M Dichlormethanolösung des Perylen-Rotaxans **126** zu sehen. Die einzelnen Maxima repräsentieren die Schwingungszustände. So ist deutlich der (0,0) und der (0,1) Übergang zu erkennen. Die Stokes-Verschiebung gemessen zwischen den beiden absoluten Maxima beträgt 352 cm^{-1} .

4.3 Massenspektrometrische Untersuchungen an Guanosin-Quartetts

Massenspektrometrische Untersuchungen von G-Quartetts beschränken sich bisher hauptsächlich auf Strukturen, die aus 9-Ethylguanin²⁶⁴⁻²⁶⁷ (**G1** in Abbildung 88) und ihren Zucker-Derivaten²⁶⁸ (zum Beispiel **G2** bis **G5**) aufgebaut sind. Die größten G-Quadruplexe, die bislang erfolgreich in die Gasphase überführt und beobachtet werden konnten, waren Dodecamere und Pikrat-verbrückte Dimere von Oktameren.²⁶⁹ Die hier in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. José M. Rivera an der University of Puerto Rico untersuchten 2'-Deoxyguanosin Derivate **G2** bis **G5** sollen hierbei größere und stabilere Strukturen bilden und ohne Pikrat-Brücken auskommen. Dadurch soll es möglich sein, diese molekularen Bausteine später für funktionelle Nanostrukturen einzusetzen. In der hier vorliegenden Arbeit sollen diese Derivate mit einem Fourier-Transform Ionen-Cyclotron-Resonanz (ESI-FTICR) Massenspektrometer untersucht werden.

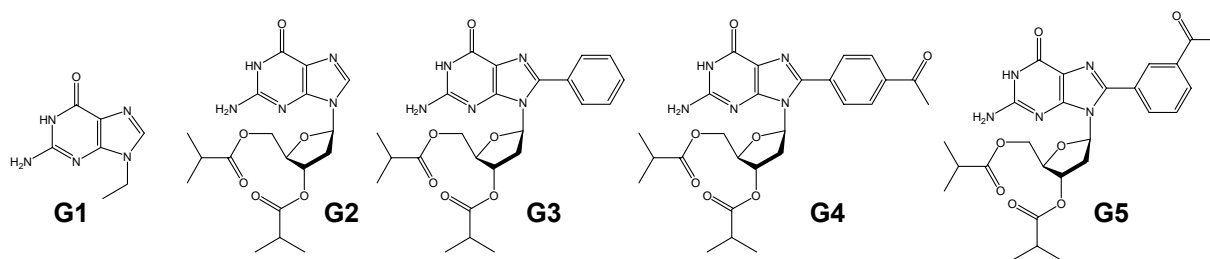


Abbildung 88: Einige der untersuchten Guanin-Derivate die mit ihren Substituenten größere Komplexe ausbilden sollen.

Entsprechende NMR Untersuchungen der Arbeitsgruppe Rivera sind noch nicht abgeschlossen. Bei einem späteren Vergleich dieser Daten mit ESI-MS Experimenten muß aber verschiedenes beachtet werden.

- So wurden bei den vorgenommenen ESI-MS-Experimenten schon sehr hohe Konzentrationen von 0,4 mM benutzt. Die Konzentrationen von NMR-Messungen sind trotzdem in der Regel erheblich größer. Bei zu niedrigen Konzentrationen kann es dazu kommen, daß Moleküle, die nur schwach miteinander binden, keine größeren Oligomere ausbilden. Diese Konzentrationsgrenze wird auch als „lowest self-assembly concentration“ (Isac)^{270,271} bezeichnet. Bei steigender Konzentration erhöht sich dagegen die Wahrscheinlichkeit für Strukturen höherer Ordnung.

- Ein weiterer Unterschied im Vergleich zu NMR-Experimenten stellen die verwendeten Lösungsmittel da. So ist das Sprühen von reinen Chloroform-Lösungen problematisch, während andere eher geeignete Lösungsmittel polarer sind. Dies führt zu einem kompetitiven Verhalten der Lösungsmittel-Moleküle mit den Wasserstoffbrücken der G-Quartetts und zu einem anderen Solvationsverhalten der Kationen.
- Die G-Quadruplexe werden durch Metallionen stabilisiert. Je größer die Strukturen, desto mehr Kationen besitzen sie und damit steigen die elektrostatischen Abstoßungskräfte. Während dies oft durch die Anwesenheit von Gegenionen im Lösungsmittel ausgeglichen werden kann, ist dies in der Gasphase nicht möglich. Deshalb ist anzunehmen, daß größere G-Quadruplexe leichter fragmentieren und kleinere Quadruplexe häufiger zu beobachten sind.
- Die Intensitäten in einem Massenspektrum müssen nicht notwendigerweise direkt mit den Konzentrationen der detektierten Ionen korrelieren. Dies liegt daran, daß jedes Ion einen anderen ESI Antwort-Faktor (Response Factor)²⁷² besitzt.
- Die Intensität eines Signals im FTICR ist proportional zu seiner Ladung. Daher scheinen mehrfach geladene Ionen auf den ersten Blick stärker vorhanden zu sein, als es der Wirklichkeit entspricht. Dies läßt sich aber wieder normalisieren, indem die Intensitäten der Ionen durch ihre Ladungen geteilt werden. Für die Messungen von hochgeladenen G-Quadruplexen ist das Verhalten des FTICR aber sogar vorteilhaft, da dadurch diese einfacher zu detektieren sind.

Für die massenspektrometrischen Experimente wurde als erstes 9-Ethylguanin **G1** untersucht, um damit die Guanosine vergleichen zu können (Abbildung 89). Dazu wurde eine 0,4 mM Methanollösung angesetzt. Die für die G-Quartetts notwendigen Metallionen wurden in Form eines halben Äquivalents an Kaliumiodid hinzugefügt. Anschließend wurde mittels Electrospray Ionisation (ESI) die Probe ionisiert und dann massenspektrometrisch charakterisiert.

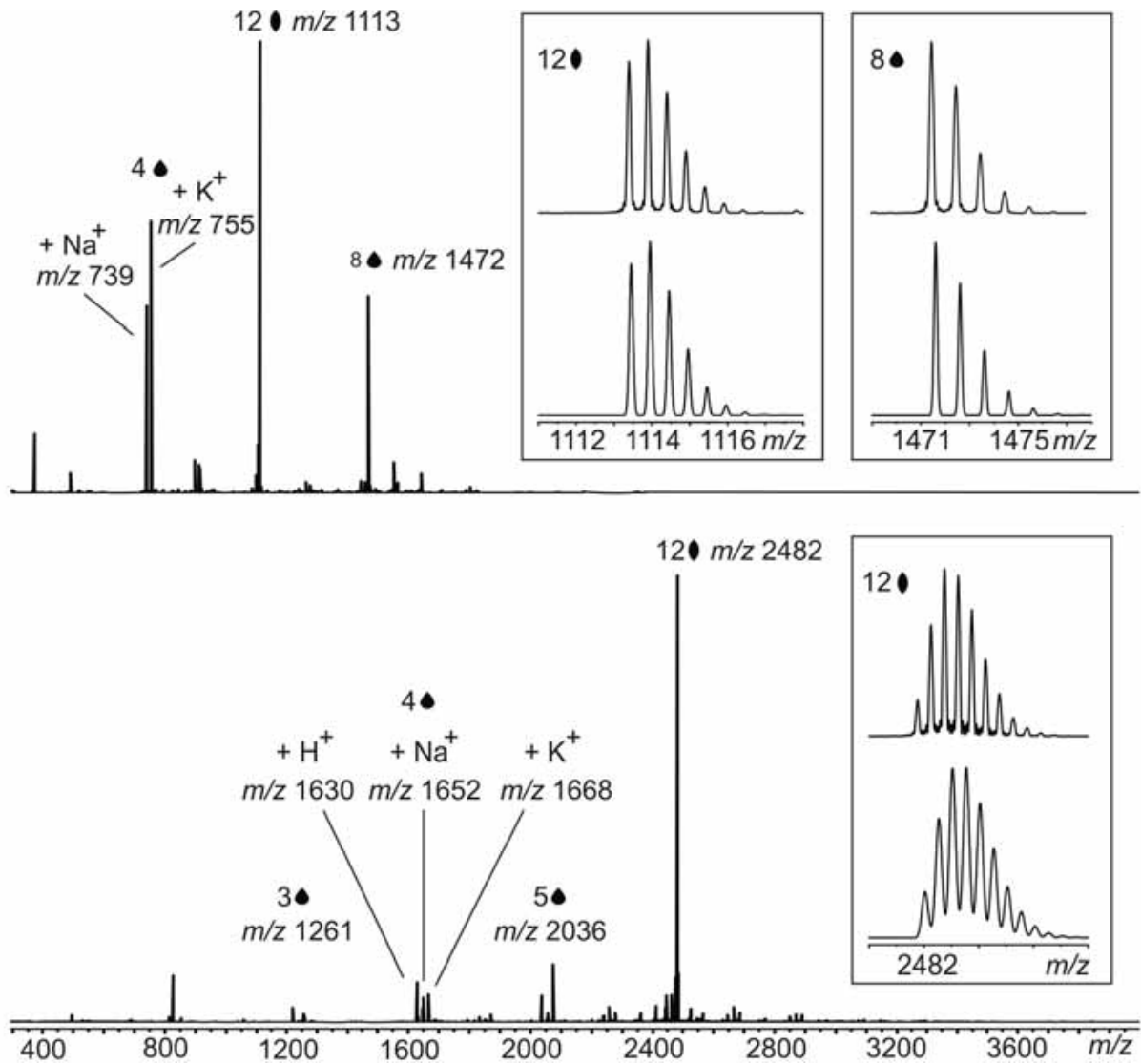


Abbildung 89: Das ESI-FTICR Massenspektrum von 9-Ethylguanin **G1** (oben) und Guanosin **G2** (unten). Die Nummern vor den schwarzen Symbolen repräsentieren die Anzahl der Monomere des jeweiligen Ions. Die Anzahl der Ecken des Symbols entspricht der Anzahl an Ladungen des Oligomers. Die Ausschnittsvergrößerungen zeigen die experimentellen Isotopenmuster (jeweils oben) und die berechneten (jeweils unten).

Dabei wurden intensive Signale für ein einzelnes G-Quartett **G1₄** mit Na⁺ (m/z = 739) und K⁺ (m/z = 755) beobachtet. Ebenso wurde ein einfach geladenes Oktamer **G1₈** mit K⁺ (m/z = 1472) und ein doppelt geladenes Dodecamer **G1₁₂** mit zwei K⁺ (m/z = 1113) gefunden. Das Vorhandensein eines starken G-Quartett Signals mit Na⁺ deutet auf die Bevorzugung des Natrium-Ions durch das 9-Ethylguanin-Tetramer **G1₄** hin. Denn anders als das im Überschuss hinzugegebene Kalium-Ion stammt das Na⁺ nur aus den verwendeten Glasgeräten und den minimalen Rückständen des Lösungsmittels. Das kleinere Natrium-Ion paßt beinahe perfekt in das Tetramer, während das größere Kalium-Ion etwas zu groß ist und sich nicht coplanar anordnen kann. Dies erklärt auch, warum größere Quadruplexe fast ausschließlich nur mit

Kalium-Ionen zu finden sind. Dort liegen die Ionen sandwich-artig zwischen den einzelnen Quartetts und können so besser durch die Sauerstoffe der Guanin-Derivate achtfach koordiniert werden. Das bestätigt damit die bisherigen Beobachtungen und Berechnungen.²⁶

Die Dodecamere **G1**₁₂ blieben trotz der Verwendung unterschiedlicher Ionisierungsbedingungen die größten Komplexe, die mit dem 9-Ethylguanin beobachtet werden konnten.

Ein ähnliches Spektrum ergibt bei dem Guanosin-Derivat **G2**, welches eine Ester-geschützte Desoxyribose besitzt. Das intensivste Signal läßt sich dem doppelt geladenen Dodecamer **G2**₁₂ mit zwei Kalium-Ionen ($m/z = 2482$) zuordnen. Auch hier stimmen die gemessenen Isotopenmuster mit den berechneten überein.

Das Dodecamer ist gleichzeitig die größte beobachtete Struktur im Spektrum, welches nicht sehr stark von dem Spektrum des 9-Ethylguanins **G1** abweicht. Daher ist man geneigt der Ethyl-Gruppe beziehungsweise der Desoxyribose als Substituenten keinen großen Einfluß auf die Quartettbildung einzuräumen. Auch die Einführung einer Phenyl-Gruppe am C⁸ des Guanosins **G3** ändert nichts an der maximalen Oligomergröße.

Dagegen kann ein dreifach geladenes Hexadecamer mit drei Kalium-Ionen detektiert werden, wenn die Phenyl-Einheit zusätzlich eine Carbonyl-Gruppe in *para*-Position besitzt. Neben dem Hexadecamer **G4**₁₆ ($m/z = 2840$) sind im Spektrum der Abbildung 90 auch das dreifach geladene Dodecamer **G4**₁₂ · 3 K⁺ ($m/z = 2140$) und das zweifach geladene Dodecamer **G4**₁₂ · 2 K⁺ ($m/z = 3190$) zu sehen. Dazu kommen noch zahlreiche kleinere Cluster, die sich in ihrer Intensität nicht deutlich von den aus Vierer-Einheiten aufgebauten Quartetts unterscheiden.

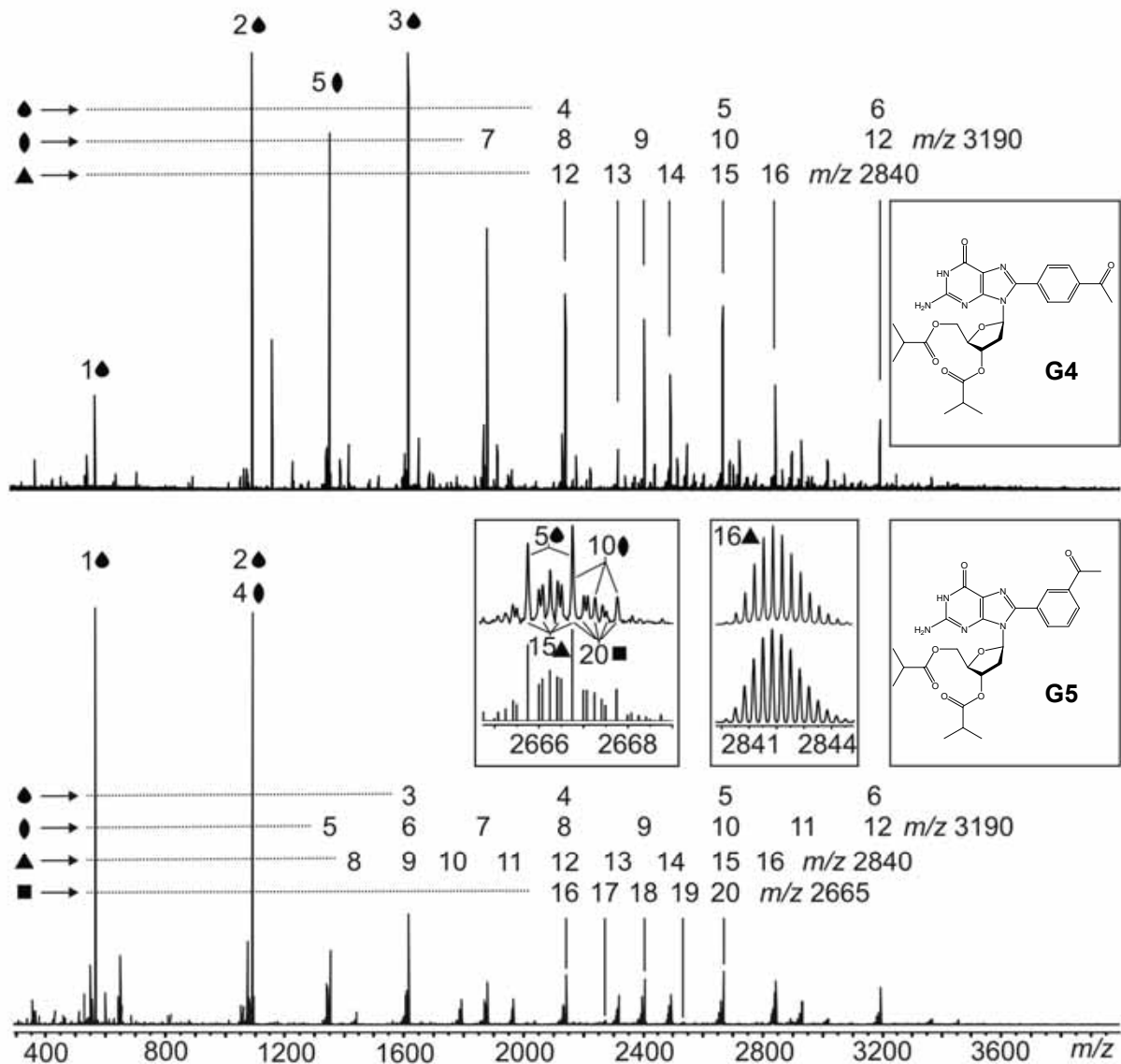


Abbildung 90: Die Massenspektren des Guanosins **G4** (oben) und **G5** (unten). Die Nummern vor den schwarzen Symbolen repräsentieren die Anzahl der Monomere des jeweiligen Ions. Die Anzahl der Ecken des Symbols entspricht der Anzahl an Ladungen des Oligomers. Die Ausschnittsvergrößerungen zeigen die experimentellen Isotopenmuster (oben) und die berechneten (unten).

Befindet sich die Carbonyl-Gruppe an der Phenyl-Einheit in *meta*-Position, wie bei dem Guanosin **G5**, dann können sogar Icosamere (20-mere) in Methanol detektiert werden (Abbildung 90). Diese Quadruplexe sind dann vierfach geladen. Neben dem Icosamer werden auch viele andere Ionen detektiert und ihre Signale überlagern sich häufig. So besitzen das einfach geladene Pentamer, das doppelt geladene Decamer, das dreifach geladene Pentadecamer und das vierfach geladene Icosamer alle das gleiche m/z Verhältnis. Eine Unterscheidung ist dennoch auf Grund der verschiedenen Isotopenmuster möglich, welche sich anhand der natürlichen Isotopenhäufigkeiten auch berechnen lassen. Dadurch sind auch

4. Spezieller theoretischer Teil

Ionen zu identifizieren, die, wie zum Beispiel das dreifach geladene Hexadecamer, nicht überlagert sind.

Durch Austausch der bevorzugten Kalium-Ionen durch Na^+ verkompliziert sich das Spektrum weiter. Abbildung 91 zeigt das vierfach geladene Hexadecamer $\text{G5}_{16} \cdot (\text{K}^+)_4$ ($m/z = 2140$) mit den überlagerten Isotopenmustern der kleineren Ionen mit dem gleichen m/z Verhältnis. Während die Substitution eines K^+ gegen ein Na^+ noch beim G5_{16} zu verfolgen ist, kann ein weiterer Austausch aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht sicher belegt werden. Dagegen ist bei dem Dodecamer G5_{12} der sukzessive Austausch aller drei Kalium-Ionen erkennbar.

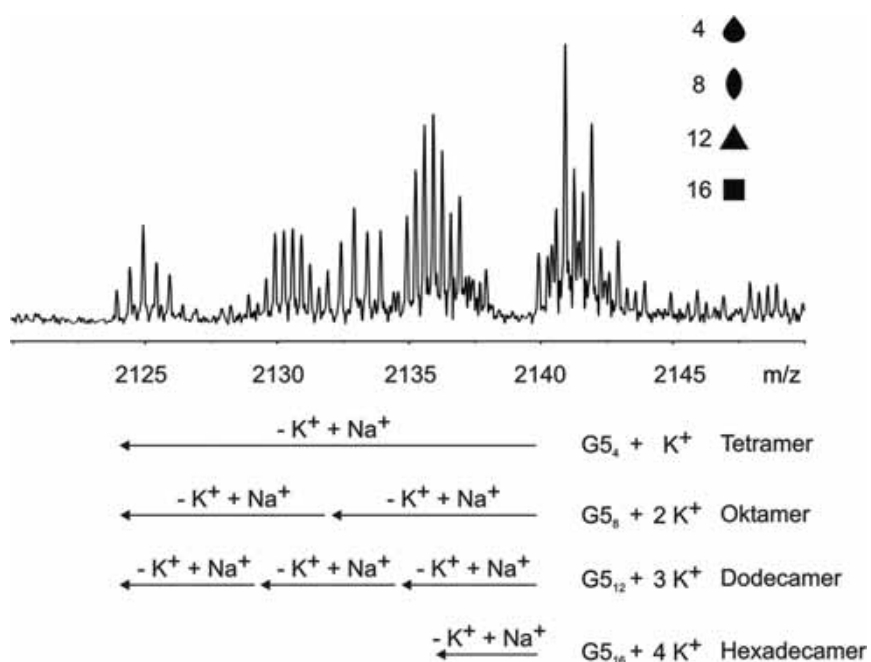


Abbildung 91: Das überlagerte Isotopenmuster des Hexadecamer $\text{G5}_{16} \cdot (\text{K}^+)_4$ und der sukzessive Austausch von Kalium- gegen Natrium-Ionen.

Insgesamt sind im gesamten Spektrum des **G5** (Abbildung 90) vier vollständige Cluster-Serien zu erkennen: a) einfach geladene Komplexe: $\text{G5}_n \cdot \text{K}^+$ ($n = 1$ bis 6), b) doppelt geladene: $\text{G5}_n \cdot (\text{K}^+)_2$ ($n = 4$ bis 12); dreifach geladene: $\text{G5}_n \cdot (\text{K}^+)_3$ ($n = 8$ bis 16) und vierfach geladene Komplexe: $\text{G5}_n \cdot (\text{K}^+)_4$ ($n = 12$ bis 20). Hierbei ist anzumerken, daß die komplette Serie der vierfach geladenen Strukturen nur unter weichen Ionisationsbedingungen zu sehen ist. Allerdings verringern sich dadurch die Intensitäten der doppelt geladenen Serie (Abbildung 92).

Anhand der Cluster-Serien in Abbildung 90 läßt sich erkennen, daß keine Quartetts kleiner als $\text{G5}_{4n} \cdot (\text{K}^+)_{n+1}$ zu beobachten sind. Das läßt darauf schließen, daß die Kalium-Ionen die Enden

der Quartettstapel besetzen. Daher wird der untere Massenbereich einer Serie durch eine $K^+ \cdot (\text{Quartett} \cdot K^+)_n$ Anordnung abgeschlossen. Im Gegensatz dazu entsprechen die größten beobachteten Quadruplexe der Formel $G5_{4(n+1)} \cdot (K^+)_n$ und damit einer $\text{Quartett} \cdot (K^+ \cdot \text{Quartett})_n$ Anordnung. Dies schließt den Massenbereich nach oben hin ab. Aufgrund der hohen m/z Werte liegt das Ende der einfach geladenen Serie in einem sehr schwer detektierbaren Bereich. Dennoch wird erwartet, daß die Serie beim Octamer endet. Diese Ergebnisse implizieren, daß tatsächlich die Ionen aus G-Quartett Stapeln sandwich-artig aufgebaut sind. Des weiteren zeigen die Messungen, daß der geschützte Zucker der Guanosine keinen großen Einfluß auf die maximalen Stapelgrößen im Vergleich zum 9-Ethylguanin hat. Die teilweise diskutierte Möglichkeit erweiterter π -Stapelungseffekte (π -Stacking)^{273,274,275} kann in dem hier vorliegenden Fall auch ausgeschlossen werden. So zeigen massenspektrometrische Messungen, daß das Guanosin **G3** keine erhöhte Bereitschaft zur Ausbildung größerer Quadruplexe besitzt.

In der Gasphasen-Chemie besitzen größere Moleküle häufig eine höhere Stabilität, da sie ihre innere Energie über mehr Vibrationsfreiheitsgrade verteilen können. Dies kann aber nicht der Hauptgrund für die größeren Quadruplexe der Guanosine **G4** und **G5** sein. Ansonsten müßte auch schon ein Unterschied zwischen dem 9-Ethylguanin **G1** und den Guanosinen **G2** und **G3** zu beobachten sein. Auch eine Untersuchung des Guanosins **G2** mit kleineren Acetylenschutzgruppen für die Desoxyribose ergab keinen Unterschied. Dagegen können größere Komplexe durch die Einführung einer Acetylphenyl-Einheit beobachtet werden. Hier kann die Carbonyl-Gruppe zusätzliche Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung der Quadruplexe aufbauen. Insbesondere die *meta*-Position ist bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugt. Dies wird durch die Beobachtung des größeren Icosamers des **G5** im Vergleich zum Hexadecamer des **G4** deutlich, obwohl beide die gleiche Anzahl an Vibrationsfreiheitsgraden besitzen.

Ein weiteres Beispiel zeigt, daß die Molekülgröße und die Anzahl der Vibrationsfreiheitsgrade nur eine untergeordnete Rolle bei den G-Quadruplexen spielen. So stoßen sich die Kalium-Ionen aufgrund ihrer elektrostatischen Ladung gegenseitig ab. In Lösung kann dies durch Gegenionen im Lösungsmittel kompensiert werden. Da diese Anionen aber in der Gasphase fehlen, können sie nicht die Komplexe stabilisieren. Um die Ladungsabstoßung zu untersuchen, wurde daher das Guanosin **G5** verschiedenen Ionisierungsbedingungen ausgesetzt (Abbildung 92). Dazu werden in der ersten Pumpstufe die Ionen durch Änderung der Spannung des Kappilar-Ausgangs (capillary exit, capexit) unterschiedlich stark beschleunigt. Dadurch kollidieren sie auch mit unterschiedlichen

Geschwindigkeiten mit Lösungsmittelresten und Gasmolekülen. Aus diesem Grund führen niedrige Spannungen zu sanften Ionisierungen, während hohe Spannungen zu energiereichen Kollisionen und damit zu Fragmentierungen führen können. Zunächst wurden die Bedingungen so optimiert, daß möglichst große, vierfach geladene Quadruplexe detektiert werden konnten. Eine Erhöhung der Spannung sorgt dafür, daß zuerst die Serie der vierfach geladenen Strukturen zerstört wird. Durch weitere Spannungsanhebungen verschwinden dann schließlich auch die dreifach geladenen Cluster, bis schließlich nur noch doppelt und einfach geladene Ionen übrig bleiben. Dies zeigt, daß die größten Quadruplex-Stapel einfacher zerfallen und weniger stabil als die kleinen Strukturen sind und welchen Effekt die Ladungsanzahl auf diese Moleküle haben.

Ein weiterer Einblick in den Aufbau von G-Quartetts erlauben Collision-Induced Dissociation²⁶³ (CID) Experimente. Bei dieser massenspektrometrischen Methode wird das zu untersuchende Ion eines bestimmten m/z Verhältnisses isoliert und anschließend einem Stoßgas ausgesetzt, um die daraus resultierenden Fragmentationen zu beobachten. Da die Massenspektrometrie generell umgebungsfreie Studien ermöglicht,^{276,277} gelingt damit insbesondere bei nicht-kovalent gebundenen Komplexen eine bessere Einsicht in den Aufbau.^{278,279,280,262,281} Dies ist oft in kondensierten Phasen auf Grund von Lösungsmittelmolekülen und Gegen-Ionen nicht möglich und durch dynamische Austauschprozesse erschwert.

Als erstes wurde wieder 9-Ethylguanin **G1** untersucht. In Abbildung 93 ist das Zerfallsspektrum sowohl des einfach geladenen Oktamers, wie auch des doppelt geladenen Dodecamers zu sehen. Das Spektrum des Oktamers zeigt neben dem Mutter-Ion (parent) ein

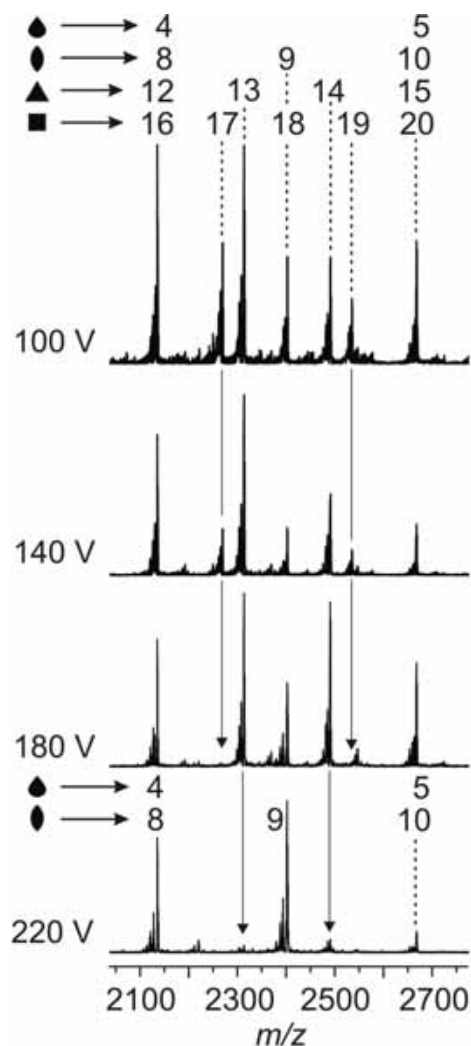


Abbildung 92: Ausschnitt einiger ESI FT-ICR Massenspektren von Guanosin **G5**. Durch Steigerung der Kapillar-Ausgangs-Spannung werden nach und nach die höher geladenen Ionen zerstört.

starkes Signal des Tetramers an und weist auf dessen erhöhte Stabilität hin. Die Hepta-, Hexa- und Pentamere besitzen dagegen nur eine geringe Intensität. Dies läßt zwei mögliche Schlußfolgerungen zu: Zum einen, daß beim Zerfall des Oktamers ein Quartett abgespalten wird und dadurch hauptsächlich das Tetramer direkt entsteht. Zum anderen kann aber auch das Oktamer sukzessiv zerfallen. So könnte sich zum Beispiel das Heptamer bilden und gleich darauf weiter zerfallen, so daß es massenspektrometrisch mit nur einem kleinen Signal detektiert wird.

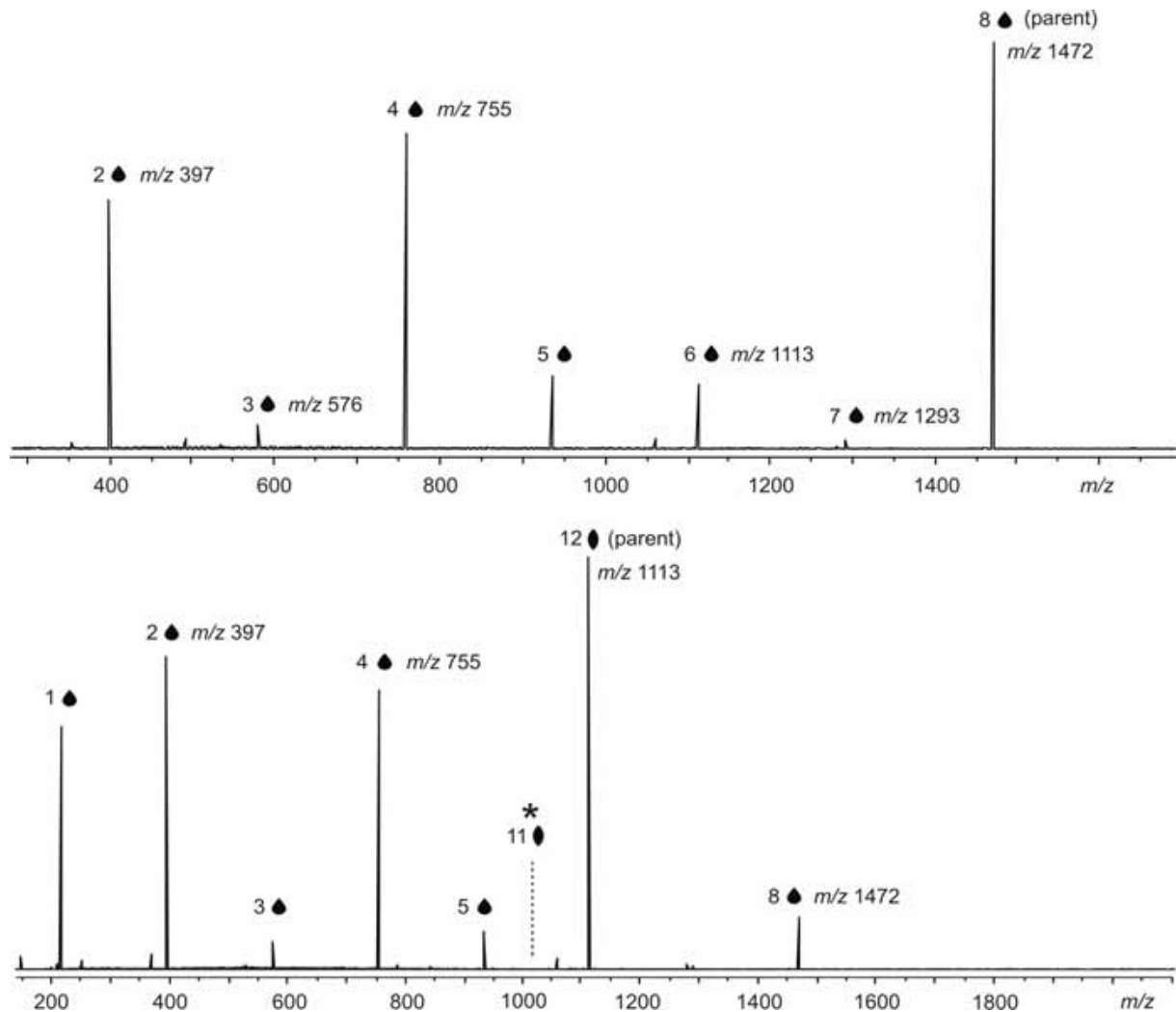


Abbildung 93: Collision-Induced-Decay-Massenspektren von 9-Ethylguanin **G1**. a) das Spektrum des einfach geladenen Oktamers (oben); b) das Spektrum des doppelt geladenen Dodecamers (unten). Mit einem Stern ist das fehlende Signal gekennzeichnet, welches bei einem einfachen Guanin-Verlust erwartet werden würde.

Beim doppelt geladenen Dodecamer des 9-Ethylguanin **G1** zeigen CID-Experimente, daß es nur in einfach geladene Ionen zerfällt. Dies deutet darauf hin, daß die starken elektrostatischen Abstoßungskräfte der Kalium-Ionen nur mit einem kompletten Quartett-System stabilisiert werden können. Beim Zerfall des Dodecamers in ein einfach geladenes Oktamer und Tetramer sollten die Intensitäten beider Signale gleich stark sein. Da das

4. Spezieller theoretischer Teil

Oktamer nicht mit etwa der gleichen Intensität wie das Tetramer erscheint, kann vermutet werden, daß es sukzessiv weiter zerfällt.

Ganz anders sehen dagegen die CID-Spektren der Guanonsine **G2** und **G5** in Abbildung 94 aus. So ist bei beiden Spektren mit dem Dodecamer als Mutter-Ion kein einfach geladenes Oktamer zu detektieren. Während dies beim Guanosin **G5** noch auf den technisch schwierigen hohen Massenbereich geschoben werden könnte, ist dies nicht beim Spektrum des **G2** der Fall. Statt dessen sind doppelt geladene Fragmente zu erkennen. Dabei treten durch ihre Intensität besonders die Nonamere in den Vordergrund. Dies läßt auf den Verlust eines neutralen Trimers durch das doppelt geladene Dodecamer schließen. Die mögliche Existenz eines solchen Trimers bestätigen entsprechende MM3-Kraftfeld-Berechnungen die zu einer stabilen cyclischen Struktur mit Wasserstoffbrückenbindungen führen (Abbildung 95).

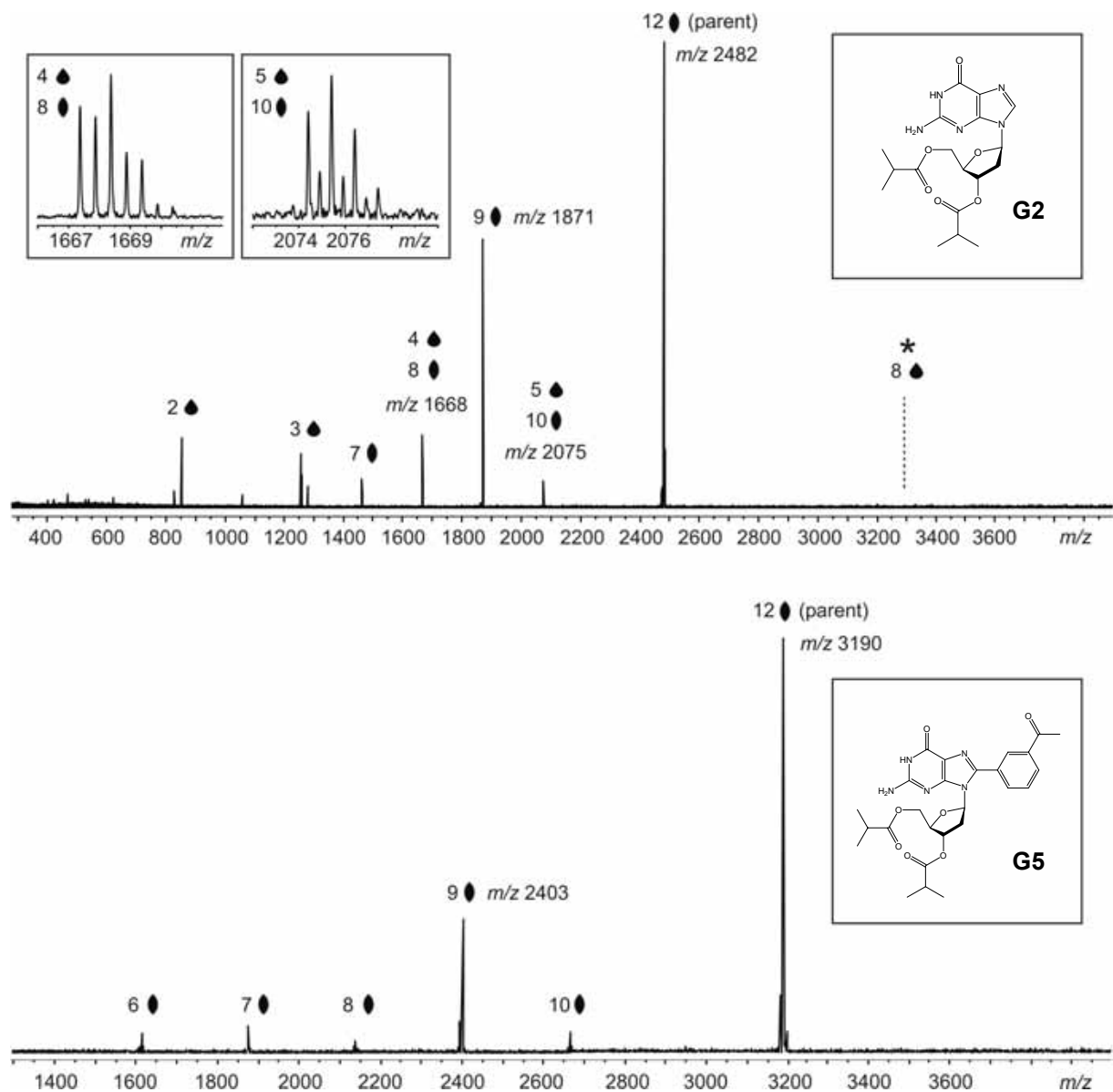


Abbildung 94: Collision-Induced-Decay-Massenspektren der doppelt geladenen Dodecamere von Guanosin **G2** (oben) und Guanosin **G5** (unten). Mit einem Stern ist das fehlende Oktamer-Signal gekennzeichnet.

Damit unterstützen die CID-Experimente das erwartete Quartett-Aufbauverhalten der 9-Ethylguanin Quadruplexe. Dagegen weichen die Guanosine **G2** und **G5** mit ihren Fragmentierungsmustern davon deutlich ab. Der Hauptunterschied, insbesondere zwischen dem 9-Ethylguanin **G1** und dem Guanosin **G2**, liegt im geschützten Zucker des Guanosins. Auch wenn die hier vorgenommenen Untersuchungen bestätigen, daß die Desoxyribose keinen Einfluß auf die maximale Quadruplexgröße hat, so kann sich doch der strukturelle Aufbau ändern. Einfache MM3 Kraftfeld-Berechnungen zeigen die Möglichkeit der Koordinierung der Ester-Schutzgruppen an ein Kalium-Ion (Abbildung 95). Dementsprechend kann das Nonamer aus einem regulären Oktamer aufgebaut sein, bei dem sich auf einem Quartett ein zusätzliches Guanosin befindet. Durch die N⁷- und O⁶-Donor-Atome sowie durch die Carbonyl-Gruppe des Esters wird das Kalium-Ion koordiniert und es bildet sich somit ein sehr gut stabilisiertes System.

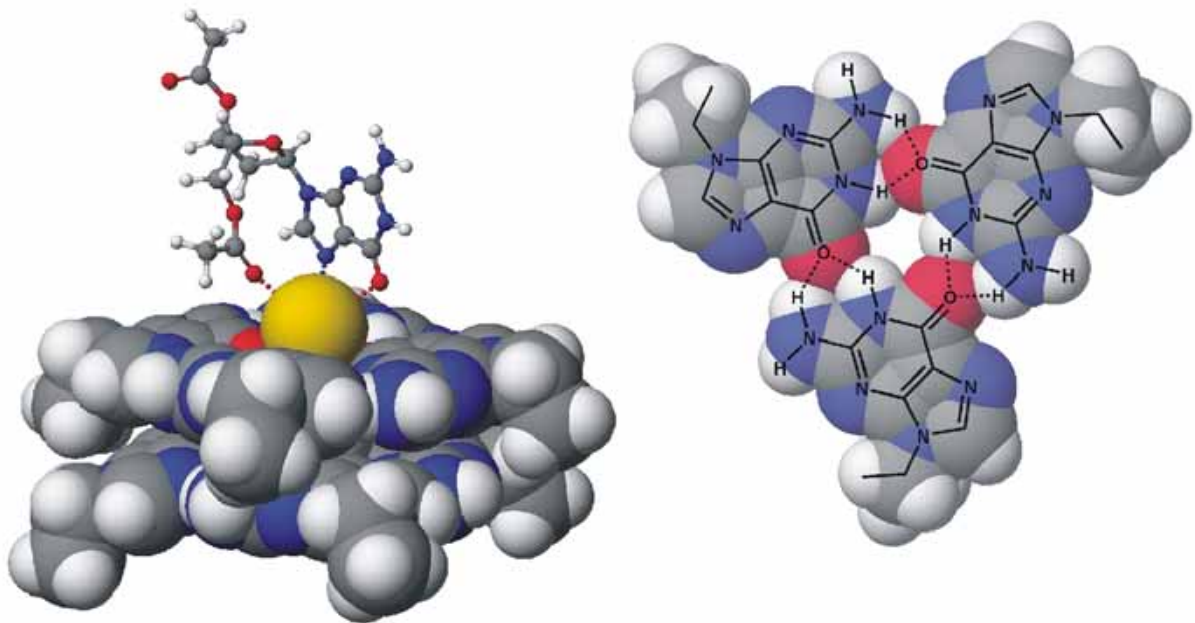


Abbildung 95: MM3-Kraftfeld-Berechnungen des aus dem Dodecamer entstehenden doppelt geladenen Nonamers (links) und des neutralen Trimers (rechts). Nicht an der K⁺-Koordinierung beteiligte Zucker-Einheiten wurden in der Rechnung zur besseren Übersicht durch Ethyl-Gruppen ersetzt.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Entwicklung und Synthese eines Rotaxans für die Einzelmolekül-Spektroskopie erfolgen. Hierzu wurden die benötigten Bedingungen analysiert. Diese Erkenntnisse flossen anschließend erfolgreich in die Planung und Synthese des Rotaxans ein. So wird für die Fluoreszenz-Einzelmolekül-Spektroskopie ein Fluoreszenzfarbstoff benötigt, der eine genügend große Photostabilität und Quantenausbeute besitzt. Mit Perylendiimiden konnten dementsprechend geeignete Farbstoffe entwickelt werden, die auch lange Beobachtungszeiträume ermöglichen. Die Einführung von Alkyl-Gruppen machte die ansonsten wenig löslichen Perylenderivate stärker löslich und damit leichter zu handhaben.

Die unerwarteten Schwierigkeiten der Verknüpfung des Farbstoffes an den Reif konnten durch die Entwicklung beider Komponenten überwunden werden. So war es nicht nur möglich, das Pyren-Rotaxan **109** sondern auch das Perylen-Rotaxan **126** mit einer metallorganischen Kreuzkupplung herzustellen. Dabei konnte die Farbstoff-Reif-Verknüpfung so entwickelt werden, daß die Fluoreszenzeinheit rigide an den Reif gebunden wurde. Dadurch ist sichergestellt, daß jede Fluoreszenzbewegung mit einer Bewegung des Reifs korreliert werden kann.

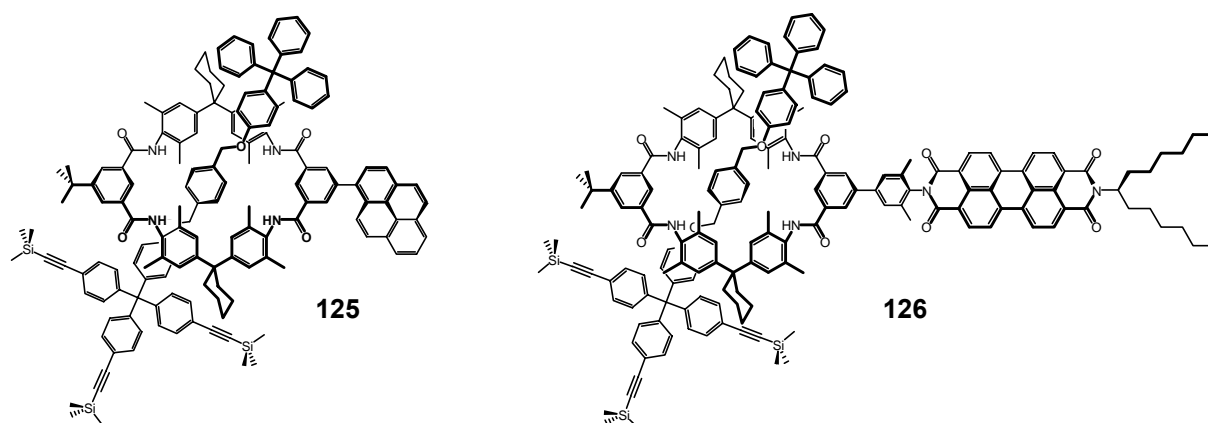


Abbildung 96: Das Pyren-Rotaxan **125** und das Perylen-Rotaxan **126**.

Um diese Bewegung nicht mit einer Wanderung des gesamten Rotaxans zu verwechseln, wurde ein Stopper entwickelt, der die Verankerung an eine Glasoberfläche ermöglicht und die Einzelmolekül-spektroskopische Untersuchung vereinfacht. Eine beobachtete Fluoreszenzbewegung entspricht dadurch einer Rotation des Reifs. Der Stopper **121** wurde

dafür als Tripode entwickelt, der nicht nur durch die dreibeinige Verknüpfung an die Oberfläche genügend Halt bietet, sondern auch für genügend Rigidität und Stabilität sorgt. Dadurch wird ein Wippen oder Umkippen des Rotaxans verhindert. Da dieser Stopper ein Trityl-Derivat darstellt, ist es damit auch gelungen, die Ähnlichkeit zu herkömmlichen Rotaxanen beizubehalten. Zusammen mit der externen Anbringung des Farbstoffes ist der allgemeine strukturelle Aufbau des Rotaxans nicht gestört und somit ist die gewünschte Vergleichbarkeit zu anderen Rotaxanen gegeben.

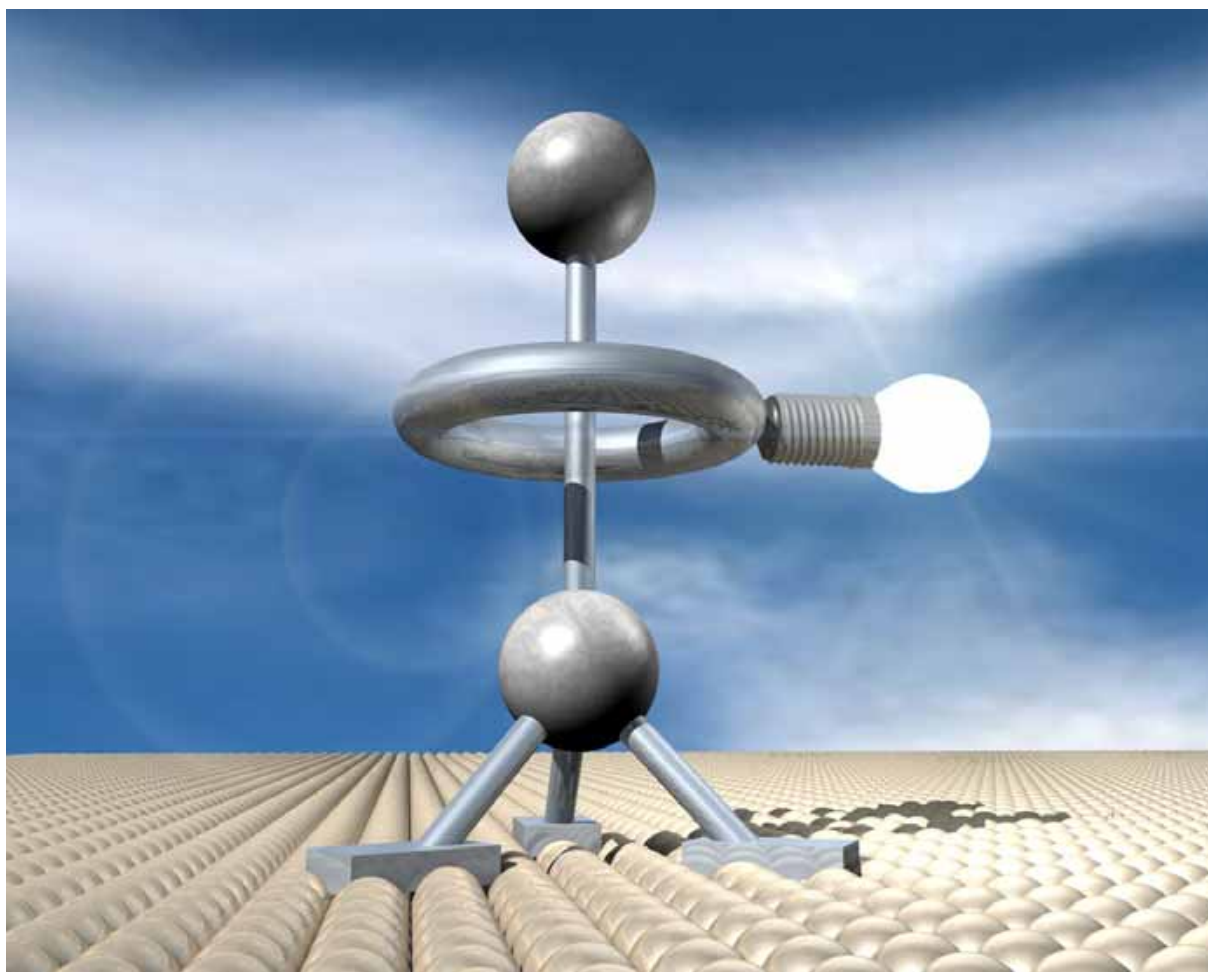


Abbildung 97: Schematische Illustration eines auf einer Oberfläche befestigten Rotaxans mit einem Fluoreszenzfarbstoff am Reif.

Mit der Halbachse **123** konnten so erfolgreich das Pyren-Rotaxan **125** und das Perylen-Rotaxan **126** synthetisiert werden (Abbildung 96). Die Verwendung eines zweiten unterschiedlichen Stoppers schließt die Gefahr einer beidseitigen Befestigung des Rotaxans an der Oberfläche aus. Gleichzeitig ermöglicht die nicht-symmetrische Achse die leichte Darstellung von cycloenantiomeren Rotaxanen bei der Benutzung von Makrocyclen mit einer Vorzugsrichtung. Damit ist die Synthese des Rotaxans für die Einzelmolekül-Spektroskopie

abgeschlossen. Spektroskopische Untersuchungen können nun neue thermodynamische, kinetische, strukturelle, funktionale und elektronische Informationen liefern und somit bei Entwicklung von molekularen Motoren helfen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit waren massenspektrometrische Untersuchungen von G-Quartetts. Die vorgenommenen ESI-FTICR Messungen belegen das Ausbilden von Guanosin-Quartett-Stapeln. So konnte gezeigt werden, daß 9-Ethylguanin Dodecamere bildet. Durch Einführung und Änderung von Substituenten sind noch größere Strukturen möglich. Bei dem Guanosin **G5** konnte daher sogar der Nachweis von vierfach geladenen Icosameren erfolgreich geführt werden. Trotz der Stabilisierung dieser Cluster über die Substituenten, führt die hohe Ladungszahl zu immer größeren elektrostatischen Abstoßungskräften. Daher fragmentieren in der Gasphase hochgeladene Quadruplex-Stapel leichter, da entsprechende Gegen-Ionen fehlen. Des Weiteren konnte mit CID-Experimenten belegt werden, daß 9-Ethylguanin **G1** das erwartete Quartett-Aufbauverhalten zeigt. Dadurch sind Tetramere, Oktamere und Dodecamere die prominentesten Signale in den 9-Ethylguanin-Spektren. Die Fragmentierungsmuster der Guanosine **G2** und **G5** zeigen dagegen, daß hier das doppelt geladene Nonamer in den Vordergrund tritt. Dies läßt auf den Verlust eines neutralen Trimers durch das doppelt geladene Dodecamer schließen. So besitzt zwar die Desoxyribose der Guanosine keinen Einfluß auf die maximale Stapelgröße, hat aber erhebliche Auswirkungen auf den strukturellen Aufbau. Dieser bisher kaum beachtete Umstand muß daher bei der weiteren Entwicklung von Guanosin-Bausteinen für funktionale Nanostrukturen beachtet werden.

6. Ausblick

Neben einer Vielzahl an Einzelmolekül-spektroskopischen Untersuchungen der hier vorgestellten Rotaxane können diese natürlich auch modifiziert werden. Dadurch werden die gewonnenen elektronischen, thermodynamischen oder kinetischen Ergebnisse verifizierbar. Leicht unterschiedliche Strukturen der Rotaxane helfen bei der Unterscheidung, ob es sich bei den ermittelten Informationen um grundlegende Eigenschaften der Rotaxane oder ihrer einzelnen funktionellen Gruppen handelt. Um experimentelle Reihen zu ermöglichen, wurden bewußt in den vorliegenden Rotaxanen Veränderungsmöglichkeiten eingebaut beziehungsweise bewahrt. So können nicht nur Pyren und Perylen als Fluoreszenzfarbstoff benutzt werden, sondern auch höhere Analoga aus der Serie der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs), wie Terrylen. Durch die Einführung von Kreuzkupplungsreaktionen am Reif können natürlich auch für den jeweiligen Verwendungszweck geeignete andere Farbstoffe verwendet werden. Auch sind neue Strukturen wie zum Beispiel ein [5]Rotaxan möglich, indem der Tetrakisethinylpyrenfarbstoff **86** dazu verwendet wird, vier Reife zentral aneinander zu binden.

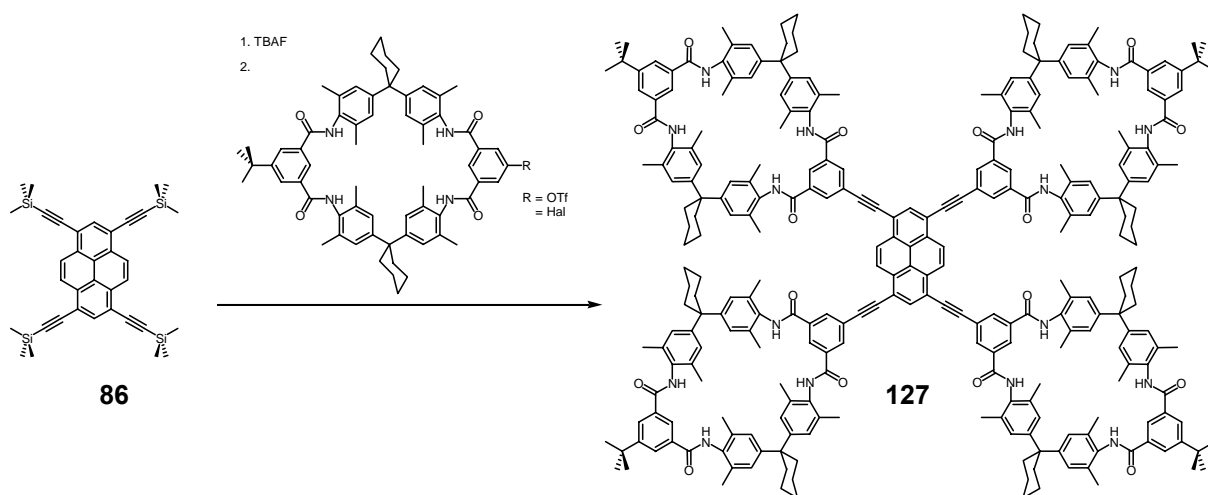


Abbildung 98: Verknüpfung von vier Makrocyclen an ein Pyren.

Durch Austausch des Tetralactam-Makrocyclus mit einem Sulfonamid-Reif können weitere Funktionalisierungen über die Sulfonamid-Gruppe erfolgen. So kann der Einfluß von verschieden großen Substituenten am Makrocyclus auf die Reifrotation ermittelt werden. Dadurch werden Informationen über die relativen Trägheitsmomente dieser Substituenten verfügbar. Bei einem Sulfonamid-Reif oder durch Anbringung des Farbstoffes in eine

ortho/para-Position der Isophthaleinheit (Abbildung 52) wird mit der nicht-symmetrischen Achse ein cycloenantiomeres Rotaxan erhalten. Hierbei wäre es interessant zu untersuchen, ob mit weiteren Substituenten eine Vorzugsrichtung der Reifrotation mit der Einzelmolekül-Spektroskopie zu beobachten ist. Als notwendige Bedingung für Motoren, wäre dies ein wichtiger Schritt bei der Entwicklung von molekularen Maschinen. Dabei können diese Untersuchungen nicht nur im Vakuum, sondern auch in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt werden. In Kombination mit einem Meßbereich, der sowohl kryogene Temperaturen, wie auch Raumtemperatur einschließt, können hiermit eine Fülle von neuen Informationen gesammelt werden.

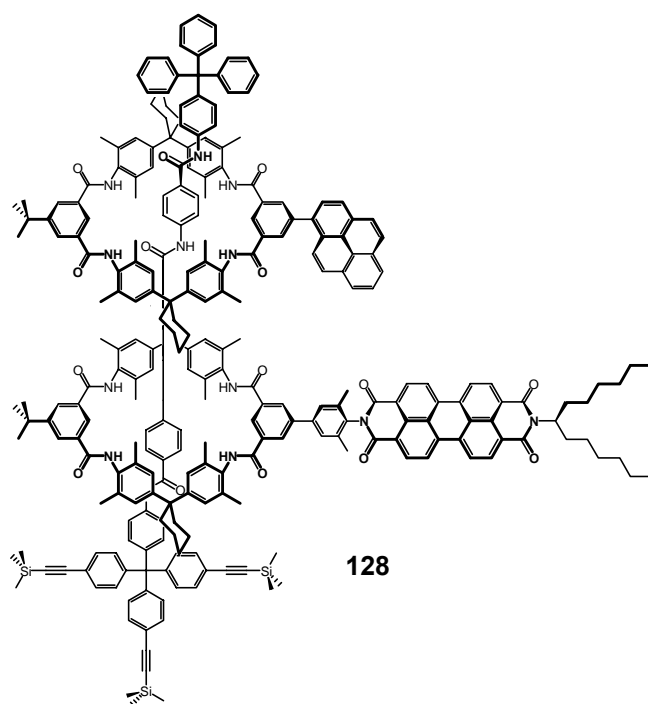


Abbildung 99: Ein [3]Rotaxan für FRET-Messungen.

Ein weiteres sehr interessantes Experiment ist die Kombination des Pyren-Reifs **109** und des Perylen-Reifs **111** in einem [3]Rotaxan für FRET-Messungen (Abbildung 99). So wurden bei fluoreszenz-markierten Nukleinsäuren der Förster-Energie-Transfer von Pyren als Donor zu Perylen als Akzeptor beobachtet und untersucht.²⁸² Dies wäre auch bei einem [3]Rotaxan mit beiden Farbstoffen möglich. Wenn die Achse lang genug ist, so daß beide Reife frei rotieren können, müßte bei entsprechender Position der Farbstoffe zueinander eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung stattfinden können, so daß es zur Energieübertragung kommen kann.

All diese Untersuchungsmöglichkeiten können einen tiefen Einblick in die Natur und den Grundlagen mechanisch miteinander verbundener Moleküle geben. Denn nur mit genügend

Wissen über den Aufbau molekularer Systeme ist die Entwicklung und Nutzung von molekularen Motoren und Maschinen möglich.

Bei den G-Quartetts wurde gezeigt, daß die Ester-geschützte Desoxyribose der Guanosine keinen Einfluß auf die maximale Stapelgröße hat. Dagegen scheint sie starke Auswirkungen auf die Struktur der Quadruplexe zu besitzen. Um dies näher zu untersuchen sind massenspektrometrische Experimente mit anders geschützten Guanosinen sinnvoll.

Doppelresonanz-Experimente erlauben es, während der Messung kontinuierlich bestimmte m/z -Bereiche aus dem Spektrum zu entfernen. Damit wäre es möglich, den Ursprung einzelner Fragmente zu ermitteln. So kann zum Beispiel ein G-Quartett in einem MS/MS-Experiment ein Fragment eines massenisolierten Oktamers sein. Das Quartett kann sich entweder direkt durch Spaltung des Oktamers gebildet haben, oder dadurch, daß das Oktamer nach und nach einzelne Guanosine verliert. Bei Doppelresonanz-Experimenten können hierbei das Heptamer, Hexamer und Pentamer entfernt werden, wodurch nachfolgende Fragmente ebenfalls aus dem Spektrum verschwinden sollten. Sollte dennoch ein G-Quartett sichtbar sein, so ist es ein direktes Fragment des Oktamers. Diese Methode erlaubt eine relative Abschätzung der Stabilitäten der verschiedenen Cluster untereinander und wie zerfallen. Zusammen mit anderen analytischen Untersuchungen, wie den NMR-Experimenten die zur Zeit in der Arbeitsgruppe von Prof. José M. Rivera durchgeführt werden, kann dadurch ein verbessertes Verständnis dieser Bausteine für Nanostrukturen erreicht werden.

7. Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte

Die analytischen Daten wurden mit folgenden Geräten ermittelt:

NMR-Spektren: ¹H-NMR-Spektren: AMX 300 (300 MHz), AMX 400 (400 MHz), DRX 500 (500 MHz), der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe, Deutschland.

¹³C-NMR-Spektren: AMX 300 (75.1 MHz), AMX 400 (100.6 MHz), der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe, Deutschland.

Alle in ppm angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die Restprotonen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben.

Massenspektren: HP 5989 A der Firma Hewlett-Packard, Palo Alto, USA (EI); Concept 1H der Firma Kratos Analytical Ltd., Manchester, Großbritannien (FAB-MS, Matrix: m-Nitrobenzylalkohol (m-NBA); MALDI-TOFSpec-E der Firma Micromass, Manchester, Großbritannien (MALDI, Matrix: 9-Nitroanthracen (9-NA) oder 2,5-Dihydroxybenzoesäure (2,5-DHB)).

ESI Massenspektren und MS/MS Spektren wurden mit einem Bruker APEX IV Fourier-transform ion-cyclotron-resonance (FT-ICR) Massenspektrometer mit Apollo Electrospray Ionenquelle aufgenommen. Substanzlösungen wurden in die Ionenquelle mit einer Spritzenpumpe (Cole-Parmer Instruments, Series 74900) mit Flußraten von ca. 1.5 µL/min eingeführt. Ionisierungsparameter: Kapillarspannung: -4.7 to -5.0 kV; Endplatten-Spannung: -3.7 to -4.3 kV; Kapillarausgangs-Spannung: +20 to +320 V; Skimmer-Spannungen: +5 to +15 V; Temperatur des Trocknungsgases: 250 °C.

Hexapolzeiten: 0.6 – 6 s. Druck innerhalb der FT-ICR Zelle: $< 10^{-10}$ mbar. Bei MS/MS Experimenten wurde das ganze Isotopenmuster des gewünschten Signals isoliert. Für CID Experimente wurde nach der Isolierung Argon als Kollisionsgas in die Zelle gebracht mit einem Druck von ca 10^{-8} mbar. Die Ionen wurden nach einem Standard Anregungsprotokoll beschleunigt und nach 2 s detektiert.

Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Kekulé-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn mit den Geräten CHNO-Rapid und Vario EL der Firma Haereus, Hanau, Deutschland.

UV-VIS-Spektren: Shimadzu UV-2010 Doppelstrahl Spektrophotometer (Shimadzu Corporation, Kyoto, JP) mit Quartz Küvetten mit einer optischen Pfadlänge von 1 cm.

Fluoreszenzspektren: Aminco Bowman AB2 Spektrofluorometer (Thermo Electron Corporation, Waltham, USA). Anregung erfolgte orthogonal zum Detektionsfokus mit quadratischen Quartz Küvetten mit einer optischen Pfadlänge von 1 cm.

7.2 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die Ausgangschemikalien wurden von den Firmen Fluka, Merck, Riedel De Haen, Lancaster und Aldrich bezogen und wurden, soweit nicht anderes angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und, falls angegeben, nach literaturüblichen Methoden getrocknet.

Chromatographische Verfahren

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichteten Aluminiumfolien (Merck, Art. 5554) durchgeführt.

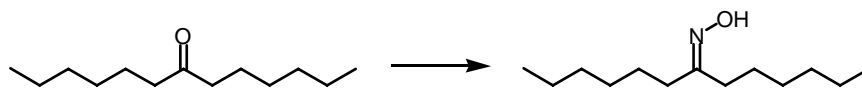
Präperative Säulenchromatographie wurde an Kieselgel 60 (63-100 μm , Merck, Art. 5550) und Kieselgel 60 (40-63 μm , Merck, Art. 9385) durchgeführt.

7.3 Abkürzungen und NMR-Spinmultiplizitäten

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
quart	Quartett
quin	Quintett
m	Multiplett
br	breites nicht aufgelöstes Multiplett
Cq	quartäres Kohlenstoffatom
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrospray Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
FT	Fourier Transform
ICR	Ion-Cyclotron-Resonance
J	Kopplungskonstante
M ⁺	Molekülion
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie, -spektrum
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
R _f	Retentionsfaktor
TOF	Time Of Flight

7.4 Farbstoffe

Tridecan-7-on-oxim (64)



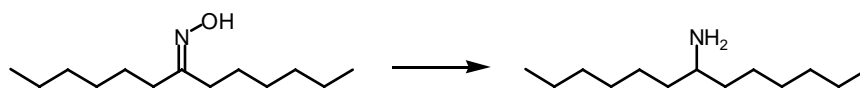
Tridecan-7-on (5,00 g, 25,2 mmol) wird mit Hydroxylamin-hydrochlorid (3,86 g, 55,4 mmol) in Methanol (100 ml) gelöst und mit Kaliumhydroxid (3,86 g, 69,3 mmol) in Methanol (40 ml) versetzt. Es wird für 60 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend das Oxim mit Wasser gefällt. Mit Diethylether wird das Oxim aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es werden 5,31 g (99%) des öligen Oxims erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 0.86 (t, 6H, CH_3), 1.28 (br, 12H, CH_2), 1.48 (quin, 4H, CH_2), 2.14 (t, 2H, CH_2), 2.31 (t, 2H, CH_2), 9.07 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 14.0 (CH_3), 22.5, 25.6, 26.3, 27.5, 29.0, 29.6, 31.6, 34.1 (CH_2), 161.7 (CNOH).

MS (EI): m/z (%): 213 (100) $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}$ 213,21 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1-Hexyl-heptylamin (65)

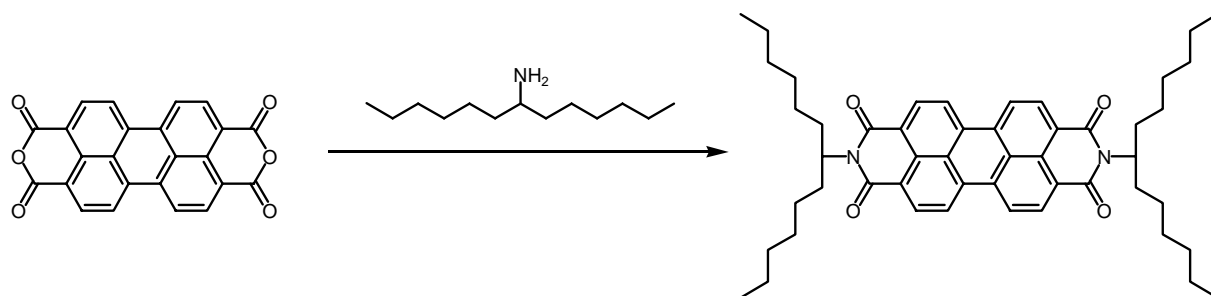
Natrium-dihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminat („Red-Al“, 70 %-ig in Toluol, 28,7 ml, 144,8 mmol) wird vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Über einen Zeitraum von 10 Minuten wird Tridecan-7-on-oxim (7,41 g, 34,8 mmol) hinzugegeben, wobei starkes Schäumen durch Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Nach vier Stunden wird die Reaktion abgekühlt und unter Eiskühlung mit Schwefelsäure (20 %-ig, 35 ml) versetzt und anschließend mit Natriumhydroxid (50 %-ig, 35 ml) alkalisch gestellt. Das Wasser wird im Vakuum entfernt und das Amin mit *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die Ausbeute beträgt 6,58 g (95%) des leicht gelben öligen Amins.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 0.85 (t, 6H, CH_3), 1.25 (br, 20H, CH_2), 2.63 (br, 1H, CHN).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 14.0 (CH_3), 22.6, 26.1, 29.5, 31.9, 38.2 (CH_2), 51.2 (CNH_2).

MS (FAB) m/z (%): 200 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}$ 199,23 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

N¹,N²-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylen-tetracarboxydiimid (66)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (1,00 g, 2,50 mmol) und 1-Hexyl-heptylamin (1,99 g, 10 mmol) werden in Imidazol (5 g) unter Argon für vier Stunden auf 160 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Ethanol (100 ml) aufgeschlämmt und die Mischung mit Salzsäure (2 N, 300 ml) versetzt. Danach wird abfiltriert und mit wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung (10 %-ig, 300 ml) und Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr fluoresziert. Der Filterrückstand wird nun säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Es werden 774 mg (41 %) eines roten Feststoffs erhalten.

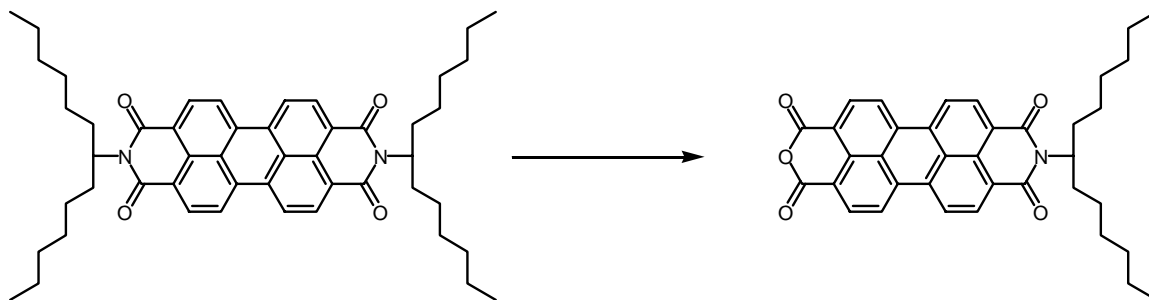
R_f 0,8 (Dichlormethan).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.76 (t, 12H, CH₃), 1.16 (m, 32H, CH₂), 1.80 (m, 4H, CH₂), 2.18 (m, 4H, CH₂), 5.11 (m, 2H, CH₂), 8.53 (m, 8H, arom.).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 14.0 (CH₃), 22.7, 26.9, 29.2, 31.8, 32.4 (CH₂), 54.8 (CN), 123.0 (CH), 126.5, 129.6, 131.1, 134.5 (Cq).

MS (EI) *m/z* (%): 754 (100) [M]⁺, 669 (8) [M-C₆H₁₃]⁺, 573 (35) [M-C₁₃H₂₅]⁺, 488 (10) [M-C₁₉H₃₈]⁺, 390 (70) [M-C₂₆H₅₂]⁺.

C₅₀H₆₂N₂O₄ 754,47 g · mol⁻¹.

N¹-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (67)

N¹,N²-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylentetracarboxydiimid (1,00 g, 1,32 mmol) wird in *tert*-Butylalkohol (25 ml) gelöst und mit Kaliumhydroxid (80-90 %-ig, 0,25 g, 15 mmol) versetzt und 20 min zum Sieden erhitzt. Nach Eiskühlung wird mit Eisessig (12,5 ml) gefolgt von Salzsäure (2 N, 50 ml) sauer gestellt. Das Gemisch wird nun 24 Stunden stehen gelassen und dann abfiltriert. Mit Wasser, wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung (10 %-ig, 100 ml) und Salzsäure (2N, 100 ml) wird gewaschen. Der Filtrerrückstand wird nun säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 10/1 gereinigt. Der rote Farbstoff wird mit einer Ausbeute von 446 mg (59 %) erhalten.

R_f 0,5 (Dichlormethan/Essigsäureethylester 10/1).

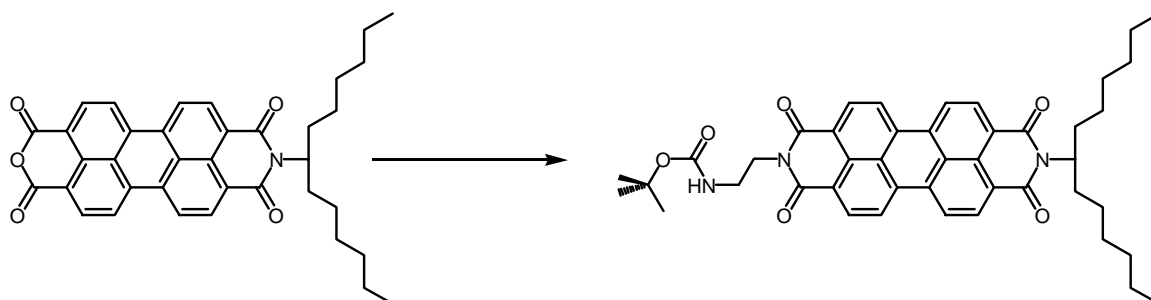
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.80 (t, 6H, CH₃), 1.25 (m, 16H, CH₂), 1.85 (m, 2H, CH₂), 2.23 (m, 2H, CH₂), 5.16 (m, 1H, CH₂), 8.61 (m, 8H, arom.).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 14.0 (CH₃), 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 32.3 (CH₂), 54.9 (CN), 118.9, 123.1, 123.9 (CH), 126.4, 126.7, 129.4, 131.1, 131.8, 131.9 (Cq), 133.5 (CH), 136.3 (Cq), 159.9, 164.3 (C=O).

MS (FAB) *m/z* (%): 574 (100) [M+H]⁺.

C₃₇H₃₅NO₅ 573,25g · mol⁻¹.

**N¹-(*tert*-Butoxycarbonylaminoethyl)-N²-(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylentetracarbox
diimid (129)**



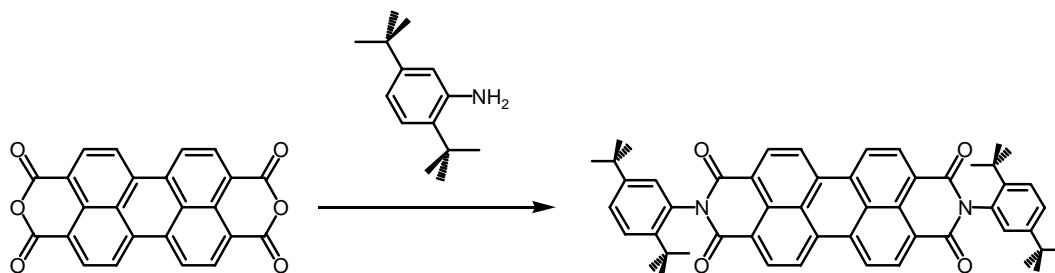
N¹-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (50 mg; 0,09 mmol) und *tert*-Butoxycarbonylaminoethylamin (56 mg; 0,35 mmol) werden mit Zinkacetat (12 mg, 0,07 mmol) in Imidazol (5 g) vermengt und vier Stunden auf 160 °C unter Argon erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in Wasser und Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Es werden 21 mg (33 %) eines roten Feststoffs erhalten.

R_f 0,08 (Dichlormethan).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 14.0 (CH₃), 22.5, 26.9, 28.2 (CH₂), 28.4 (CH₃), 29.2, 31.7, 32.3 (CH₂), 41.8 (CH₂), 54.8 (CH), 65.0 (Cq), 121.9, 122.8 (CH), 123.1, 129.3, 129.4 (Cq), 131.4 (CH), 134.1, 134.7 (Cq), 135.1 (CH), 156.3, 161.6, 163.6 (CON).

MS (FAB) *m/z* (%): 716 (100) [M+H]⁺, 572 (22) [M-CH₂CH₂NHBoc+H]⁺, 534 (32) [M-CH(Hex)₂+H]⁺.

C₄₄H₄₉N₃O₆ 715,36 g·mol⁻¹.

N¹,N²-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4:9,10-perylentetracarboxydiimid (77)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (500 mg, 1,27 mmol) und 2,5-Di-*tert*-butylanilin (1,03 g, 5 mmol) werden in Imidazol (5 g) mit Zinkacetat (350 mg, 2 mmol) unter Argon für vier Stunden auf 160 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Ethanol (100 ml) aufgeschlämmt und die Mischung mit Salzsäure (2 N, 300 ml) versetzt. Danach wird abfiltriert und mit wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung (10 %-ig, 300 ml) und Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr fluoresziert. Der Filtrückstand wird nun säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Es werden 438 mg (45 %) eines roten Feststoffs erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 1.30 (s, 18H, CH₃), 1.33 (s, 18 H, CH₃), 7.03 (s, 2H, arom.), 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H, arom.), 7.60 (d, J = 8.4 Hz, 2H, arom.) 8.69 (m, 4H, arom.), 8.76 (m, 4H, arom.).

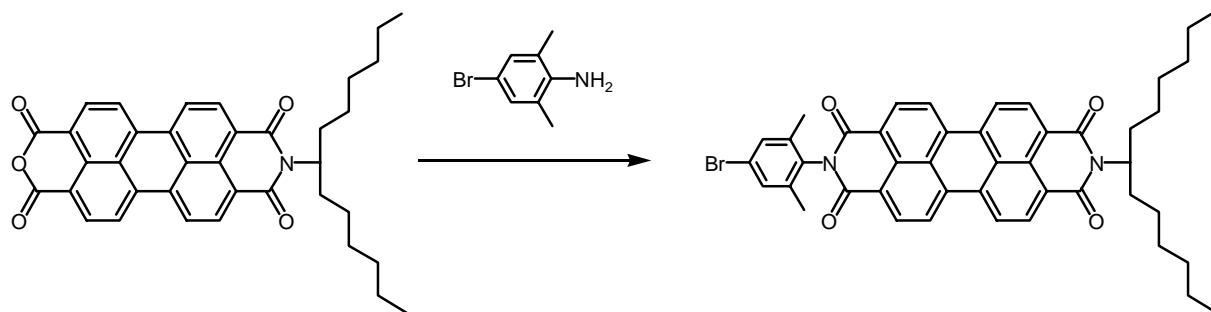
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 31.2, 31.7 (CH₃), 34.3, 35.5 (Cq), 123.2 (CH), 123.7 (Cq), 126.2 (CH), 126.6 (Cq), 127.6, 128.7 (CH), 129.8 (Cq), 131.7 (CH), 132.4, 134.9, 143.7, 150.1 (Cq), 164.3 (CON).

MS (EI) *m/z* (%): 766 (10) [M]⁺, 751 (5) [M-CH₃]⁺, 709 (100) [M-*tert*-Bu]⁺.

MS (ESI) *m/z* (%): 1572 (3) [M₂+K]⁺, 1556 (23) [M₂+Na]⁺, 805 [M+K]⁺, 789 (100) [M+Na]⁺.

C₅₂H₅₀N₂O₄ 766,38 g·mol⁻¹.

N¹-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-N²-(1-hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarboxydiimid (81)



N¹-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (91 mg; 0,159 mmol) und 4-Brom-2,6-dimethylanilin (349 mg; 1,745 mmol) werden mit Imidazol (5 g) vermengt und vier Stunden auf 160 °C unter Argon erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in Wasser und Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Es werden 50 mg (38 %) eines roten Feststoffs erhalten.

R_f 0,52 (Dichlormethan).

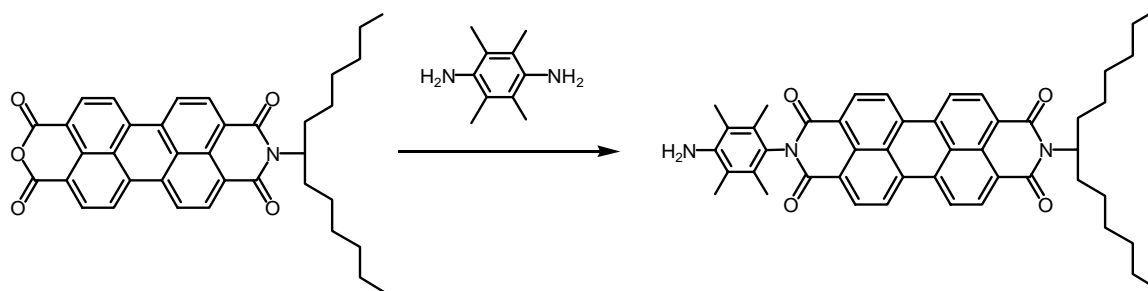
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.76, (t, 6H, CH₃), 1.18 (br, 16 H, CH₂), 1.81 (m, 2H, CH₂), 2.06 (s, 6 H, CH₃), 2.19 (m, 2H, CH₂), 5.12 (m, 1H, CH), 7,32 (s, 2H, arom.), 8.65 (m, 8H, arom.).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 14.0 (CH₃), 17.4 (CH₂), 17.8 (CH₃), 22.6, 27.0, 29.2, 31.8, 32.4 (CH₂), 54.9 (CH), 109.5 (Cq), 122.7, 123.0, 123.1 (Cq), 123.5, 123.7 (CH), 126.5, 126.9, 129.6 (Cq), 130.6, 131.5, 132.1 (CH), 132.9, 135.5, 137.9, 141.8 (Cq), 162.6 (CON).

MS (FAB) *m/z* (%): 573 (46) [M-CH(Hex)₂+H]⁺, 755 (100) [M+H]⁺.

C₄₅H₄₃BrN₂O₄ 754,24 g·mol⁻¹.

N¹-(4-amino-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-N²-(1-hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbox diimid (79)



N¹-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (91 mg; 0,159 mmol), Zinkacetat (22 mg; 0,121 mmol) und 2,3,5,6-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (104 mg, 0,635 mmol) werden mit Imidazol (5 g) vermengt und vier Stunden auf 150 °C unter Argon erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/ Essigsäureethylester 3/1 gereinigt. Es werden 83 mg (73 %) eines roten Feststoffs erhalten.

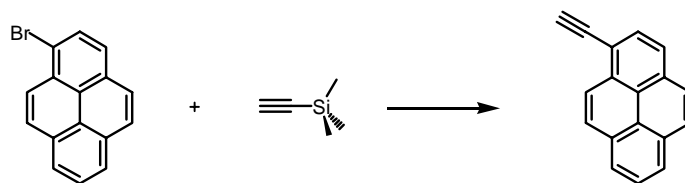
R_f 0,61 (Dichlormethan/Essigsäureethylester 3/1).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.76 (t, 6H, CH₃), 1.17 (br, 16H, CH₂), 1.81 (m, CH₂, 2H), 1.99 (s, 6H, CH₃), 2.11 (s, 6H, CH₃), 2.19 (m, 2H, CH₂), 5.12 (m, 1H, CH), 8.65 (m, 8 H, arom.).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 12.9, 13.0, 14.1 (CH₃), 21.6, 25.9, 28.2, 30.7, 31.4 (CH₂), 53.8 (CH), 122.1, 122.2, 122.5 (CH), 125.5, 125.8, 128.6, 129.1, 129.9, 130.3 (Cq), 131.0 (CH), 133.5, 134.1 (Cq), 162.4 (CON)

MS (ESI) *m/z* (%): 742 (100) [M+Na]⁺.

C₄₇H₄₉N₃O₄ 719,37 g · mol⁻¹.

1-Ethynylpyren (84)

Brompyren (272 mg; 0,97 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (133 mg; 0,19 mmol), Kupferiodid (36 mg, 0,19 mmol), PPh_3 (100 mg, 0,38 mmol) und Trimethylsilylacetylen (0,85 ml, 6,00 mmol) werden zu sauerstofffreien Triethylamin (20 ml) und THF (20 ml) hinzugegeben. Die Mischung wird bei 65 °C für 12 Stunden unter Argon gerührt. Tetrabutylammoniumfluorid wird im Überschuß hinzugegeben. Die Lösungsmittel werden entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 3/1 gereinigt. Es wird ein grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 157 mg (72 %) erhalten.

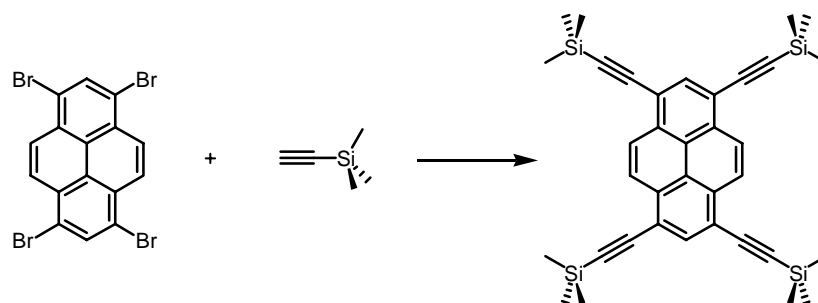
R_f 0,70 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 3/1).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 3.54 (s, 1H, CH), 7.92-8.14 (m, 8 H, arom.), 8.49 (d, 1H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 82.6 (CH), 82.8, 116.5, 124.2, 124.4 (Cq), 124.4, 125.3, 125.7, 125.8, 126.3, 127.2, 128.4, 128.6, 130.2 (CH), 131.0, 131.2, 131.6, 132.5 (Cq).

MS (EI) m/z (%): 226 (100) $[\text{M}]^+$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}$ 226,08 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1,3,6,8-Tetrakis(trimethylsilylethynyl)pyren (86)

Tetrabromopyren (1 g; 1,9311 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (267 mg; 0,380 mmol), Kupferiodid (72 mg, 0,380 mmol), PPh₃ (199 mg, 0,760 mmol) und Trimethylsilylacetylen (3,67 ml, 26 mmol) werden zu sauerstofffreien Triethylamin (20 ml) und THF (20 ml) hinzugegeben. Die Mischung wird bei 65 °C für 12 Stunden unter Argon gerührt. Die Lösungsmittel werden entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan gereinigt. Es wird ein rot-oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 566 mg (50 %) erhalten.

R_f 0,40 (Cyclohexan).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.37 (s, 36H, CH₃), 8.28 (s, 2H, arom.), 8.55 (d, 4H, arom.).

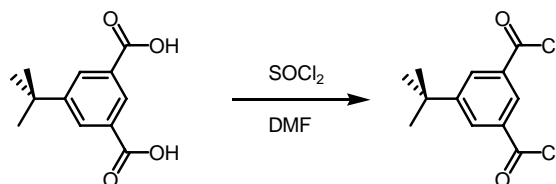
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.1 (CH₃), 101.4, 102.8 (Cq), 118.6 (CH), 123.5 (Cq), 126.9 (CH), 132.0, 134.5 (Cq).

MS (EI) *m/z* (%): 586 (100) [M]⁺, 571 (15) [M-CH₃]⁺.

C₃₆H₄₂Si₄ 586,24 g · mol⁻¹.

7.5 Reifsynthese

5-*tert*-Butylisophthalsäuredichlorid²³¹ (70)



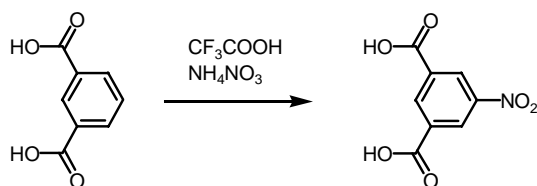
5-*tert*-Butylisophthalsäure (5 g, 22,5 mmol) wird unter Zusatz einiger Tropfen Dimethylformamid in Thionylchlorid (100 ml) 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei maximal 50°C abdestilliert und der Rückstand in Petrolether (40/60) umkristallisiert. Es werden farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 43-44 °C in einer Ausbeute von 4,9 g (19 mmol, 85 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 1.41 (s, 9H, CH₃), 8.41 (s, 1H, arom.), 8.72 (s, 2H, arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 31.0 (CH₃), 35.3 (Cq), 131.7, 134.1 (CH), 134.3, 153.9 (Cq), 167.7 (C=O).

MS (EI) m/z (%) = 258 (3) [M]⁺, 243 (48) [M-CH₃]⁺, 223 (100) [M-Cl]⁺, 215 (20) [M-C₃H₇]⁺.

C₁₂H₁₂Cl₂O₂ 258.02 g · mol⁻¹

5-Nitroisophthalsäure²⁸³ (73)

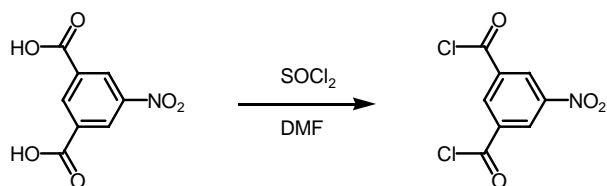
Isophthalsäure (5 g, 30 mmol) und Ammoniumnitrat (2,4 g, 30 mmol) werden in Dichlormethan (30 ml) mit Trifluoressigsäureanhydrid (15 ml, 105 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur 5 Stunden gerührt. Danach wird die Mischung vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben und filtriert. Der Filtrerrückstand wird mehrmals mit Chloroform gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt eine farblose kristalline Substanz mit einer Ausbeute von 3,92 g (19 mmol, 62 %).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 8.72 (t, ⁴J_{HH}=1.5 Hz, 1H, arom.), 8.74 (d, ⁴J_{HH}=1.5 Hz, 2H, arom.), 13.09 (s, 2H, COOH)

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 127.6, 133.5 (CH), 135.4, 148.6 (Cq), 165.2 (COO).

MS (EI) *m/z* (%): 211 (100) [M]⁺, 165 (59) [M-NO₂]⁺.

C₈H₅NO₆ 211,01 g · mol⁻¹

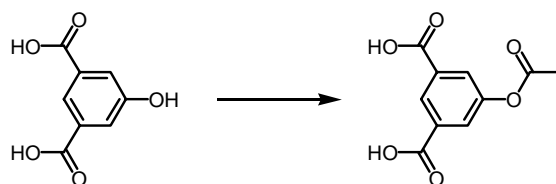
5-Nitroisophthalsäuredichlorid (74)

5-Nitroisophthalsäure (5 g, 20 mmol) werden unter Zusatz einiger Tropfen Dimethylformamid in Thionylchlorid (100 ml) 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei maximal 50°C abdestilliert und der Rückstand in Petrolether (40/60) umkristallisiert. Das Produkt wird als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 2,3 g (9 mmol, 46 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 8.73 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.51$ Hz, 1H, arom.), 8.76 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.51$ Hz, 2H, arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 127.7 (CH), 133.4 (Cq), 135.4 (CH), 148.6 (Cq), 165.0 (COCl).

$\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_4$ 246,94 g · mol $^{-1}$

5-Acetoxyisophthalsäure (103)

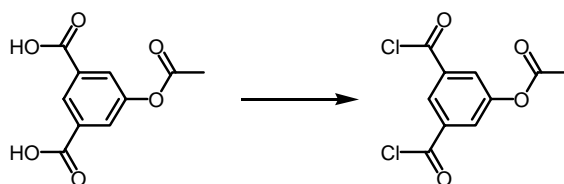
5-Hydroxyisophthalsäure (20 g, 109,8 mmol) wird in Pyridin (100 ml) gelöst und Essigsäureanhydrid (12,5 ml, 132,2 mmol) wird hinzugegeben. Für 4 Stunden wird unter Rückfluß erhitzt und dann auf Wasser (300 ml) gegossen. Mit konzentrierter Salzsäure wird auf pH-Wert 1 angesäuert und die ausfallende Säure anschließend abfiltriert. Mit 1,4-Dioxan / Wasser 1/1 wird umkristallisiert und es wird ein weißer Feststoff mit 14,7 g (60 %) Ausbeute erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 2.01 (s, 3H, CH₃), 7.60 (s, 2H, arom.), 8.06 (s, 1H, arom.).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 31.0 (CH₃), 137.0 (CH), 137.3 (Cq), 142.9 (CH), 160.8 (Cq), 175.9 (COOMe), 179.3 (COOH).

MS (EI) *m/z*: 224 (100) [M]⁺.

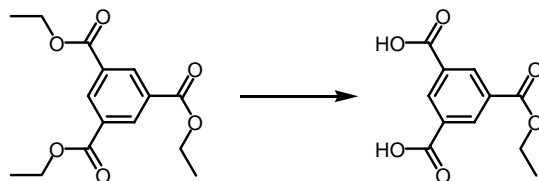
C₁₀H₈O₆ 224,03 g · mol⁻¹

5-Acetoxyisophthalsäuredichlorid (104)

5-Acetoxyisophthalsäure (13.6 g, 60.7 mmol) wird in Thionylchlorid (80 ml) mit einigen Tropfen Dimethylformamid unter Rückfluß 6 Stunden erhitzt. Unter vermindertem Druck und unter 50 °C wird das Thionylchlorid entfernt und der Rückstand in Petrolether umkristallisiert. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von 10,9 g (69 %) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.29 (s, 3H, CH₃), 7.89 (s, 2H, arom.), 8.33 (s, 1H, arom.).

C₁₀H₆Cl₂O₄ 259,96 g · mol⁻¹

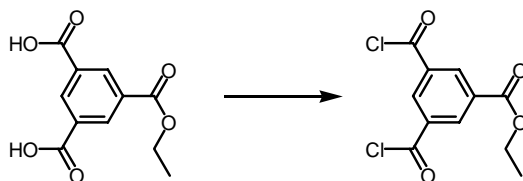
Benzol-1,3,5-tricarbonsäure-1-ethylester²³³ (90)

Benzoltricarbonsäuretriethylester (2,50 g, 8.5 mmol) wird in Tetrahydrofuran (65 ml) und Ethanol (45 ml) mit Kaliumhydroxid (0,95 mg, 17 mmol) gelöst. Unter Rückfluß wird für vier Stunden erhitzt und 20 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird entfernt und die wäßrige Phase mehrmals mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wird die wäßrige Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf pH-Wert 1 eingestellt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein weißes Produktgemisch von Disäure zu Monosäure im Verhältnis 2:1 mit 1,84 g (61 % Ausbeute Disäure) erhalten.

¹H NMR (400 MHz, MeOD): δ [ppm] = 1.38 (t, J = 7.10 Hz, 3H, CH₃), 4.39 (quart, J = 7.10 Hz, 2H, CH₂) 4.80 (br, OH), 8.76 (s, 1H, arom.), 8.78 (s, 2H, arom.).

MS (EI) m/z : 238 (35) [M]⁺, 221 (100) [M-OH]⁺, 193 (65) [M-OCH₂CH₃]⁺.

C₁₁H₁₀O₆ 238,05 g · mol⁻¹

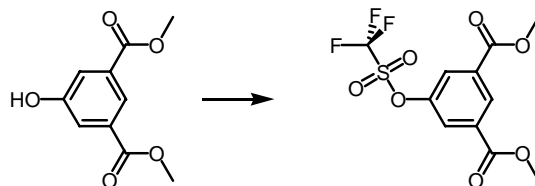
3,5-Bis-chlorocarbonyl-benzoesäureethylester (91)

Benzol-1,3,5-tricarbonsäure-1-ethylester (1,84 g im Gemisch mit der Monosäure 2:1, 5,15 mmol) wird mit Thionylchlorid (80 ml) und einigen Tropfen Dimethylformamid sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt. Unter vermindertem Druck und unter 50 °C wird das Thionylchlorid entfernt und der Rückstand in Petrolether umkristallisiert. Es werden 1,80 g (68 %, 3.51 mmol) eines weißen Feststoffs (im Gemisch mit dem Monosäurechlorid 1:1) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.45$ (t, $J = 7.12$ Hz, 3H, CH_3), 4.48 (quart, $J = 7.12$ Hz, 2H, CH_2), 8.95 (s, 1H, arom.), 8.99 (s, 2H, arom.).

MS (EI) m/z : 274 (10) $[\text{M}]^+$, 229 (15) $[\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_3]^+$, 211 (20) $[\text{M}-\text{COCl}]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4$ 273,98 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

5-Trifluorsulfonylisophthalsäuredimethylester (96)

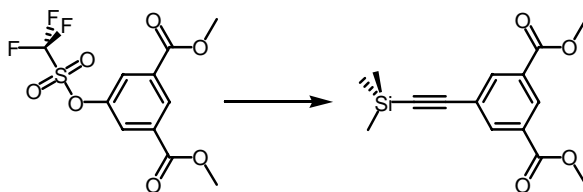
5-Hydroxyisophthalsäuredimethylester (5 g, 23.8 mmol) wird in Toluol (50 ml) und Pyridin (6 ml) auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über einen Zeitraum von einer Stunde wird langsam Trifluorsulfonsäureanhydrid (7,9 ml, 48 mmol) hinzuge tropft, wobei die Temperatur $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschreiten darf. Es wird noch eine Stunde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung auf Eis gegeben (105 ml) und zweimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es werden 7,71 g (95 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.91 (s, 6H, CH_3), 8.04 (s, 2H, arom.), 8.63 (s, 1H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 52.9 (CH_3), 113.9, 117.1, 120.3, 123.5 (CF_3), 126.5, 130.3 (CH), 133.2, 149.3 (C_q), 164.3 (COO).

MS (FAB) m/z : 343 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_7\text{S}$ 342,00 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

5-Trimethylsilylethynyl-isophthalsäuredimethylester (97)

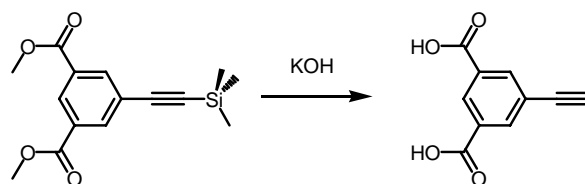
5-Trifluorsulfonylisophthalsäuredimethylester (3,85 g, 11,28 mmol) wird mit Triphenylphosphin (34 mg, 0,13 mmol) und Trimethylsilylacetylen (1,88 ml, 12,4 mmol) in entgastem Triethylamin (11,6 ml) und Pyridin (6,2 ml) gelöst. Zusammen mit Kupferiodid (8,50 mg, 0,04 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (9,24 mg, 0,01 mmol) wird 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird 16 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt und dann die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen und abfiltriert. Erneut wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mit Wasser wird gewaschen und mehrmals mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und es werden 5,09 g (64 %) Produkt erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.24 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.92 (s, 6H, CH_3), 8.26 (s, 2H, arom.), 8.57 (s, 1H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -0.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 52.5 (CH_3), 96.7, 102.7 (Cq), 124.2, 130.2 (Cq), 130.8, 136.8 (CH), 165.5 (COO).

MS (FAB) m/z : 291 (100) ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 275 (68) ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$), 259 (81) ($[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Si}$ 290,10 g · mol $^{-1}$

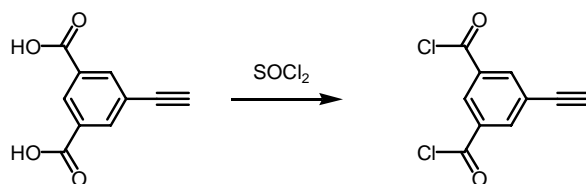
5-Ethynyl-isophthalsäure (98)

5-Trimethylsilylethynyl-isophthalsäuredimethylester (2,55 g, 8,77 mmol) wird in Methanol (25 ml) aufgelöst, mit Kaliumhydroxid (2,52 g, 45 mmol) versetzt und unter Rückfluß drei Stunden erhitzt. Mit verdünnter Salzsäure wird angesäuert, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird als Feststoff mit 617 mg (37 %) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMF- d_7): δ [ppm] = 4.42 (s, 1H, CH), 8.33 (s, 2H, CH, arom.), 8.68 (s, 1H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMF- d_7): δ [ppm] = 82.2 (CH), 82.3 (Cq), 123.8 (CH), 131.0 (Cq), 133.1 (CH), 136.8 (Cq), 166.6 (COO).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$ 190,03 g · mol $^{-1}$

5-Ethynyl-isophthalsäuredichlorid (99)

5-Ethynyl-isophthalsäure (700 mg, 3.68 mmol) wird zusammen mit 50 mg Hydrochinon (50 mg, 0,45 mmol) in Thionylchlorid (25 ml) und Chloroform (25 ml) mit einem Tropfen Dimethylformamid bei 50 °C 3 Stunden erhitzt. Danach wird abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wird bei unter 40 °C unter vermindertem Druck von Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und erneut filtriert. Nach Einengen des Filtrats wird in *n*-Pentan umkristallisiert. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von 346 mg (66 %) erhalten.

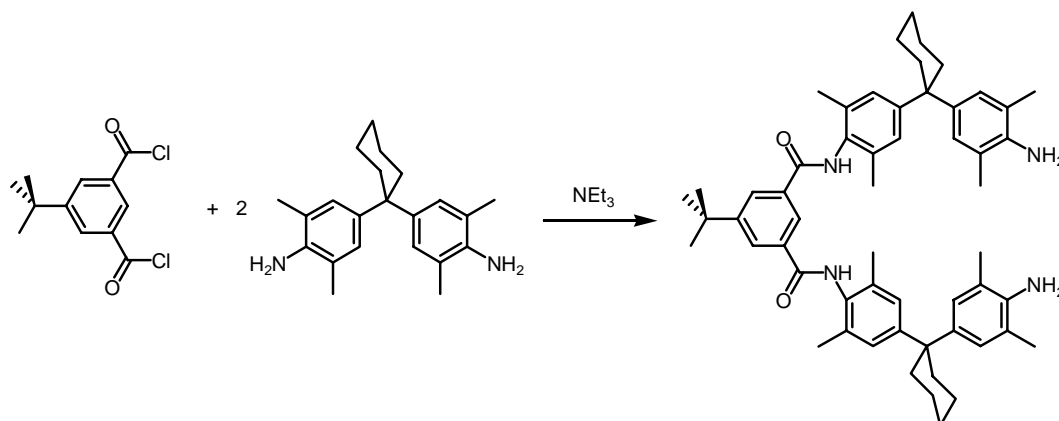


Umsetzung zur Analytik mit Propylamin zu 5-Ethynyl-isophthalsäuredipropylamid:

GC-MS 8 Min, *m/z*: 187 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCO}]^+$; 10 Min, *m/z*: 272 (60) $[\text{M}]^+$,
214 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}]^+$.



N,N'-Bis{4-[1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl]-2,6-dimethylphenyl}-5-tert-butylisophthaloyldiamid²⁸⁴ (72)



1,1-Bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexan (20,0 g, 62,0 mmol) wird in Dichlormethan (100 ml) unter Zusatz von Triethylamin (4 ml) gelöst. Über 5 Stunden wird unter ständigem Rühren eine Lösung von 5-*tert*-Butylisophthalsäuredichlorid (2,6 g, 10 mmol) in Dichlormethan (200 ml) zugetropft. Es wird noch zwei Stunden weiter gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (40-63 μm , Dichlormethan/Essigsäureethylester 6/1) gereinigt. Es werden 6,2 g (7,4 mmol, 74 %) eines hellbeigen Feststoffs erhalten.

Rf: 0,35

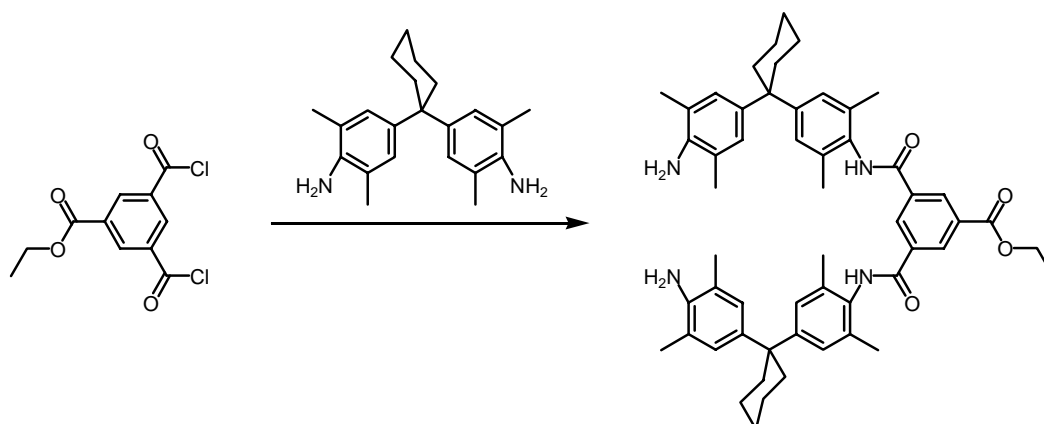
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 1.32 (s, 9H, CH₃), 1.40 (br, 4H, CH₂), 1.48 (br, 8H, CH₂), 2.07 (br, 24 H, CH₃), 2.12 (br, 8H, CH₂), 3.40 (br, 4H, NH₂), 6.77 (s, 4H, arom.), 6.93 (s, 4H, arom.), 7.37 (s, 2H, NH), 8.03 (s, 2H, arom.), 8.16 (s, 1H, arom.)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 18.1, 18.9 (CH₃), 21.1, 23.1, 26.6 (CH₂), 31.3 (CH₃), 35.2, 45.1 (Cq), 121.5, 127.2, 134.7 (CH) 122.8, 127.7, 130.8, 135.2, 137.9, 140.2, 148.8, 153.1 (Cq), 165.6 (C=O).

MS (FAB) m/z (%) = 831 (100) [M+H]⁺.

C₅₆H₇₀N₄O₂ 830,55 g · mol⁻¹

N,N'-Bis{4-[1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl]-2,6-dimethylphenyl}-5-ethyloxycarbonylisophthaloyldiamid (92)



1,1-Bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexan (20,0 g, 62,0 mmol) wird in Dichlormethan (100 ml) unter Zusatz von Triethylamin (4 ml) gelöst. Über 5 Stunden wird unter ständigem Rühren eine Lösung von 5-Ethyloxycarbonylisophthalsäuredichlorid (2,61 g, 10 mmol) in Dichlormethan (200 ml) zugetropft. Es wird noch zwei Stunden weiter gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (40-63 μm , Dichlormethan/Essigsäureethylester 6/1) gereinigt. Es werden 3,4 g (41 %) eines hellbeigen Feststoffs erhalten.

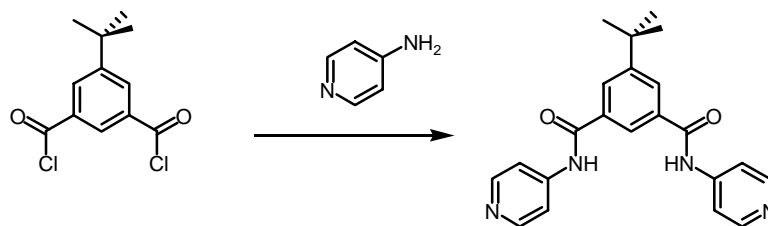
R_f 0.2 (Dichlormethan/Essigsäureethylester 6/1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD) δ [ppm] = 1.52 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.74 (br, 4H, CH_2), 1.81 (br, 8H, CH_2), 2.41 (br, 24 H, CH_3), 2.48 (br, 8H, CH_2), 4.38 (quart, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2), 7.10 (s, 4H, arom.), 7.28 (s, 4H, arom.), 8.16 (s, 2H, arom.), 8.69 (s, 1H, arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.1, 17.8, 18.5 (CH_3), 23.2, 37.3, 45.2 (CH_2), 122.5 (Cq), 127.0, 127.3 (CH), 130.8, 131.2 (Cq), 135.2 (CH), 165.5, 168.7 (CO).

MS (MALDI) m/z : 886 (10) $[\text{M}+\text{K}]^+$, 870 (86) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 848 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{55}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_4$ 846,51 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

5-tert-Butyl-N',N''-di(pyridin-4-yl)isophthalsäurediamid

5-tert-Butyl-isophthalsäuredichlorid (918 mg, 3,50 mmol) und 4-Aminopyridin (700 mg, 7,40 mmol) werden unter Argon in Acetonitril (50 ml) gelöst, mit Triethylamin (1.03 ml, 7,40 mmol) versetzt und anschließend über Nacht gerührt.

Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff säulenchromatographisch an Kiesegel (63-100 μm , Methanol) gereinigt. Das somit erhaltene Hydrochlorid wird in Dichlormethan (50 ml) suspendiert und mit wäßriger gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) und anschließend mit Wasser (100 ml) ausgeschüttelt. Der hierbei entstehende weiße Feststoff wird nach Abtrennung der wäßrigen Phase abfiltriert. Das Filtrat wird anschließend über basischem Aluminiumoxid (Dichlormethan/Methanol 10/1) erneut filtriert. Es werden 411 mg (31 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

R_f 0.73 (Dichlormethan/Methanol)

Smp. 168 °C

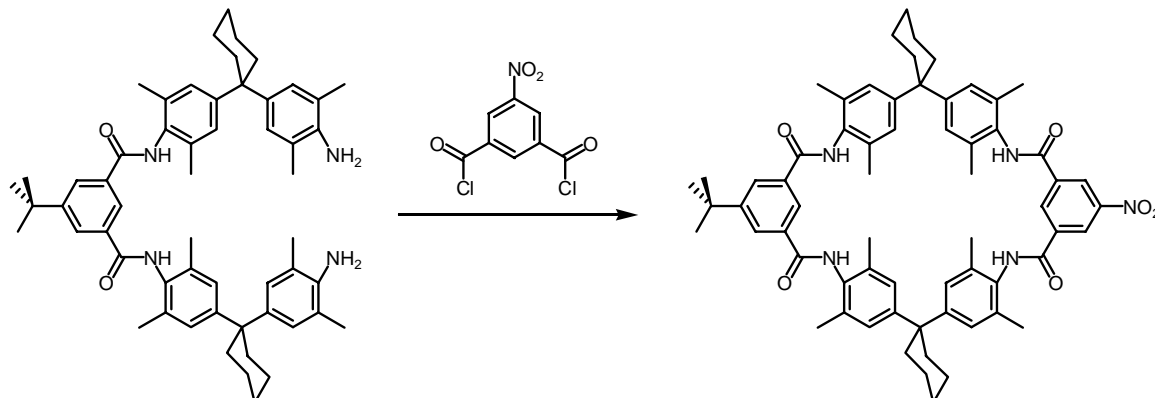
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 1.42 (s, 9H; tert-Bu), 7.89 (dd, $J = 6.5$, 1.6 Hz, 4H; Py-CH), 8.23 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H; Ar-CH), 8.42 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H; Ar-CH), 8.45 (dd, $J = 6.5$, 1.6 Hz, 4H; Py-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 31.5 (tert-Bu), 36.2 (CMe₃), 115.9 (Py-C), 125.5 (Ar-C), 129.8 (Ar-C), 135.9 (Ar-Cq), 148.3 (Py-Cq), 150.8 (Py-C), 154.1 (Ar-Cq), 168.6 (CO).

MS (ESI) m/z : 397 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 375 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ 374.44 g/mol

11'-tert-Butyl-29'-nitro-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33' -tetraazaheptacyclo[32.2.2.2.2^{3',6'}.2^{16',19'}.2^{21',24'}.1^{9',13'}.1^{27',31'}] hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1'' -cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (75)



Der verlängerte *tert*-Butylbaustein **72** (1,3 g, 1,57 mmol) und Triethylamin (0,5 ml) gelöst in Dichlormethan (250 ml) sowie 5-Nitroisophthalsäuredichlorid (0,39 g, 1,57 mmol) ebenfalls gelöst in Dichlormethan (250 ml) werden synchron über 12 Stunden zu Dichlormethan (1000 ml) bei Raumtemperatur getropft. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (40-63 μm , Dichlormethan/Essigsäureethylester 6/1) gereinigt. Es werden 476 mg (0,47 mmol, 30%) des Produktes als hellbeiger Feststoff erhalten.

R_f 0,55

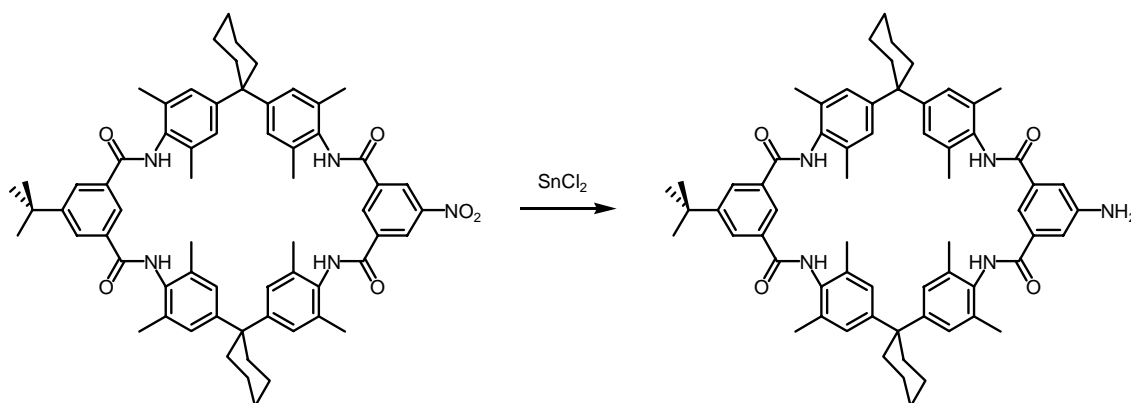
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$) δ [ppm] = 1.44 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.55 (br, 4H, CH_2), 1.68 (br, 8H, CH_2), 2.19 (br, 24H, CH_3), 2.36 (br, 8H, CH_2), 7.01 (s, 4H, arom.), 7.03 (s, 4H, arom.), 8.17 (s, 1H, arom.), 8.21 (s, 2H, arom.), 8.72 (s, 1H, arom.), 8.99 (s, 2H, arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$) δ [ppm] = 18.7, 18.7 (CH_3), 23.3, 26.7 (CH_2), 31.3 (CH_3), 35.5 (CH_2), 35.6, 45.6 (Cq), 124.3, 125.0, 125.9, 126.6, 126.7, 128.7 (CH), 131.4, 131.8, 134.5, 135.3, 135.4, 136.7, 136.9, 148.3, 148.8, 149.6 (Cq), 164.7, 167.4 (CON).

MS (FAB) m/z (%) = 1007 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 989 (12) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{64}\text{H}_{71}\text{N}_5\text{O}_6$ 1005,64 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

11'-Amino- 29'-tert-Butyl- 5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro [cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo [32.2.2.23',6'.216',19'.221',24'.19',13'.127',31']-hexatetra-conta- 3',5',9',11',13'(44'), 16',18',21',23',27',29',31'(39'), 34',36',37',40',42',-45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (76)



Der Nitro-Makrocyclus **75** (100 mg, 0,10 mmol) wird in Ethanol (25 ml) gelöst und bei Raumtemperatur wird Zinn(II)chlorid (90 mg, 0,4 mmol) hinzugefügt. Für zwei Stunden wird unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit Natriumhydroxidlösung (1 M) pH-Wert 10 eingestellt. Zusammen mit Dichlormethan (20 ml) wird der gebildete Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird mit gesättigter wäßriger Natriumcarbonatlösung gewaschen und die Lösungsmittel im unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 90 mg (0,09 mmol, 90%) des beigen Feststoffs erhalten.

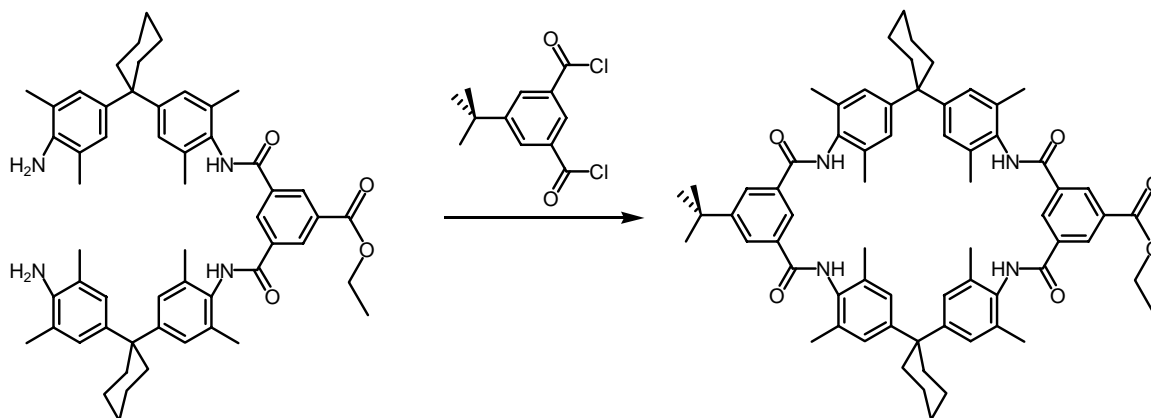
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/MeOD) δ [ppm] = 1.45 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.56 (br, 4H, CH₂), 1.68 (br, 8H, CH₂), 2.27 (br, 24H, CH₃), 2.38 (br, 8H, CH₂), 7.03 (s, 4H, arom.), 7.04 (s, 4H, arom.), 7.39 (s, 1H, arom.), 7.71 (s, 1H, arom.), 8.22 (s, 1H, arom.), 9.00 (s, 1H, arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/MeOD) δ [ppm] = 18.9, 18.9 (CH₃), 23.6, 27.0 (CH₂), 31.5 (CH₃), 35.7 (CH₂), 35.8, 45.8 (Cq), 124.8, 125.0, 126.4, 126.9, 129.2, 129.4 (CH), 131.8, 132.1, 133.5, 134.8, 134.9, 135.8, 136.1, 137.0, 149.8, 153.9 (Cq), 165.3, 168.1 (CON).

MS (MALDI) m/z (%) = 1014 (59) [M+K]⁺, 998 (100) [M+Na]⁺, 976 (7) [M+H]⁺.

C₆₄H₇₃N₅O₄ 975,57 g · mol⁻¹

11'-tert-Butyl- 29'-ethyloxycarbonyl- 5',17',23',35',38',40',43',45'- octamethyldispiro-[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo [32.2.2.2^{3',6'}.2^{16',19'}.2^{21',24'}.1^{9',13'}.1^{27',31'}]-hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaenecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (93)



N,N'-Bis{4-[1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl]-2,6-dimethylphenyl}-5-ethyloxyisophthaloyldiamid (1,27 g; 1,5 mmol) wird zusammen mit Triethylamin (0,24 ml) in Dichlormethan (250 ml) gelöst und synchron mit 5-tert-Butylisophthalsäuredichlorid (0,39 g; 1,5 mmol) in Dichlormethan (250 ml) in eine Vorlage von ebenfalls Dichlormethan (1000 ml) über 8 Stunden getropft. Es wird noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester 5/1 gereinigt. Ein weißer Feststoff wird mit 377 mg (43 %) Ausbeute erhalten.

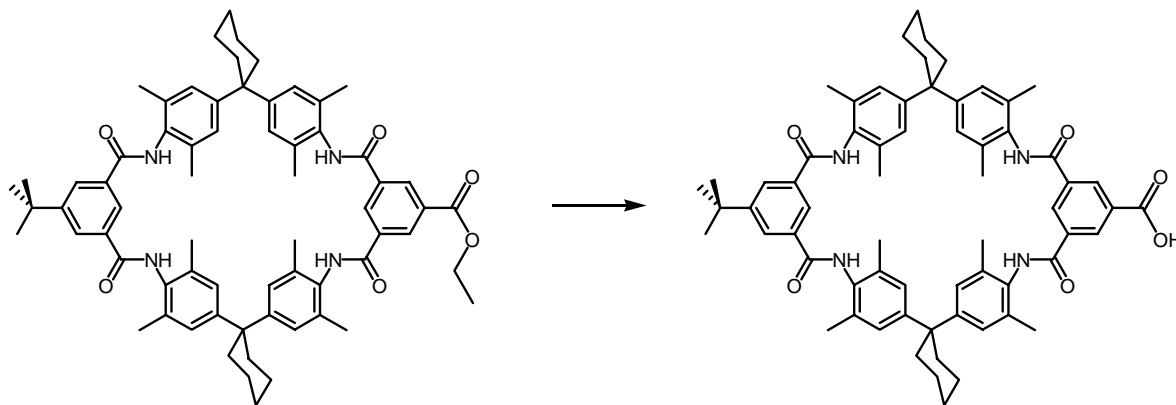
¹H NMR (400 MHz, MeOD): δ [ppm] = 1.35 (t, 3H, CH₃), 1.53 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.66 (br, 4H, CH₂), 1.78 (br, 8 H, CH₂), 2.29 (br, 24H, CH₃), 2.46 (br, 8H, CH₂), 4.21 (quart, 2H, CH₂), 7.12 (br, 8H, arom.), 8.30 (s, 2H, arom.), 8.31 (s, 1H, arom.), 8.69 (s, 1H, arom.), 8.86 (s, 2H, arom.).

MS (FAB) *m/z* (%): 1034 (100) [M+H]⁺,

MS (ESI) *m/z* (%): 1171 (5) [M+K]⁺, 1056 (43) [M+Na]⁺, 1034 (100) [M+H]⁺.

C₆₇H₇₆N₄O₆ 1032,58 g · mol⁻¹

11'-tert-Butyl- 29'-hydroxycarbonyl- 5',17',23',35',38',40',43',45'- octamethyldispiro-[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo [32.2.2.2.2^{3',6'}.2^{16',19'}.2^{21',24'}.1^{9',13'}.1^{27',31'}]-hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaenecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (94)



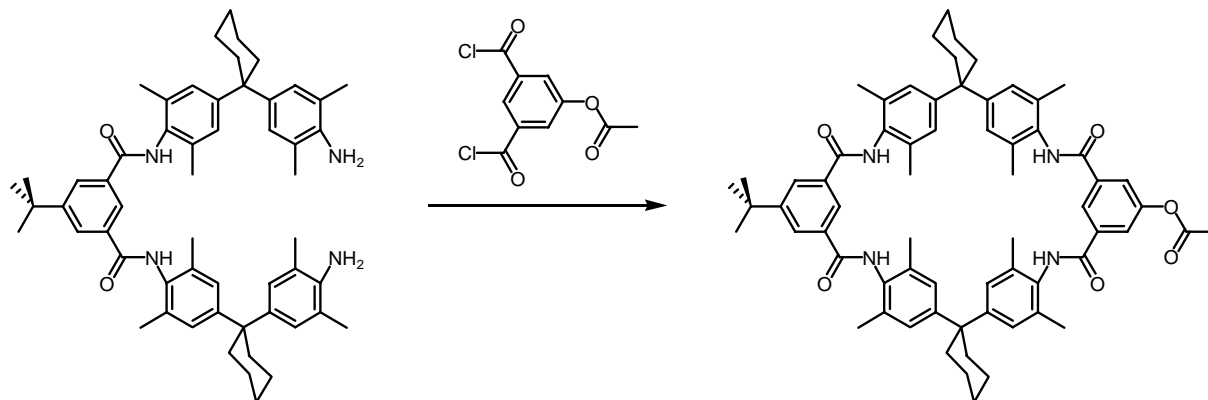
Der Ethyloxycarbonylreif **93** (177 mg; 0,171 mmol) wird mit Kaliumhydroxid (3 g; 53 mmol) in Ethanol / Tetrahydrofuran 1/1 (40 ml) gelöst und unter Rückfluß vier Stunden gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit Wasser (2 ml) verdünnt. Anschließend wird mit konzentrierter Salzsäure tropfenweise angesäuert und mit Dichlormethan die organische Phase abgetrennt. Es werden 170 mg (99%) Produkt als weißer Feststoff erhalten.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 1.54 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.64 (br, 4H, CH₂), 1.78 (br, 8 H, CH₂), 2.29 (br, 24H, CH₃), 2.55 (br, 8H, CH₂), 7.24 (br, 8H, arom.), 8.21 (s, 2H, arom.), 8.69 (s, 1H, arom.), 9.71 (s, 1H, arom.), 9.97 (s, 2H, arom.).

MS (ESI) *m/z* (%): 1004 (100) [M-H]⁻, 959 (45) [M-COOH]⁻.

C₆₅H₇₂N₄O₆ 1004,55 g · mol⁻¹

11'-tert-Butyl- 29'-acetoxy- 5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro [cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'- tetraazaheptacyclo [32.2.2.2^{3',6'}.2^{16',19'}.2^{21',24'}.1^{9',13'}.1^{27',31'}] hexatetraconta- 3',5',9',11',13'(44'), 16',18',21',23',27',29',31'(39'), 34',36',37',40',42',45'- octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (105)



N,N'-Bis{4-[1-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)cyclohexyl]-2,6-dimethylphenyl}- 5-tert-butylisophthaloyldiamid (2,6 g; 3,1 mmol) wird zusammen mit Triethylamin (0,8 ml) in Dichlormethan (250 ml) gelöst und synchron mit 5-Acetylisophthalsäuredichlorid (0,8 g; 3,1 mmol) in Dichlormethan (250 ml) in eine Vorlage von ebenfalls Dichlormethan (1000 ml) über 8 Stunden getropft. Es wird noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester 6/1 gereinigt. 1,36 g Produkt werden als weißer Feststoff mit 43 % Ausbeute erhalten.

R_f 0,40 (Dichlormethan/Essigester 6/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.52 (br, 4H, CH₂), 1.65 (br, 8 H, CH₂), 2.05 (br, 3H, CH₃), 2.17 (br, 24H, CH₃), 2.33 (br, 8H, CH₂), 6.96 (br, 8H, arom.), 7.56 (br, 4H, NH), 7.87 (s, 2H, arom.), 8.04 (s, 1H, arom.), 8.12 (s, 1H, arom.), 8.19 (s, 2H, arom.).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.9, 18.9, 20.9 (CH₃), 22.9, 26.3 (CH₂), 31.2 (CH₃), 35.3 (CH₂), 45.1, 59.3 (Cq), 122.8, 122.9, 124.8, 126.4,

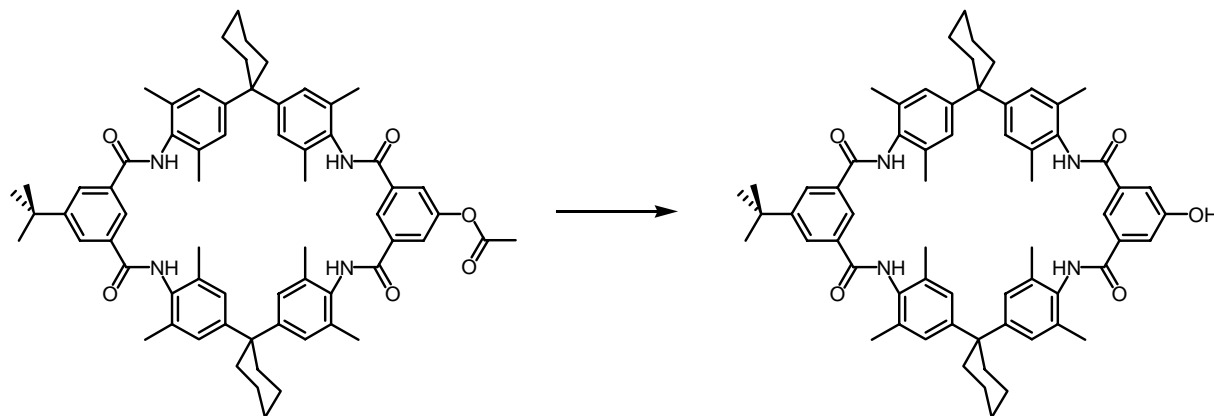
7. Experimenteller Teil

126.5, 128.6 (CH), 130.8, 131.1, 134.7, 134.7, 136.4, 147.4, 148.1, 148.1, 151.9, 153.9 (Cq), 164.2, 165.7 (CON), 171.3 (COO).

MS (FAB): m/z : 1020 (100) $[M+H]^+$.

$C_{66}H_{74}N_4O_6$: $1018,56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

11'-*tert*-Butyl- 29'-hydroxy- 5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro [cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'- tetraazaheptacyclo [32.2.2.2.2^{3',6'}.2^{16',19'}.2^{21',24'}.1^{9',13'}.1^{27',31'}]hexatetraconta- 3',5',9',11',13'(44'), 16',18',21',23',27',29',31'(39'), 34',36',37',40',42',45'- octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (106)



Der *tert*-Butyl-Acetoxyreif **105** (1,20 g; 1,18 mmol) wird mit Kaliumhydroxid (1,46 g; 26 mmol) in Dioxan (30 ml) und Wasser (20 ml) gelöst und unter Rückfluß acht Stunden gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mit Wasser (2 ml) verdünnt. Anschließend wird mit konzentrierter Salzsäure tropfenweise angesäuert, das Produkt abgefiltert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Es werden 1,10 g (95%) Produkt als weißer Feststoff erhalten.

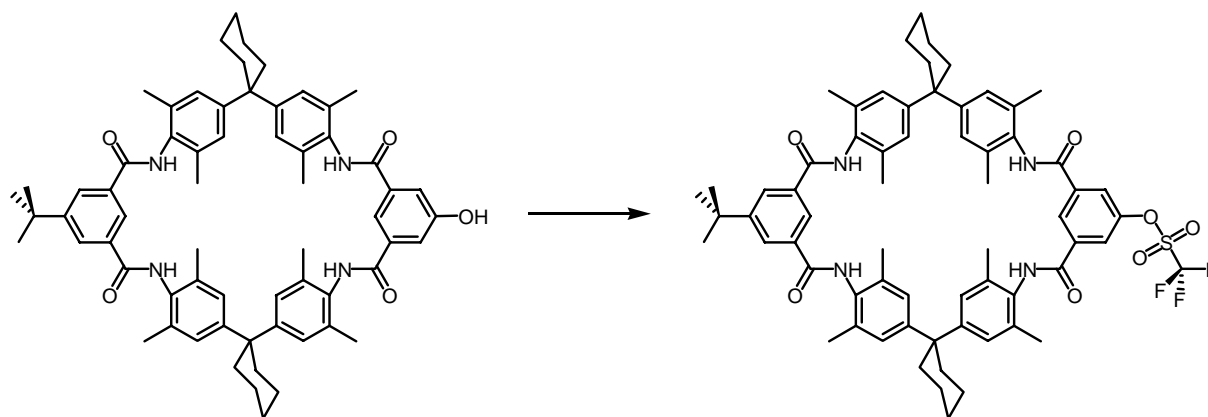
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.34 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.46 (br, 4H, CH₂), 1.57 (br, 8 H, CH₂), 2.09 (s, 12H, CH₃), 2.10 (s, 12H, CH₃), 2.26 (br, 8H, CH₂), 6.92 (br, 8H, arom.), 7.44 (s, 2H, arom.), 7.50 (s, 1H, arom.), 7.73 (s, 1H, arom.), 8.11 (s, 2H, arom.).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 19.6, 24.3 (CH₃), 27.7, 32.2 (CH₂), 36.5 (CH₃), 36.8 (CH₂), 46.5 (Cq), 119.1, 119.4, 126.4, 125.4, 127.7 (CH), 132.7, 132.8, 135.6, 136.4, 136.4, 137.3, 149.5, 149.6, 154.8, 160.0 (Cq), 168.5, 168.7 (CON).

MS (ESI) *m/z*: 1977 (16) [M₂+Na]⁺, 1016 (18) [M+K]⁺, 1000 (100) [M+Na]⁺, 978 (6) [M+H]⁺.

C₆₄H₇₂N₄O₅ 976,55 g · mol⁻¹

11'-tert-Butyl- 29'-trifluormethansulfonyl- 5',17',23',35',38',40',43',45'- octamethyl- dispiro[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo [32.2.2.23',6'.216',19'.221',- 24'. 19',13'.127',31']hexatetraconta- 3',5',9',11',13'(44'), 16',18',21',23',27',29',31'(39'),- 34',-36',37'- ,40',42',45' -octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (107)



Eine Lösung des Hydroxy-*tert*-butyl-Reifs **106** (1,15 g; 1,18 mmol) in Dichlormethan (20 ml) und Pyridin (30 ml) wird auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Über 1 Stunde wird Trifluorsulfonsäureanhydrid (0,78 ml) hinzuge tropft, wobei die Temperatur $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschreiten darf. Es wird eine weitere Stunde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Mischung in Eis (100 ml) gegeben und die wäßrige Phase zweimal mit Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester 8/1 gereinigt. Es werden 1,15 g (87 %) eines hellbeigen Pulvers erhalten.

R_f 0,50 (Dichlormethan/Essigester 8/1).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$): δ [ppm] = 1.26 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.36 (br, 4H, CH_2), 1.49 (br, 8 H, CH_2), 2.01 (s, 12H, CH_3), 2.01 (s, 12H, CH_3), 2.17 (br, 8H, CH_2), 6.82 (s, 4H, arom.), 6.83 (s, 4H, arom.), 7.91 (s, 2H, arom.), 7.99 (s, 1H, arom.), 8.02 (s, 2H, arom.), 8.30 (s, 1H, arom.).

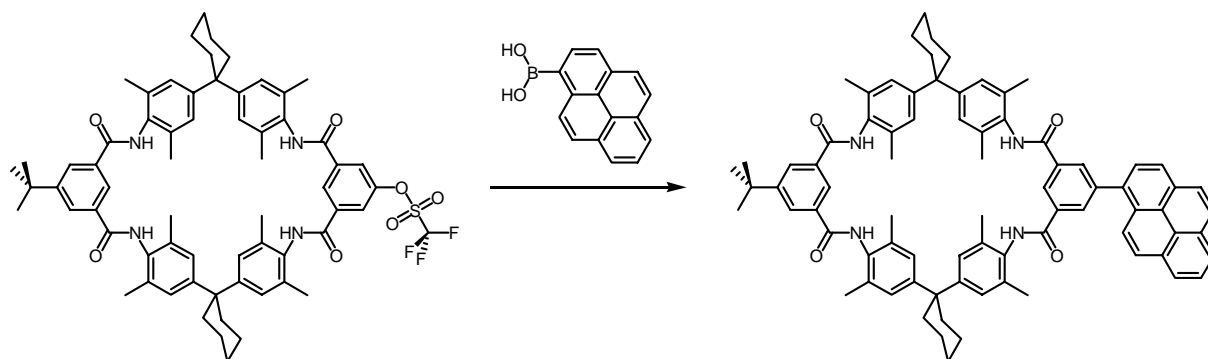
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$): δ [ppm] = 18.1, 18.1 (CH_3), 22.6, 26.0 (CH_2), 30.7 (CH_3), 35.0 (CH_2), 44.9, 60.3 (Cq), 116.8 (CH), 123.7 (CF), 123.8,

126.0, 126.3, 126.4 (CF), 128.1, 130.7 (CH), 131.1, 133.9, 134.7, 134.7, 136.8, 147.7, 148.0, 148.1, 149.9, 153.2 (Cq), 164.1, 166.8 (CON).

MS (ESI) m/z : 1147 (5) [M+K]⁺, 1131 (100) [M+Na]⁺, 1110 (51) [M+H]⁺.

C₆₅H₇₁F₃N₄O₇S 1108,50 g · mol⁻¹

11'-tert-Butyl- 29'-pyrenyl -5',17',23',35',38',40',43',45'- octamethyldispiro [cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'- tetraazaheptacyclo[32.2.2.2^{3',6'}.2^{16',19'}.2^{21',24'}.1^{9',13'}.1^{27',31'}] hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'), 16',18',21',23',27',29',31'(39'), 34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (109)



Der Triflat-*tert*-butyl-Reif **107** (200 mg; 0,18 mmol) wird mit Pyrenboronsäure (55,9 mg; 0,22 mmol) und Natriumcarbonat (3,49 mg; 33 mmol) in Toluol (15 ml) und Wasser (5 ml) gelöst. Im Ultraschallbad werden mit durchströmendem Argon Sauerstoffreste aus der Lösung entfernt. Anschließend werden Tetrakis(triphenylphosphin)Pd(0) (8,4 mg; 0,007 mmol) und 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (3 mg; 0,007 mmol) hinzugefügt und in einem abgedunkelten Kolben unter Argon 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 45 ml Methanol hinzugegeben und danach abfiltriert. Das Filtrat wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigester 8/1 gereinigt. Es werden 39 mg (19 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

R_f 0,55 (Dichlormethan/Essigester 8/1).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.42 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.52 (br, 4H, CH_2), 1.65 (br, 8 H, CH_2), 2.19 (br, 12H, CH_3), 2.22 (br, 12H, CH_3), 2.32 (br, 8H, CH_2), 6.99 (br, 8H, arom.), 7.54 (br, 2H, NH), 7.73 (br, 2H, NH), 7.96-8.18 (m, 11H, arom.), 8.20 (s, 1H, arom.), 8.22 (s, 1H, arom.), 8.41 (s, 2H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 19.0, 20.9, (CH_3), 22.9, 26.3 (CH_2), 31.2 (CH_3), 35.3 (CH_2), 45.1 (Cq), 121.8, 122.6, 124.0, 124.4, 124.7, 124.7, 124.8, 125.1, 125.5, 126.2, 126.4, 126.4, 126.5, 127.3, 127.5 (CH), 127.9, 128.2, 128.4, 128.6, 128.6, 130.8, 131.1, 131.4, 133.1, 134.7,

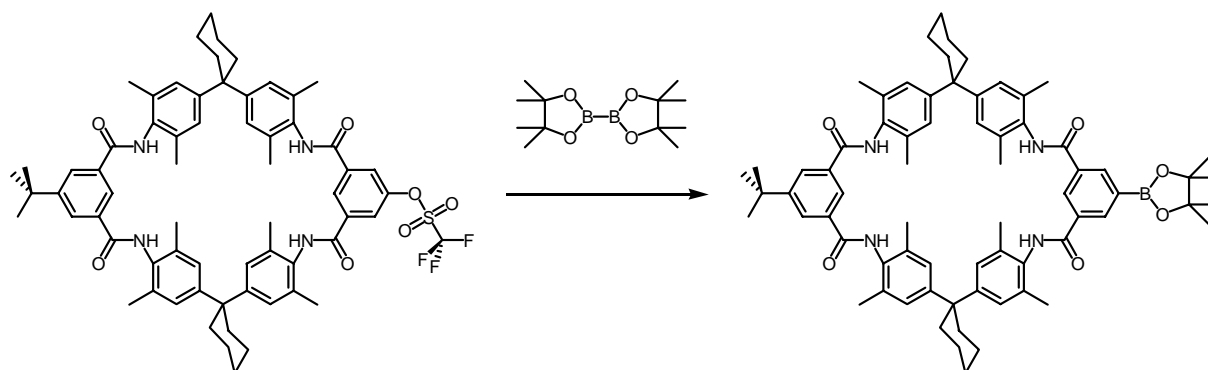
135.1, 135.2, 143.5, 148.1, 148.1, 153.9, 162.7 (Cq), 165.3, 165.7 (CON).

UV-VIS (Absorption, CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ) = 346 (27600), 280 (44200), 269 (38500), 238 (80100).
(Emission, CH₂Cl₂, 280 nm): λ_{\max} [nm] = 406
(Excitation, CH₂Cl₂, 406 nm): λ_{\max} [nm] = 350, 282.

MS (ESI) m/z : 1200 (10) [M+K]⁺, 1184 (100) [M+Na]⁺, 1162 (8) [M+H]⁺.

C₈₀H₈₀N₄O₄ 1160,62 g · mol⁻¹

11'-tert-Butyl-29'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyldispiro[cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo[32.2.2.2^{3',6'}.2^{16',19'}.2^{21',24'}.1^{9',13'}.1^{27',31'}]hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (110)



Eine Lösung von PdCl₂(dppf) (11,6 mg; 0,014 mmol), Kaliumacetat (42,4 mg; 0,43 mmol), Bis(pinacol)diboran (36 mg; 0,284 mmol) und DMSO (4 ml) wird unter Argon gerührt. Der Triflat-Reif (160 mg; 0,144 mmol) wird hinzugefügt und die Mischung 8 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend werden noch weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 8/1 gereinigt. Es werden 14,1 mg (9%) eines weißen Feststoffs erhalten.

R_f 0,60 (Dichlormethan/Essigsäureethylester 8/1).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 1.19 (s, 6H, CH₃), 1.30 (s, 6H, CH₃), 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.46 (br, 4H, CH₂), 1.58 (br, 8H, CH₂), 2.10 (s, 12 H, CH₃), 2.11 (s, 12H, CH₃), 2.25 (br, 8H, CH₂), 6.90 (br, 8H, arom.), 7.81 (s, 1H, arom.), 7.91 (s, 1H, arom.), 8.01 (s, 1H, arom.), 8.13 (d, J = 6.04 Hz, 2H, arom.), 8.45 (s, 1H, arom.).

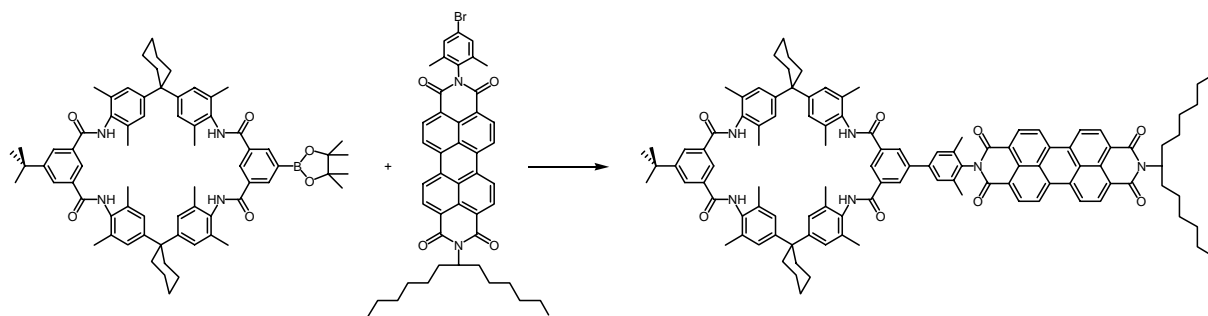
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 14.2 (CH₃), 19.1 (CH₃), 21.0, 23.0, 24.9 (CH₂), 26.4, 29.7 (Cq), 31.3 (CH₃), 35.4 (CH₂), 45.2, 60.4 (Cq), 124.9, 126.5, 128.3 (CH), 128.5, 128.7, 129.3, 130.3, 130.8, 131.0, 134.4 (Cq), 134.6 (CH), 136.6, 148.1, 148.2 (Cq), 165.6, 171.3 (CON).

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 26.1.

MS (FAB) m/z (%): 1088 (35) $[\text{M}+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{70}\text{H}_{83}\text{BN}_4\text{O}_6$ 1086,64 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

11'-tert-Butyl-29'- {4-[N¹, N²-(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylentetracarboxdiimid]- 3, 5-dimethylphenyl }-5',17',23',35',38',40',43',45'-octamethyl dispiro [cyclohexan -1,2'-7',15',25',33'-tetraazaheptacyclo[32.2.2.2.2^{3',6'}.2^{16',19'}.2^{21',24'}.1^{9',13'}.1^{27',31'}]hexatetraconta-3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]-8',14',26',32'-tetraon (111)



Der Pinacol-*tert*-butyl-Reif **110** (13,6 mg; 0,0125 mmol) wird mit Brom-dimethylphenylen-perylen **81** (9,4 mg; 0,0125 mmol), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (0,2 mg; 0,0005 mmol) und Natriumcarbonat (239 mg; 2,25 mmol) in Toluol (30 ml) und Wasser (10 ml) suspendiert. Im Ultraschallbad werden unter Argon Sauerstoffreste entfernt. Anschließend wird Tetrakis(triphenylphosphin)Pd(0) (0,6 mg; 0,0005 mmol) hinzugefügt und die Mischung unter Lichtausschluß 3 Tage unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen und anschließend die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 8/1 und 6/1 gereinigt. Es werden 5 mg (24%) eines roten Feststoffs erhalten.

R_f 0,35 (Dichlormethan/Essigsäureethylester 8/1).

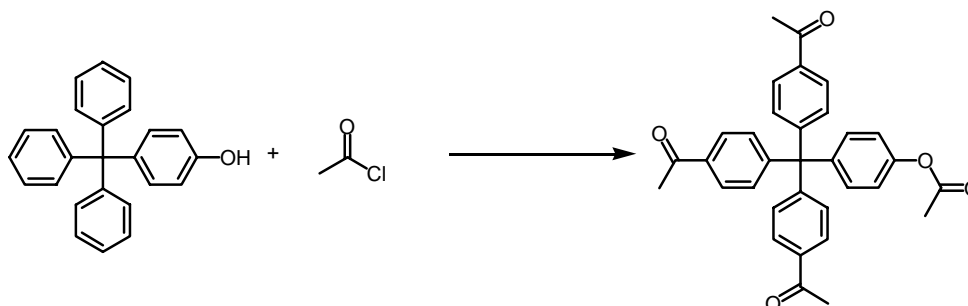
R_f 0,70 (Dichlormethan/Essigsäureethylester 6/1).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.90 (t, 6H, CH₃), 1.28 (br, 16H, CH₂), 1.31 (m, 9H, CH₃), 1.45 (br, 4H, CH₂), 1.56 (br, 8H, CH₂), 2,23-2,42 (m, 42H), 5.22 (m, 1H, CH), 7.03 (m, 10H, arom.), 7.43 (s, 1H, arom.), 7.64 (s, 2H, arom.), 8.26 (s, 2H, arom.), 8.50 (s, 1H, arom.), 8.78 (m, 8H, arom.).

^{13}C NMR	(125 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 18.5, 19.5, 20.9, 21.4 (CH_3), 24.3, 26.3, 26.8, 27.3, 29.4, 30.1 (CH_2), 31.6 (CH_3), 32.0, 32.2 (CH_2), 39.1, 43.2 (Cq), 55.2 (NCH), 123.4 (Cq), 123.5, 123.9, 126.9 (CH), 127.3 (Cq), 128.0, 128.7, 128.9 (CH), 129.1 (Cq), 129.2 (CH), 129.4 (Cq), 129.7 (CH), 130.0, 130.5 (Cq), 130.7 (CH), 130.8 (Cq), 131.3 (CH), 131.7, 131.8 (Cq), 132.5 (CH), 132.8, 134.4, 134.8, 135.0, 135.4, 135.9, 136.9, 139.1, 148.5, 148.5, 148.6, 153.3 (Cq), 163.2, 170.8, 171.2, 171.6 (CON).
MS (FAB)	m/z (%): 1636 (5) $[\text{M}+\text{H}]^+$.
$\text{C}_{109}\text{H}_{114}\text{N}_6\text{O}_8$	1634,87 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7.6 Stopper

4-Tris-(4'-Acetylphenyl)-methylphenylacetat (113)



Zu einer Mischung aus 4-Trylphenol (3,36 g, 10 mmol) in Kohlenstoffdisulfid (50 ml) wird Acetylchlorid (3,63 ml, 51 mmol) und anschließend Aluminium(III)chlorid (6,70 g, 50 mmol) hinzugefügt. Die Mischung wird für 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der verbleibende Rest sukzessiv mit Eis (100 ml), konzentrierter Salzsäure (25 ml) und Dichlormethan (100 ml) versetzt. Es wird gerührt bis sich der Niederschlag auflöst. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (63-100 μm , Dichlormethan/Essigsäureethylester 20/1) gereinigt. Das Produkt wird als orange-gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 4,79 g (95 %) erhalten.

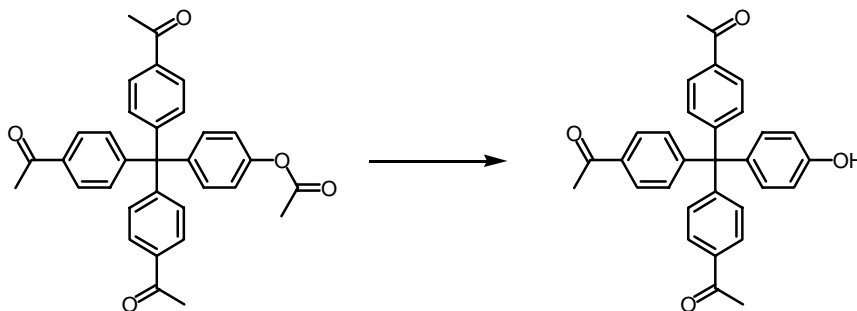
R_f 0.26 (Dichlormethan/Essigsäureethylester 20/1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 2.29 (s, 3H, CH_3), 2.58 (s, 9H, CH_3), 7.03 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.0 Hz, 2H, arom.), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.0 Hz, 2H, arom.), 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.7 Hz, 6H, arom.), 7.87 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.7 Hz, 6H, arom.)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ = 21.2, 26.7 (CH_3), 65.1 (Cq), 121.3, 128.1, 131.0, 131.8 (CH), 135.5, 142.3, 149.3, 150.7 (Cq), 169.2 (COO), 197.5 (C=O)

MS (FAB) m/z (%) = 505 (74) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 462 (16) $[\text{M}+\text{H}-\text{OCCH}_3]^+$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_5$ 504,19 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

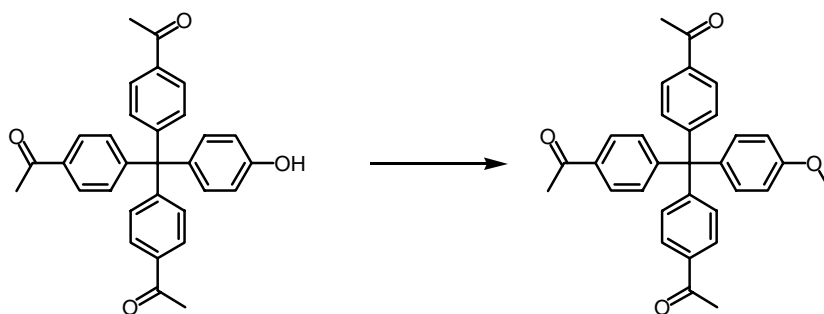
4-Tris-(4'-Acetylphenyl)-methylphenol (114)

4-Tris-(4'-Acetylphenyl)-methylphenylacetat (4,17 g, 8,25 mmol) wird zu einer Lösung von Methanol (20 ml), Wasser (20 ml) und Kaliumhydroxid (4,6 g, 8,25 mmol) gegeben. Die Mischung wird für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt und wird dann mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Mit Dichlormethan wird die organische Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Substanz säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester 6/1 gereinigt. Es werden 1,52 g (40 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3OD , 25°C): δ [ppm] = 1.33 (s, 9H, CH_3), 5.49 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, arom.), 5.74 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, arom.), 6.10 (d, $J = 8.5$ Hz, 6H, arom.), 6.61 (d, $J = 8.5$ Hz, 6H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3OD , 25°C): δ [ppm] = 26.6 (CH_3), 65.2 (Cq), 115.2, 128.3, 131.3, 132.2 (CH), 135.3, 135.9, 151.9, 155.9 (Cq), 199.2 (C=O).

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_4$: 462,18 g · mol $^{-1}$.

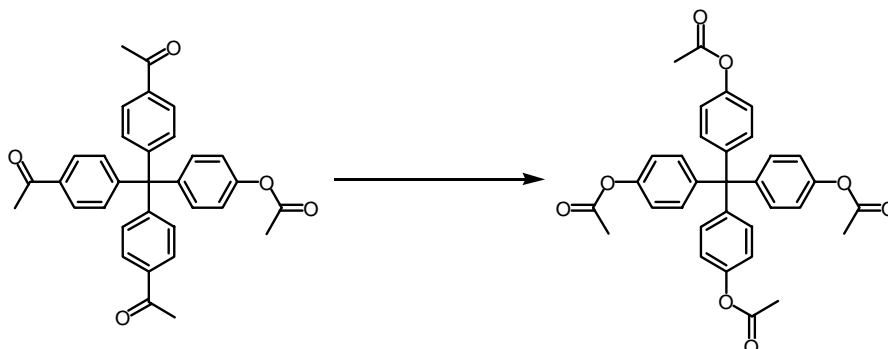
4-Tris-(4'-Acetylphenyl)-methoxyphenol (115)

4-Tris-(4'-Acetylphenyl)-methylphenol (100 mg, 0,22 mmol) wird in Methanol (20 ml) mit Kaliumcarbonat (45,6 mg, 033 mmol) und mit Methyljodid (20.5 μ l, 0,22 mmol) versetzt. Es wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und quantitativ das gewünschte Produkt erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$, 25°C): δ [ppm] = 2.50 (s, 9H, CH_3), 6.47 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, arom.), 6.73 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, arom.), 7.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 6H, arom.), 7.76 (d, $J = 8.5$ Hz, 6H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 27.6 (CH_3), 66.3 (Cq), 119.0, 129.0 (Cq), 129.1 (CH), 129.3 (Cq), 132.4, 132.8, 136.0 (CH), 200 (C=O).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 476,20 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tetrakis-(4-acetoxyphenyl)-methan (116)

4-Tris-(4'-Acetylphenyl)-methylphenylacetat (950 mg, 1,9 mmol) wird in Trichlorethan (45 ml) gelöst und mit *m*-Chlorperbenzoesäure (70-75 %-ig, 3,39 g, 14 mmol) versetzt und für 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogensulfidlösung (20 ml), gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung (20 ml) und Wasser (20 ml) wird jeweils gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird als hellbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 985 mg (1,8 mmol, 95 %) erhalten.

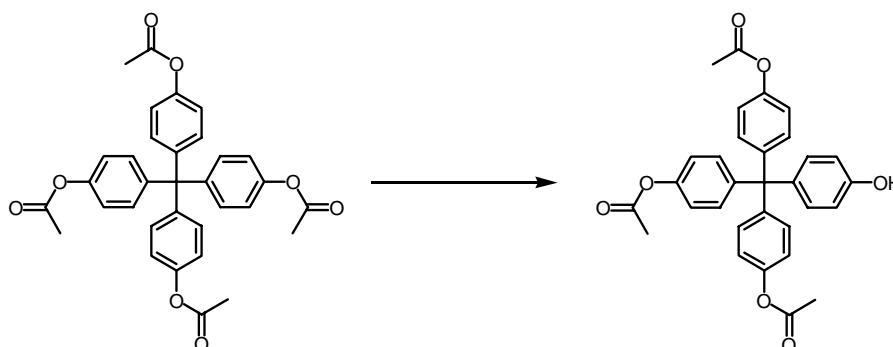
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 2.29 (s, 12H, CH_3), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 8H, arom.), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 8H, arom.)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 21.2 (CH_3), 63.7 (C_q), 120.7, 132.0 (CH), 143.7, 149.0 (C_q), 169.4 (COO)

MS (FAB) m/z (%) = 553 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 510 (64) $[\text{M}-\text{OCCH}_3+\text{H}]^+$.

MS (MALDI) m/z (%) = 575 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 533 (37) $[\text{M}-\text{CH}_2\text{CO}+\text{Na}]^+$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_8$ 552,18 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

4-Tris-(4'-acetoxyphenyl)-methylphenol (117)

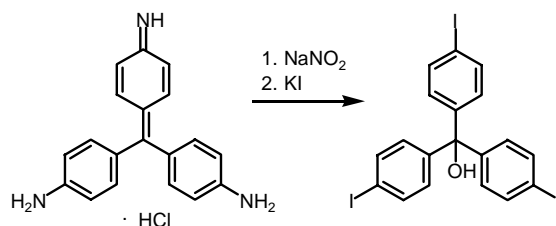
Zu Tetrakis-(4-acetoxyphenyl)-methan (100 mg, 0,18 mmol) unter Argon in Ethanol/Tetrahydrofuran (1/1, 100 ml) wird Kaliumhydroxid (9 mg, 0,16 mmol) gelöst in Ethanol/Tetrahydrofuran (1/1) hinzugefügt. Für zwei Stunden wird unter Rückfluß erhitzt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird säulenchromatographisch an Kieselgel (63-100 μm , Dichlormethan/Essigsäureethylester 20/1) gereinigt. Es wird ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 9 mg (0,02 mmol, 10 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 2.27 (s, 9H, CH_3), 5.02 (br, 1H, -OH), 6.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, arom.), 6.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 6H, arom.), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, arom.), 7.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 6H, arom.)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 21.3 (CH_3), 63.2 (Cq), 114.5, 120.6, 132.0, 132.2 (CH), 138.5, 144.2, 148.8, 153.9 (Cq), 169.6 (COO)

MS (FAB) m/z (%) = 511 (44) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 468 (25) $[\text{M}-\text{OCCH}_3+\text{H}]^+$.

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_7$ 510,17 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tris-(4-iodphenyl)-methanol (119)

Parafuchsin Hydrochlorid (Paramagenta Hydrochlorid, 1,77 g, 5,46 mmol) wird mit Wasser (10 ml) und konzentrierter Schwefelsäure (3,4 ml) versetzt. Durch tropfenweise Zugabe von Natriumnitrit (1,24 g, 18 mmol) gelöst in Wasser (4 ml) erfolgt bei 0 °C die Diazotierung. Es wird noch eine halbe Stunde gerührt, bevor vorsichtig in einer Sandmeyer-Reaktion Kaliumiodid (10 g, 60 mmol) gelöst in Wasser (10 ml) hinzugegeben wird. Bei Raumtemperatur wird 5 Stunden gerührt und anschließend für 30 Minuten auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Säulenchromatographisch wird an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Es werden 2,54 g (74 %) eines dunkelvioletten Feststoffs erhalten.

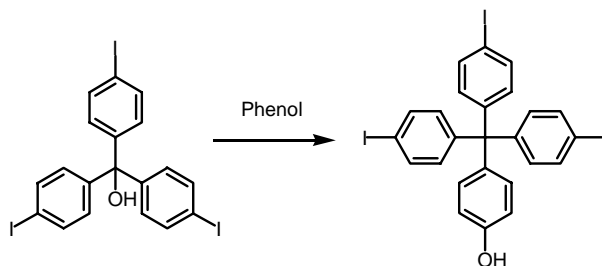
R_f 0,82 (Dichlormethan).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ [ppm] = 6.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 6H, arom.), 7.54 (d, $J = 8.7$ Hz, 6H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 81.6 (COH), 94.0 (Cq), 129.9, 137.6 (CH), 145.8 (Cq).

MS (FAB) m/z (%): 638 (1 %) $[\text{M}]^+$, 621 (5 %) $[\text{M-OH}]^+$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{I}_3\text{O}$ 637,81 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tris-(4-iodphenyl)-methylphenol (120)

Tris-(4-iodphenyl)-methanol (5 g, 7.84 mmol) wird mit Phenol (4 g, 43 mmol) und 10 Tropfen Schwefelsäure unter Argon 4 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Natriumhydroxid-Lösung (10 %-ig, 50 ml) hinzugefügt und anschließend abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Säulenchromatographisch wird an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester 5/1 gereinigt. Es werden 4,61 g (82 %) eines hellgrauen Feststoffs erhalten.

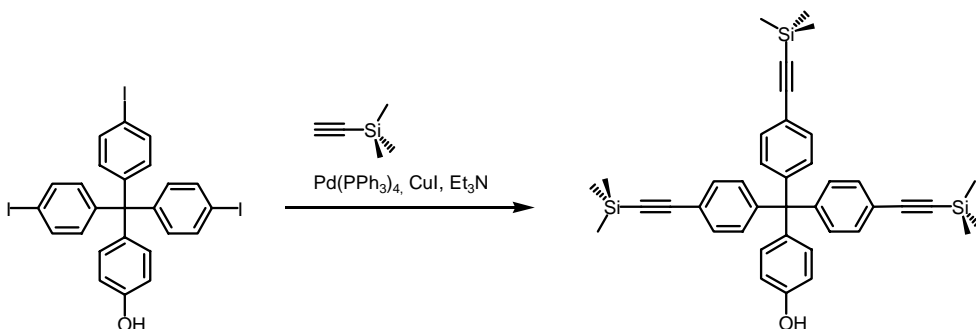
R_f 0,66 (Petrolether/Essigsäureethylester 5/1).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ [ppm] = 6.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H, arom.), 6.82 (d, J = 8.8 Hz, 2H, arom.), 6.86 (d, J = 8.6 Hz, 6H, arom.), 7.60 (d, J = 8.7 Hz, 6H, arom.).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ [ppm] = 62.9, 91.6 (Cq), 114.3, 130.9, 132.2 (CH), 134.8 (Cq), 136.1 (CH), 145.6, 155.3 (Cq).

MS (ESI) m/z (%): 1427 (74) [M_2-H], 713 (100) [$M-H$].

$C_{25}H_{17}I_3O$ 713,84 g · mol $^{-1}$

Tris-(4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl)-methylphenol (121)

Tris-(4-iodophenyl)-methylphenol (2,3 g, 3,22 mmol) wird unter Argon in entgastem Dimethylformamid (20 ml) und Triethylamin (90 ml) gelöst. Trimethylsilylacetylen (2,75 ml, 19,5 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (371 mg, 0,53 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (569 mg, 0,49 mmol), Triphenylphosphin (338 mg, 1,29 mmol) und Kupferiodid (99 mg, 0,52 mmol) werden hinzugefügt. Abgedunkelt wird die Reaktion für 4 Stunden bei 40 °C und danach 16 Stunden bei Raumtemperatur gehalten.

Die Lösungsmittel werden anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtriert. Mit Essigsäureethylester werden die organischen Verbindungen aus dem Filtrat extrahiert. Über Natriumsulfat wird getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester 5/1 gereinigt. Es werden 1,2 g (60 %) eines hellbeigen Feststoffs erhalten.

R_f 0,57 (Petrolether/Essigsäureethylester 5/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.0 (s, 27H, CH₃), 4.77 (br, 1H, OH), 6.46 (d, J = 8.8 Hz, 2H, arom.), 6.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H, arom.), 6.83 (d, J = 8.6 Hz, 6H, arom.), 7.10 (d, J = 8.7 Hz, 6H, arom.).

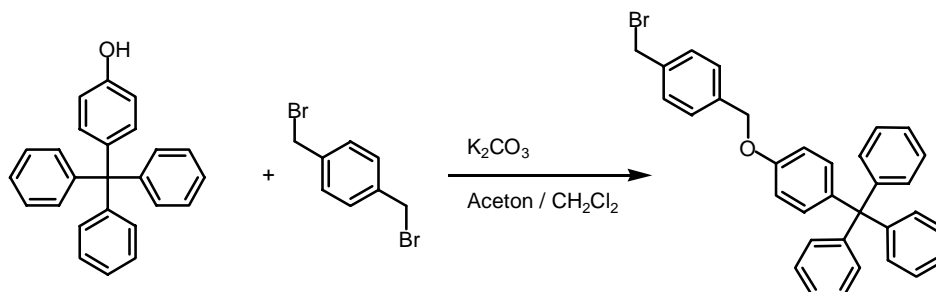
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 0.0 (CH₃), 64.2 (Cq), 94.6, 104.8 (Cq), 114.6, 121.0, 130.8, 131.3 (CH), 132.2, 137.8, 146.7, 153.9 (Cq).

MS (ESI) *m/z* (%): 623 (100) [M-H]⁻, 450 (18) [M-C₈H₅Si(CH₃)₃]⁻.

C₄₀H₄₄O_{Si}₃ 624,27 g · mol⁻¹

7.7 Halbachse/Achse

4-Tritylphenyl-4'-Brommethylbenzylether (123)



α,α' -Dibromxylyl **122** (3,54 g, 13,4 mmol) wird mit Kaliumcarbonat (1,60 g, 11,6 mmol) in Aceton/Dichlormethan (250 ml) vorgelegt und unter Rückfluß erhitzt. Über sechs Stunden wird dabei 4-Tritylphenol (1,5 g, 4,5 mmol) in Aceton/Dichlormethan (250 ml) hinzuge tropft. Nach weiteren 12 Stunden wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit Wasser mehrmals gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird säulenchromatographisch an Kieselgel (40-63 μm , Cyclohexan/Dichlormethan 4/1) gereinigt. Es wird ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 1,31 g (2,5 mmol, 56 %) erhalten.

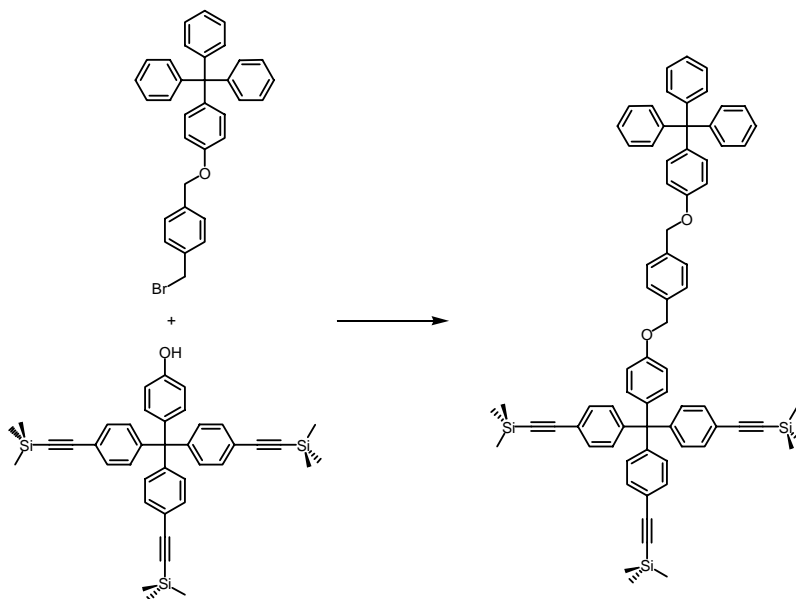
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 4.42 (s, 2H, CH_2Br), 4.94 (s, 2H, CH_2), 6.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.96$ Hz, 2H, arom.), 7.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.04$ Hz, 2H, arom.), 7.07-7.38 (m, 19H, arom.)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 33.2 (CH_2), 64.4 (Cq), 69.6 (CH_2), 113.7, 126.0, 127.5, 128.0, 129.4, 131.2, 132.4 (CH), 137.6, 137.6, 139.5, 147.1, 156.8 (Cq)

MS (FAB) m/z (%) = 519 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 439 (31) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{BrO}$ 518,12 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

4-{4'-[Tris(4''-trimethylsilylethynylphenyl)methyl]phenoxy}methyl}-[4''-triphenylmethyl]phenoxy}methyl}-benzol (124)



Die Halbachse **123** (26 mg; 0,05 mmol) und der Ethinyl-Stopper **121** (31 mg; 0,05 mmol) werden in Dichlormethan (15 ml) gelöst. Kaliumcarbonat (17 mg; 0,13 mmol) und Dibenzol[18]krone-6 (9 mg; 0,025 mmol) werden hinzugegeben und die Mischung für 4 Tage bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Es wird abfiltriert und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan 2/1 gereinigt. Es werden 43 mg (81 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

R_f 0,50 (Cyclohexan/Dichlormethan 2/1).

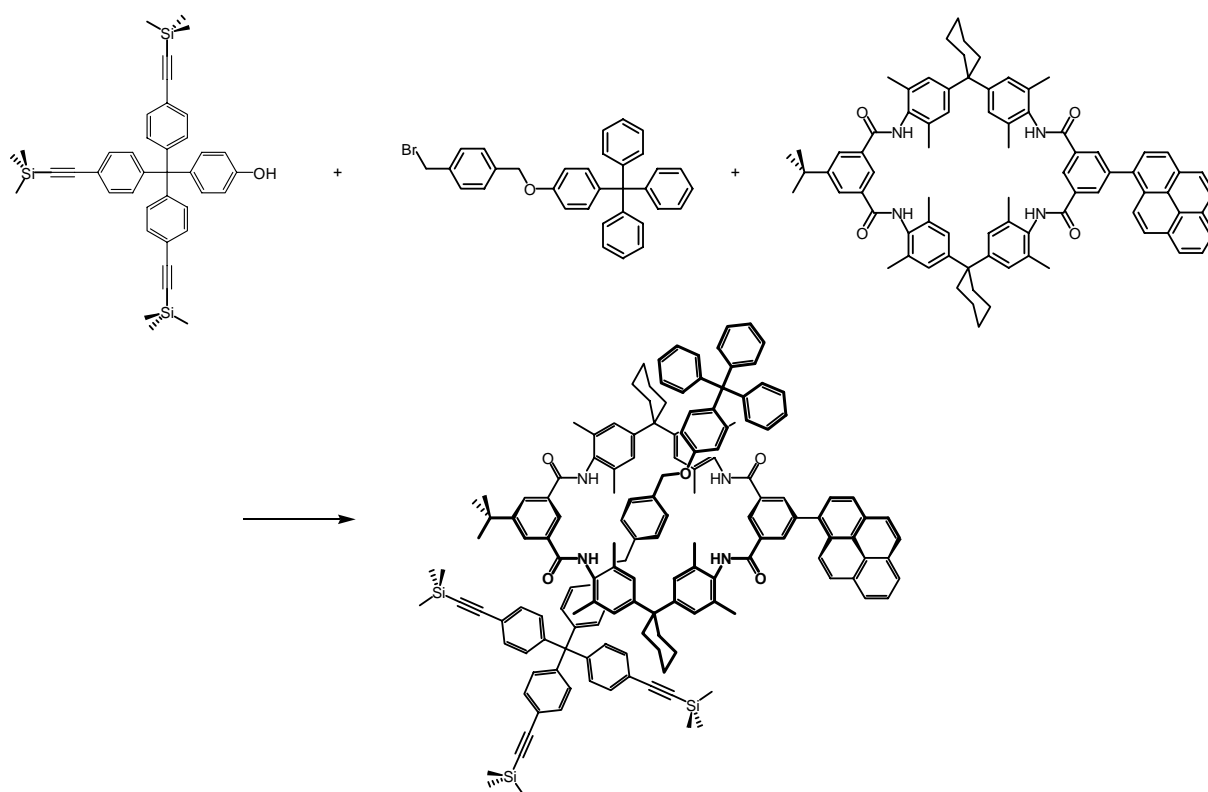
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 25°C): δ [ppm] = 0.05, 0.20 (s, 27H, Si(CH $_3$) $_3$), 5.05 (s, 2 H, CH $_2$), 5.06 (s, 2 H, CH $_2$), 6.90-7.44 (m, arom.), 7.64 (d, $^3J = 7.95$ Hz, arom.), 7.91 (d, $^3J = 8.25$, arom.).

MS (FAB): m/z (%): 1063 (1 %) [M+H] $^+$, 985 (1 %) [M-Ph] $^+$, 889 (1 %) [M-(TMS-Acetylen-Ph)] $^+$, 727 (4 %) [M-(Ph) $_3$ CPhO] $^+$, 531 (13 %) [M-(TMS-Acetylen-Ph) $_3$ C] $^+$, 243 (40 %) [Ph $_3$ C] $^+$.

C $_{73}$ H $_{70}$ O $_2$ Si $_3$ 1062,47 g · mol $^{-1}$

7.8 Rotaxane

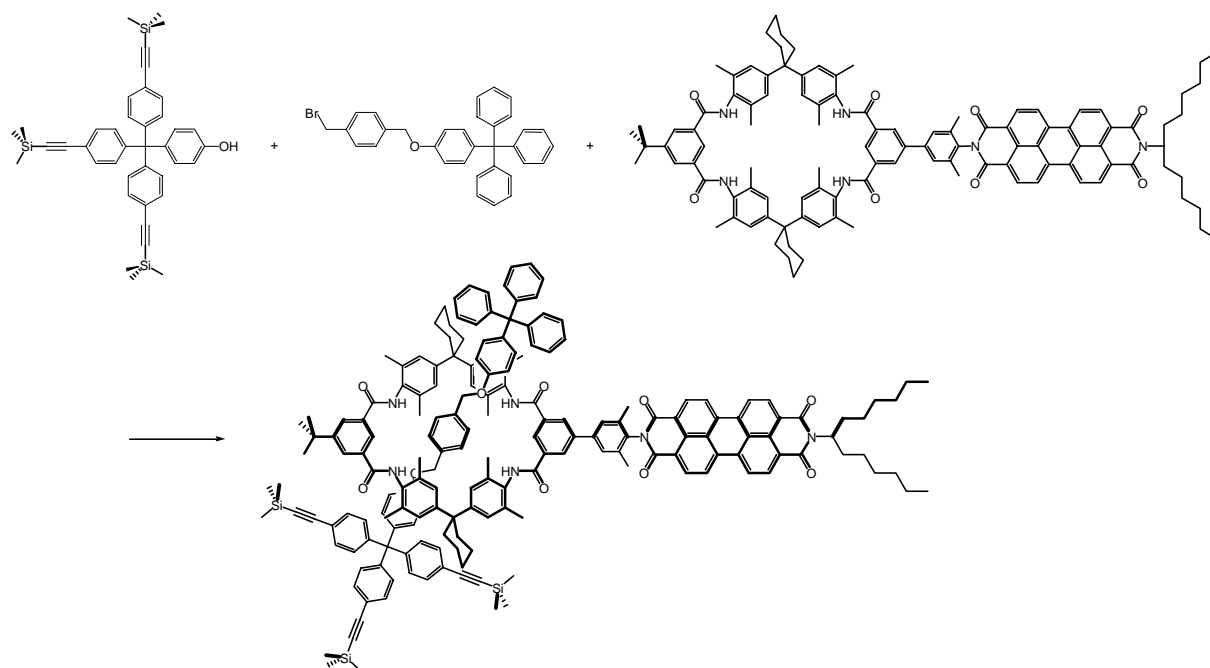
[2]-{4-{4'- [Tris (4''-trimethylsilylethynylphenyl) methyl] phenyloxymethyl}- (4'''-triphenylmethyl) phenyloxymethyl}-benzol}- {11'-*tert*-butyl- 29'-pyrenyl- 5',17',23',35',-38',40',43',45'- octamethyldispiro [cyclohexan-1,2',7',15',25',33'- tetraazaheptacyclo-[32.2.2.2.^{3',6'}.²^{16',19'}.²^{21',24'}.¹^{9',13'}.¹^{27',31'}] hexatetraconta- 3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',-23',27',29',31'(39'),34',36',37',40',42',45'-octadecaen-20',1''-cyclohexan]- 8',14',26',32'-tetraon}rotaxan (125)



Der Pyren-Reif **109** (39 mg; 0,0336 mmol) wird mit der Halbachse **123** (35 mg; 0,0672 mmol) und dem Trimethylsilylethynyl-Stopper **121** (42 mg; 0,0672 mmol) in Dichlormethan gelöst. Kaliumcarbonat (23 mg; 0,1680 mmol) und Dibenzo[18]krone-6 (12 mg; 0,0336 mmol) werden hinzugegeben und die Mischung für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es wird abfiltriert und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Cyclohexan 10/1 gereinigt. Das Produkt wird mit 50 mg (67 %) als weißer Feststoff erhalten.

R _f	0,29 (Dichlormethan/Cyclohexan 10/1).
¹ H NMR	(400 MHz, CDCl ₃ , 25°C): δ [ppm] = -0.02, 0.00 (s, 27 H, Si(CH ₃) ₃), 1.09 (s, 9H, CH ₃), 1.31 (br, 4H, CH ₂), 1.46 (br, 8H, CH ₂), 1.66 (s, 12H, CH ₃), 1.70 (s, 12H, CH ₃), 2.11 (br, 8H, CH ₂), 4.15 (s, 2H, bz-CH ₂), 4.17 (s, 2H, bz-CH ₂), 5.69 (d, <i>J</i> = 1.4 Hz, 4 H, arom.), 6.21 (dd, ³ <i>J</i> = 6.8 Hz, <i>J</i> = 2.0 Hz, 4H, arom.), 6.7-7.22 (m, 43H arom.), 7.32 (s, 1H, arom.), 7.61-7.98 (m, 12H, arom.), 8.14 (s, 2 H, arom.).
¹³ C NMR	(100 MHz, CDCl ₃ , 25°C): δ [ppm] = 0.0 (SiCH ₃), 18.7, 18.8 (CH ₃), 23.1, 27.0 (CH ₂), 31.2 (CH ₃), 35.4 (CH ₂), 4.4 (Cq), 64.2 (Cq), 71.0 (bz-CH ₂), 95.0, 104.6, 113.4, 113.6, 121.3 (Cq), 121.4, 121.7, 123.2, 124.3, 124.8, 124.9, 125.3, 125.5, 126.2, 126.9, 126.9, 127.0, 127.4, 127.6, 127.9, 128.0, 128.2, 128.3, 129.2, 130.7, 130.8, 130.9, 131.0, 131.0, (CH), 131.1, 131.2, 131.2, 131.3, 131.4 (Cq), 131.4 (CH), 132.5, 132.8, 133.9, 134.6, 135.0, 135.0 (Cq), 135.1 (CH), 135.5, 135.8, 139.9, 141.4, 144.0, 146.2, 146.3, 146.6, 146.6, 149.2, 149.2, 154.3, 155.8, 156.2 (Cq), 165.3, 165.8 (CON).
UV-VIS	(Absorption, CH ₂ Cl ₂): λ _{max} [nm] (ε) = 347 (6800), 272 (22500), 237 (33300). (Emission, CH ₂ Cl ₂ , 347 nm): λ _{max} [nm] = 406 (Excitation, CH ₂ Cl ₂ , 406 nm): λ _{max} [nm] = 351.
MS (ESI)	<i>m/z</i> (%): 2262 (19) [M+K] ⁺ , 2246 (100) [M+Na] ⁺ .
C ₁₅₃ H ₁₅₀ N ₄ O ₆ Si ₃	2223,09 g · mol ⁻¹

[2]-{4-[4'- [Tris (4''-trimethylsilylethynylphenyl) methyl] phenyloxymethyl]- (4'''-triphenylmethyl) phenyloxymethyl} -benzol}- {11'-*tert*-Butyl-29'-{4-[N¹,N²-(1-hexylheptyl)-3,4:9,10- perylentetracarboxdiimid]- 3,5-dimethylphenyl}- 5',17',23',35',-38',40',43',-45'- octamethyldispiro [cyclohexan-1,2'-7',15',25',33'- tetraazaheptacyclo-[32.2.2.2.^{3',6'}.^{2'16',19'}.^{2'21',24'}.^{1'9',13'}.^{1'27',31'}]hexatetraconta- 3',5',9',11',13'(44'),16',18',21',23',-27',29',31'(39'), 34',36',37',40',42',45'- octadecaen-20',1''-cyclohexan] -8',14',26',32'-tetraon}rotaxan (126)



Der Perylen-Reif **111** (5 mg; 0,0031 mmol) wird mit der Halbachse **123** (3,2 mg; 0,0061 mmol) und dem Trimethylsilylethynyl-Stopper **121** (3,8 mg; 0,0061 mmol) in Dichlormethan gelöst. Kaliumcarbonat (2,1 mg; 0,0153 mmol) und Dibenzo[18]krone-6 (1,1 mg; 0,0031 mmol) werden hinzugegeben und die Mischung für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es wird abfiltriert und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 6/1 gereinigt. Die Ausbeute beträgt 3 mg (36 %).

R _f	0,35 (Cyclohexan/Essigsäureethylester 3/1).
UV-VIS	(Absorption, CH ₂ Cl ₂): λ _{max} [nm] (ε) = 526 (55000), 490 (32000), 458 (9300). (Emission, CH ₂ Cl ₂ , 458 nm): λ _{max} [nm] = 576, 538. (Excitation, CH ₂ Cl ₂ , 576 nm): λ _{max} [nm] = 527, 491, 461, 371.
MS (ESI)	m/z (%): 2736 (26) [M+K] ⁺ , 2720 (100) [M+Na] ⁺ .
C ₁₈₂ H ₁₈₄ N ₆ O ₁₀ Si ₃	2697,34 g · mol ⁻¹ .

8. Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Christoph A. Schalley bedanken, daß er mir die Möglichkeit gegeben hat, so ein interessantes Promotions-Thema zu bearbeiten. Auch wenn komplexe Projekte wie dieses natürlich auch zwischendurch Rückschläge erfahren, ließ er mir doch stets genügend Freiheiten und war zu konstruktiven Diskussionen immer bereit.

Herrn Prof. F. Vögtle möchte ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis danken, während Prof. C. A. Schalley habilitierte. Die Verbundenheit und das Zugehörigkeitsgefühl zu dem Arbeitskreis Vögtle sind noch heute vorhanden. Des weiteren danke ich ihm für die Übernahme des Koreferats.

Bei Prof. R. Glaum und Prof. Dr. H. Mommsen bedanke ich mich für die spontane Zusage ihrer Mitwirkung in der Promotionskommission. Insbesondere, da sie in letzter Zeit häufig für Doktorprüfungen beansprucht wurden.

Ebenso ein großes Dankeschön an meine Kollegen im Arbeitskreis Schalley und Vögtle. Hier muß ich vor allem meinen ehemaligen Labormitstreiter Michael Kogej erwähnen sowie Dr. Jeroen van Heyst. Letzgenanntem Geschöpf der Dunkelheit, Dr. Marianne Engeser und Dr. Kimberley Sherwood möchte ich hiermit auch nochmal Danke für das Korrekturlesen dieser Arbeit sagen.

Meiner Familie und Dr. Kimberley Sherwood danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und ihre jahrelange Unterstützung. Danke.

9. Lebenslauf

10. Literaturverzeichnis

- ¹ H. G. Schlegel, *Allgemeine Mikrobiologie*, 7. überarbeitete Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, New York **1992**.
- ² J. W. Lengeler, G. Drews, H. G. Schlegel, *Biology of the prokaryotes*, Georg Thieme, Stuttgart, **1999**.
- ³ P. D. Boyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2296.
- ⁴ J. E. Walker, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2308.
- ⁵ R. Cross, T. Duncan, *J. Bioenerg. Biomem.* **1996**, *28*, 403.
- ⁶ P. D. Boyer, *Biochim. Biophys. Acta.* **1993**, *1140*, 215.
- ⁷ S. M. Block, *Nature* **1997**, *386*, 317.
- ⁸ S. Engelbrecht, W. Junge, *FEBS Lett.* **1997**, *414*, 485.
- ⁹ R. H. Filingame, *Science* **1999**, *286*, 1687.
- ¹⁰ W. S. Allison, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 819.
- ¹¹ D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, *Science* **1999**, *286*, 1700.
- ¹² K. Kinosita, R. Yasuda, H. Noji, "F₁-ATPase: a highly efficient rotary ATP machine", in *Essays in Biochemistry*, Bd. 35 (Hrsg.: G. Banting, S. J. Higgins), Portland Press, London, **2000**, 3.
- ¹³ D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *180*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154.
- ¹⁴ R. E. Gillard, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1933.
- ¹⁵ G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- ¹⁶ W. E. Moerner, D. P. Fromm, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 3597.
- ¹⁷ W. M. Stark, C. N. Parker, S. E. Halford, M. R. Boocock, *Nature* **1994**, *368*, 76.
- ¹⁸ F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**.
- ¹⁹ J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1995**.
- ²⁰ H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- ²¹ J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- ²² M. Gellert, M. N. Lipsett, D. R. Davies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1962**, *48*, 2013.
- ²³ L. M. Greig, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 287.
- ²⁴ I. Smirnov, R. H. Shafer, *Biopolymers*, **2001**, *56*, 209.
- ²⁵ T. Simonsson, *Biol. Chem.* **2001**, *382*, 621.
- ²⁶ T. J. Pinnavaia, C. L. Marshall, C. M. Mettler, C. L. Fisk, H. T. Miles, E. D. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3625.
- ²⁷ J. Baggerman, D. C. Jagesar, R. A. L. Vallée, J. Hofkens, F. C. De Schryver, F. Schelhase, F. Vögtle, A. M. Brouwer, *Chem. Eur. J.* eingereicht.
- ²⁸ Y. Li, H. Li, Y. Li, H. Liu, S. Wang, X. He, N. Wang, D. Zhu, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 4835.
- ²⁹ W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2535.
- ³⁰ W. E. Moerner, *AIP Conf. Proc.* **1995**, *323*, 467.
- ³¹ E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433.
- ³² I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723.

- ³³ P. R. Ashton; R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 914.
- ³⁴ P. R. Ashton, R. A. Bissell, R. Gorski, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 919.
- ³⁵ P. Ghosh, G. Federwisch, M. Kogej, C. A. Schalley, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. M. Gschwind, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2691.
- ³⁶ F. Petzke, Skriptum zum Praktikum über optische Molekülspektroskopie, http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/Basche/nuri/Skriptum_Kap_5.pdf
- ³⁷ E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito (California), **2006**.
- ³⁸ IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://gold.zvon.org/I03102.html>.
- ³⁹ E. L. Wehry, L. B. Rogers in *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, (Hrsg.: M. Hercules), Interscience Publishers, New York, **1966**.
- ⁴⁰ S. Roggan, Prinzipien der Fluoreszenzspektroskopie, http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/fpraktikum/ss01/ss01_12.pdf
- ⁴¹ Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Auflage Plenum Publishing Corporation, New York, **1986**.
- ⁴² IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://gold.zvon.org/S06031.html>.
- ⁴³ Horiba Jobin Yvon, http://www.jp.jobinyvon.horiba.com/product_j/spex/principle/03.htm.
- ⁴⁴ IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://gold.zvon.org/Q04991.html>.
- ⁴⁵ T. Förster, K. Kasper, *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 976.
- ⁴⁶ Invitrogen, <http://probes.invitrogen.com/handbook/figures/0917.html>.
- ⁴⁷ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**.
- ⁴⁸ W. P. Ambrose, Th. Basché, W. E. Moerner, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7150.
- ⁴⁹ F. Koberling, F. Petzke, Einzelmolekülspektroskopie, http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/Basche/nuri/Skriptum_Kap_9.pdf
- ⁵⁰ Modifizierte Zeichnungen nach Literaturstelle 49.
- ⁵¹ T. Funatsu, Y. Harada, M. Tokunaga, K. Saito, and T. Yanagida, *Nature* **1995**, *374*, 555.
- ⁵² H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, K. Jr. Kinosita, *Nature* **1997**, *386*, 299.
- ⁵³ M. Yoshida, E. Muneyuki, T. Hisabori, *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, **2001**, *2*, 669.
- ⁵⁴ G. Seisenberger, M. U. Ried, T. Endreß, H. Büning, M. Hallek, C. Bräuchle, *Science* **2001**, *294*, 1929.
- ⁵⁵ J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, V. Sandoghdar, *Nature* **2000**, *405*, 325.
- ⁵⁶ Physikalisch Technische Bundesanstalt, <http://www.nahfeldmikroskopie.de/index.html>.
- ⁵⁷ Abbildung: Wikipedia, <http://de.wikipedia.org/wiki/FRET>.
- ⁵⁸ T. Ha, J. Glass, Th. Enderle, D. S. Chemla, S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 10, 2093.
- ⁵⁹ L. A. Deschenes, D. A. Vanden Bout, *Science* **2001**, *292*, 255.
- ⁶⁰ G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- ⁶¹ J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- ⁶² A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, F. Henglein, *Ann. Chem.* **1958**, *613*, 185.
- ⁶³ G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 567; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 564.

- ⁶⁴ G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann.* **1969**, 721, 53.
- ⁶⁵ K. Hiratani, J.-i. Suga, Y. Nagawa, H. Houjou, H. Tokuhisa, M. Numata, K. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 5747.
- ⁶⁶ D. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725.
- ⁶⁷ K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1377.
- ⁶⁸ C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 21.
- ⁶⁹ A. Sobanski, R. Schmieder, F. Vögtle, *Chem. uns. Zeit.* **2000**, 34, 160.
- ⁷⁰ O. Lukin, A. Godt, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1878.
- ⁷¹ J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131.
- ⁷² K. Mislow, *Top. Stereochem.* **1999**, 1
- ⁷³ C. Reuter, R. Schmieder, F. Vögtle, *Pure. Appl. Chem.* **2000**, 72, 2233.
- ⁷⁴ F. Vögtle, O. Safarowsky, C. Heim, A. Affeld, O. Braun, A. Mohry, *Pure. Appl. Chem.* **1999**, 71, 247.
- ⁷⁵ D. H. Busch, N. A. Stephensen, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 119.
- ⁷⁶ R. Cacciapaglia, L. Mandolini, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 221.
- ⁷⁷ N. V. Gerbeleu, V. B. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- ⁷⁸ F. Diederich, P. J. Stang, *Templated Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- ⁷⁹ T. J. Hubin, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 5, 200.
- ⁸⁰ K. H. Dötz, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 248, 63.
- ⁸¹ B. C. Gibb, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5181.
- ⁸² Z. R. Laughrey, B. C. Gibb, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 249, 67.
- ⁸³ D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, Wiley, Chichester, UK, **1990**.
- ⁸⁴ K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 980.
- ⁸⁵ J. H. Jung, S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 248, 223.
- ⁸⁶ J. Sherman, *Chem. Commun.* **2003**, 1617.
- ⁸⁷ J. K. M. Sanders, *Pure. Appl. Chem.* **2000**, 72, 2265.
- ⁸⁸ C. Thilgen, S. Sergeev, F. Diederich, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 248, 1.
- ⁸⁹ C. Safarowsky, L. Merz, A. Rang, P. Broekmann, B. Herrmann, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1291.
- ⁹⁰ C. A. Schalley, T. Weilandt, J. Brüggemann, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 248, 141.
- ⁹¹ D. H. Busch, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 249, 1.
- ⁹² A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1289.
- ⁹³ P. R. Ashton, P. J. Campell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1865.
- ⁹⁴ P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1869.
- ⁹⁵ P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1483.

- ⁹⁶ P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 735.
- ⁹⁷ J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319.
- ⁹⁸ P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2016.
- ⁹⁹ G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 803.
- ¹⁰⁰ M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 309.
- ¹⁰¹ M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469.
- ¹⁰² M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 53.
- ¹⁰³ C. J. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7019.
- ¹⁰⁴ J. F. Hulvat, S. I. Stupp, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 802; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 778.
- ¹⁰⁵ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795.
- ¹⁰⁶ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *46*, 5095.
- ¹⁰⁷ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043.
- ¹⁰⁸ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *20*, 2257.
- ¹⁰⁹ C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569.
- ¹¹⁰ J. C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1131.
- ¹¹¹ N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 407.
- ¹¹² M. J. MacLachlan, A. Rose, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9180.
- ¹¹³ P. H. Kwan, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5902.
- ¹¹⁴ S. S. Zhu, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8713.
- ¹¹⁵ C. O. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Lüer, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1526.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1434.
- ¹¹⁶ H. Adams, E. Ashworth, G. A. Breault, J. Guo, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Nature* **2001**, *411*, 763.
- ¹¹⁷ C. Dietrich-Buchecker, B. X. Colasson, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 261.
- ¹¹⁸ C. O. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 167.
- ¹¹⁹ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 189.
- ¹²⁰ C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1154.
- ¹²¹ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2231.
- ¹²² K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S.-H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *304*, 1308.
- ¹²³ J. S. Siegel, *Science* **2004**, *304*, 1256.
- ¹²⁴ C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4399.
- ¹²⁵ J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 611.
- ¹²⁶ J.-P. Collin, P. Gaviña, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1.

- ¹²⁷ M.-J. Blanco, M. C. Jiménez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 293.
- ¹²⁸ J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477.
- ¹²⁹ A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399.
- ¹³⁰ D. J. Cardenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11980.
- ¹³¹ A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114.
- ¹³² M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284.
- ¹³³ M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1456.
- ¹³⁴ F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 225.
- ¹³⁵ R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 931.
- ¹³⁶ T. Dünwald, A. H. Parham, F. Vögtle, *Synthesis* **1997**, 339.
- ¹³⁷ M. Kogej, P. Ghosh, C. A. Schalley in *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, (Hrsg.: M. Harmata), Vol 4, Academic Press, Oxford, UK, **2004**, 171.
- ¹³⁸ C. A. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 749.
- ¹³⁹ C. Allott, H. Adams, P. L. Bernad Jr., C. A. Hunter, C. Rotger, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1989**, 2449.
- ¹⁴⁰ U. Herrmann, T. Jonischkeit, J. Bargon, U. Hahn, Q.-Y. Li, C. A. Schalley, E. Vogel, F. Vögtle, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *372*, 611.
- ¹⁴¹ J. Bargon, S. Braschoß, J. Flörke, U. Herrmann, L. Klein, J. W. Lörger, M. Lopez, S. Maric, A. H. Parham, P. Piacenza, H. Schäfer, C. A. Schalley, G. Silva, H. Schwierz, F. Vögtle, G. Windscheif, *Sensors Actuators B* **2003**, *96*, 6.
- ¹⁴² G. Kleefisch, C. Kreutz, J. Bargon, G. Silva, C. A. Schalley, *Sensors* **2004**, *4*, 136.
- ¹⁴³ C. Reuter, C. Seel, M. Nieger, F. Vögtle, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 630.
- ¹⁴⁴ C. A. Schalley, W. Reckien, S. Peyerimhoff, B. Baytekin, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4777.
- ¹⁴⁵ A. Mohry, F. Vögtle, M. Nieger, H. Hupfer, *Chirality* **1999**, *12*, 76.
- ¹⁴⁶ C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303.
- ¹⁴⁷ F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1619.
- ¹⁴⁸ F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1994**, 739.
- ¹⁴⁹ F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, W. Schmidt, *Synthesis* **1996**, 353.
- ¹⁵⁰ R. Jäger, S. Baumann, M. Fischer, O. Safarowsky, M. Nieger, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1997**, 2269.
- ¹⁵¹ F. Vögtle, F. Ahuis, S. Baumann, J. L. Sessler, *Liebigs Ann.* **1996**, 921.
- ¹⁵² C. Fischer, M. Nieger, O. Mogck, V. Böhmer, R. Ungaro, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1997**, 155.
- ¹⁵³ R. Jäger, *Dissertation*, Universität Bonn, **1997**.
- ¹⁵⁴ C. Yamamoto, Y. Okamoto, T. Schmidt, R. Jäger, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10547.
- ¹⁵⁵ C. Reuter, G. Pawlitzki, U. Wörsdörfer, M. Plevoets, A. Mohry, T. Kubota, Y. Okamoto, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3059.
- ¹⁵⁶ O. Lukin, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1456.

- ¹⁵⁷ J. Recker, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic. Chem.* **2001**, *41*, 3.
- ¹⁵⁸ O. Safarowsky, M. Nieger, R. Fröhlich, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1699; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1616.
- ¹⁵⁹ J. S. Hannam, T. J. Kidd, D. A. Leigh, A. J. Wilson, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1907.
- ¹⁶⁰ I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 63.
- ¹⁶¹ G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **1991**.
- ¹⁶² P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, S. K. Hickingbottom, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.* **1998**, *2*, 2117.
- ¹⁶³ P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 709.
- ¹⁶⁴ W. S. Bryant, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, J. S. Merola, H. W. Gibson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7634.
- ¹⁶⁵ P. R. Ashton, R. A. Bartsch, S. J. Cantrill, R. E. Hane, Jr., S. K. Hickingbottom, J. N. Lowe, J. A. Preece, J. F. Stoddart, V. S. Talanov, Z.-H. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3661.
- ¹⁶⁶ S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, A. M. Heiss, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 61.
- ¹⁶⁷ F. Diederich, L. Echogoyen, M. Gómez-López, R. Kessinger, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.* **1999**, *2*, 1577.
- ¹⁶⁸ J. W. Jones, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7001.
- ¹⁶⁹ T. Clifford, A. Abushamleh, D. H. Busch, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4830.
- ¹⁷⁰ W. S. Bryant, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, H. W. Gibson, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 47.
- ¹⁷¹ P. R. Ashton, I. Baxter, M. C. T. Fyfe, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2297.
- ¹⁷² P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, C. Schiavo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5455.
- ¹⁷³ P. R. Ashton, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1066.
- ¹⁷⁴ J. F. Stoddart *Chem. Ber.* **1991**, *27*, 714.
- ¹⁷⁵ P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1036.
- ¹⁷⁶ P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1681.
- ¹⁷⁷ P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1396.
- ¹⁷⁸ C. L. Brown, D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 459.
- ¹⁷⁹ P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1124.
- ¹⁸⁰ P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1128.
- ¹⁸¹ J. A. Bravo, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2565.
- ¹⁸² P. R. Ashton, M. Bělohradský, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1269.

- ¹⁸³ P. R. Ashton, M. Bělohradský, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1274.
- ¹⁸⁴ P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Bělohradský, M. T. Gandolfi, D. Philp, L. Prodi, F. M. Raymo, M. V. Reddington, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4931.
- ¹⁸⁵ M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Bělohradský, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 302.
- ¹⁸⁶ M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1054; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 976.
- ¹⁸⁷ P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 607.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 571.
- ¹⁸⁸ J. Illigen, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2003**.
- ¹⁸⁹ X.-y. Li, J. Illigen, M. Nieger, S. Michel, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1332.
- ¹⁹⁰ G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 383.
- ¹⁹¹ T. Felder, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2360. ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2258.
- ¹⁹² P. Linnartz, C. A. Schalley, *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 263.
- ¹⁹³ C. A. Schalley, G. Silva, C. F. Nising, P. Linnartz, *Helv. Chim. Acta.* **2002**, *85*, 1578.
- ¹⁹⁴ P. Ghosh, O. Mermagen, C. A. Schalley, *Chem. Commun.* **2002**, 2628.
- ¹⁹⁵ J. L. Sessler, M. Sathiosatham, K. Doerr, V. Lynch, K. A. Abboud, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1300.
- ¹⁹⁶ S. L. Forman, J. C. Fettinger, S. Pieraccini, G. Gottarelli, J. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4060.
- ¹⁹⁷ S. Manfredi, A. Angusti, A. C. Veronese, E. Durini, S. Vertuani, F. Nalin, N. Solaroli, S. Pricl, M. Ferrone, M. Mura, M. A. Piano, B. Poddesu, A. Cadeddu, P. La Colla, R. Loddo, *Pure. Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1007.
- ¹⁹⁸ J. T. Davis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 668.
- ¹⁹⁹ D. Rhodes, R. Giraldo, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, *5*, 311.
- ²⁰⁰ E. H. Blackburn, *Cell* **2001**, *106*, 661.
- ²⁰¹ T. R. Cech, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 34; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 34
- ²⁰² M. J. McEachern, A. Krauskopf, E. H. Blackburn, *Annu. Rev. Genet.* **2000**, *34*, 331.
- ²⁰³ A. M. Zahler, J. R. Williamson, T. R. Cech, D. M. Prescott, *Nature* **1991**, *350*, 718.
- ²⁰⁴ J.-P. Collin, P. Gavinā, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1996**, 2005.
- ²⁰⁵ A. Affeld, G. M. Hübner, C. Seel, C. A. Schalley, *Eur. J. Org Chem.* **2001**, 2877.
- ²⁰⁶ F. Baumann, A. Livoreil, W. Kaim, J. P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1997**, *1*, 35.
- ²⁰⁷ M. Bauer, W. M. Müller, U. Müller, K. Rissanen, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1995**, 649.
- ²⁰⁸ S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1767.
- ²⁰⁹ D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. S. Deleuze, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6458.
- ²¹⁰ F. G. Gatti, S. Leóndagger, J. K. Y. Wong, G. Bottari, A. Altieri, M. A. F. Morales, S. J. Teat, C. Frochot, D. A. Leigh, A. M. Brouwer, F. Zerbetto, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 10.

- 211 C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465.
- 212 M. Kardos, D.R.P. 276357 (14.06.1913), *Friedlaender. Fortschr. der Teerfarbenfabr.* **1917**, *12*, 492.
- 213 H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919.
- 214 W. Herbst, H. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim **1987**.
- 215 Hoechst AG (G. Geissler, H. Remy, Erf.), *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, P11346f.
- 216 R. A. Schwendener, T. Trüb, H. Schott, H. Langhals, R. F. Barth, P. Groscurth, Hengartner, *Biochem. Biophys. Acta.* **1990**, *1026*, 69.
- 217 H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, *28*, 716.
- 218 C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher, H. Langhals, *Fresenius. Z. Anal. Chem.* **1985**, *320*, 361.
- 219 M. K. Hargreaves, J. G. Pritchard, H. R. Dave, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 439.
- 220 H. Schott, D. v. Cunov, H. Langhals, *Biochem. Biophys. Acta* **1992**, *1110*, 151.
- 221 H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641.
- 222 S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225.
- 223 H. Langhals, G. Range, E. Wistuba, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3813.
- 224 H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529.
- 225 A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927.
- 226 C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2692.
- 227 C. Reuter, F. Vögtle, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 593.
- 228 G. M. Hübner, C. Reuter, C. Seel, F. Vögtle, *Synthesis* **2000**, *1*, 103.
- 229 R. Vilar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1460.
- 230 S. Ottens-Hildebrandt, T. Schmidt, J. Harren, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1995**, 1855.
- 231 H. Meyer, *Monatshefte für Chemie* **1901**, *22*, 415.
- 232 G. Venkataramana, S. Sankararaman, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4162.
- 233 J. Frechét, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 884.
- 234 D. Seebach, Th. L. Sommerfeld, Q. Jiang, L. M. Venazi, *Helv. Chem. Acta* **1994**, *77*, 1313.
- 235 A. Suzuki, N. Miyaura, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- 236 B. de Boer, H. Meng, D. F. Perepichka, J. Zheng, M. M. Frank, Y. J. Chabal, Z. Bao, *Langmuir* **2003**, *19*, 4272.
- 237 F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- 238 V. Farina in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Vol. 12, (Hrsg.: L. S. Hegedus), Pergamon, Oxford, **1995**, 161.
- 239 J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, John Wiley and Sons: Chichester, U.K., **1995**.
- 240 B. M. Trost, T. R. Verhoeven in *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Vol. 8, (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, 799.
- 241 A. J. Suzuki, *Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- 242 S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263.
- 243 M. Penhoat, V. Levacher, G. Dupas, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9517.
- 244 M. K. Smalley, S. K. Silverman, *Nucleic Acids Res.* **2006**, *34*, 152.
- 245 F. Cannone, G. Chirico, A. Diaspro, *J. Biomed. Opt.* **2003**, *8*, 391.

- 246 T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- 247 J. Louie, M. S. Driver, B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 1268.
- 248 J. K. Whitesell, H. K. Chang, *Science* **1993**, *261*, 73.
- 249 M. A. Fox, J. K. Whitesell, A. J. McKerrow, *Langmuir* **1998**, *14*, 816.
- 250 Y. Yao, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1968.
- 251 J. Hu, L. Mattern, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2277.
- 252 D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 532.
- 253 E. Galoppini, W. Guo, W. Zhang, P. G. Hoertz, P. Qu, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7801.
- 254 B. Long, K. Nikitin, D. Fritzmaurice, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5152.
- 255 A. H. Flood, E. W. Wong, J. F. Stoddart, *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 280.
- 256 T. J. Zimmermann, O. Freundel, R. Gompper, T. J. J. Mueller, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3305.
- 257 G. W. Yeager, D. N. Schisse, *Synthesis* **1991**, *1*, 63.
- 258 S. Sengupta, P. Purkayastha, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 436.
- 259 O. Prucker, C. A. Naumann, J. R uhe, W. Knoll, C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8766.
- 260 Y. Linag, R. H. Schmehl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1007.
- 261 F. Osswald, E. Vogel, O. Safarowsky, F. Schwanke, F. V ogtle, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 303.
- 262 C. A. Schalley, P. Gosh, M. Engeser, *Int. J. Mass. Spectrom.* **2004**, *232*, 249.
- 263 R. B. Cody, R. C. Burnier, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 96.
- 264 K. Fukushima; H. Iwahashi *Chem. Commun.* **2000**, 895.
- 265 K. J. Koch, T. Aggerholm, S. C. Nanita, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* **2002**, *37*, 676
- 266 T. Aggerholm, S. C. Nanita, K. J. Koch, R. G. Cooks, *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 87.
- 267 S. Sakamoto, K. Nakatani, I. Saito, K. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2003**, 788.
- 268 I. Manet, L. Francini, S. Masiero, S. Pieraccini, G. P. Spada, G. Gottarelli, *Helv. Chim. Acta.* **2001**, *84*, 2096.
- 269 X. Shi, K. M. Mullaugh, J. C. Fettingler, Y. Jiang, S. A. Hofstadler, J. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10830.
- 270 X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2567.
- 271 G. Ercolani, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5699.
- 272 Leize, E.; Jaffrezic, A.; Van Dorsselaer, A. *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 537.
- 273 M. L. Waters, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 736.
- 274 E. T. Kool, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2001**, *30*, 1.
- 275 V. Gubala, J. E. Betancourt, J. M. Rivera, *Org. Lett.*, **2004**, *25*, 4735.
- 276 C. A. Schalley, T. M uller, P. Linnartz, M. Witt, M. Sch afer, A. L utzen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3538.
- 277 C. A. Schalley, C. Verhaelen, F.-G. Kl arner, U. Hahn, F. V ogtle, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 477.
- 278 C. A. Schalley, J. M. Rivera, T. Mart ın, J. Santamar ıa, G. Siuzdak, J. Rebek, Jr., *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1325.

- ²⁷⁹ M. S. Brody, C. A. Schalley, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1640.
- ²⁸⁰ S. D. Friess, J. M. Daniel, R. Hartmann, R. Zenobi, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 269
- ²⁸¹ I. Müller, D. Möller, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 480.
- ²⁸² M. Masuko, S. Ohuchi, K. Sode, H. Ohtani. A. Shimadzu, *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, E34.
- ²⁸³ J. V. Crivello, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3056.
- ²⁸⁴ M. Händel, *Dissertation*, Universität Bonn, **1997**.