
Studien zur Synthese phosphoreszierender Hydrogelatoren und Aggregate

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt

dem Fachbereich 2 Biologie/ Chemie

der Universität Bremen

von

Martin Molkenthin

aus Osterholz-Scharmbeck

Bremen, September 2024

Erstgutachter: Prof. Dr. Boris J. Nachtsheim

Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Spittler

vorgelegt im September 2024

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 22.11.2024

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden am Institut für Organische und Analytische Chemie der Universität Bremen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Boris Nachtsheim in der Zeit von April 2018 bis September 2023 durchgeführt.

Erklärung zur elektronischen Version und Überprüfung einer Dissertation

Hiermit erkläre ich gemäß §7 Abs. 7, Punkt 4, dass die zu Prüfungszwecken beigelegte elektronische Version meiner Dissertation identisch ist mit der abgegebenen gedruckten Version.

Ich bin mit der Überprüfung meiner Dissertation gemäß §6 Abs. 2, Punkt 5 mit qualifizierter Software im Rahmen der Untersuchung von Plagiatsvorwürfen einverstanden.

Bremen, 27.09.2024

(Martin Molkenthin)

Hinweis zu Überarbeitungen und Kürzungen

Diese Dissertation wurde vor der elektronischen Veröffentlichung im Einvernehmen mit dem Vorsitzenden der Prüfungskommission, Prof. Dr. Jens Beckmann, geringfügig überarbeitet und gekürzt. Es wurden einzelne Rechtschreibfehler korrigiert und leere Seiten entfernt, welche den Lesefluss in der gedruckten Version verbesserten, in der elektronischen Version jedoch störten. Im Literaturverzeichnis wurden einzelne Quellenangaben korrigiert, bei denen Seitenzahlen unvollständig angegeben waren.

Versicherung an Eides Statt

Ich, Martin Molkenhthn,

versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich aus keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß §156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß §161 Abs.1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Bremen, 27.09.2024

(Martin Molkenhthn)

„En créant ce rocher, j'ai voulu prouver ce que peut la volonté.“
(„By creating this rock, I wanted to prove what willpower is capable of.“)
– Ferdinand Cheval (1836 - 1924)¹

¹ <https://artsandculture.google.com/story/MAWhistK0dhfqw>, „Quotes from Postman Cheval“ abgerufen am 19.04.24

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Boris Nachtsheim für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die Möglichkeit, in den sehr gut ausgestatteten Laboren mit großen Freiheiten arbeiten zu können, für die Überlassung des spannenden Themas und für sein immer offenes Ohr.

Herrn Prof. Dr. Peter Spittler danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt auch den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission: Prof. Dr. Jens Beckmann, Dr. Emanuel Hupf, Maria Ananiadou und Sophie Kothe.

Ein großer Dank gilt Prof. Dr. Werner Nau von der Constructor University (ehemals Jacobs University Bremen) für die Zusammenarbeit bei der Publikation des Hydrogel-Projektes, für die freundliche Aufnahme als Gast in seiner Arbeitsgruppe und für viele hilfreiche Ratschläge zum Thema Fluoreszenz. Aus seiner Arbeitsgruppe danke ich ebenfalls Dr. Andrea Barba-Bon und Dr. Alexandra Irina Lazar für organisatorische Unterstützung und die Einarbeitung in die dortigen Spektrometer.

Dorit Kemken und Dr. Thomas Dülcks danke ich für die Messung von Massenspektren. Johannes Stelten und Dr. Wieland Wilker danke ich für die Hilfe bei der Messung von NMR Spektren und bei allen Fragen zur Auswertung. Dr. Lars Robben und Mathias Gogolin danke ich für die Aufnahme von REM-Bildern. Dr. Christian Arend danke ich für die Aufnahme von Fluoreszenzmikroskopie-Bildern. Sebastian Stößlein danke ich für hilfreiche Ratschläge zum Thema Hydrogele. Dr. Emanuel Hupf danke ich für die gute Zusammenarbeit und die vielen hilfreichen Gespräche im Rahmen des Phosphoreszenz-Themas, die maßgeblich zum Erfolg des Projektes beigetragen haben.

Den Mitgliedern des AK Nachtsheim, aktiv wie ehemals, danke ich für die Hilfsbereitschaft und Zusammenarbeit. Den Mitgliedern des AK Staubitz danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, insbesondere Yannik Apparius, Jasmin Richter und Christoph Eschen. Dr. Clement Appiah und Ruchira Colaco aus dem gleichen Arbeitskreis danke ich für große Hilfen zum Thema Rheologie.

Den von mir betreuten Studentinnen und Studenten Jun Hao Chang, Jessica Dering, Luisa Rebecka Plitzko und Jonas Bentrup danke ich für die Unterstützung bei der Forschung.

Mein großer Dank gilt auch Dr. Miriam Rittner und Dr. Hartmut Gillandt, der Geschäftsführung von Sirius Fine Chemicals SiChem GmbH, für ihre große Nachsicht mit der Dissertation neben meiner Arbeit dort.

Meinem Praktikumskollegen seit AnC1, Freund und Kollegen Andreas Boelke danke ich für die schöne Studienzeit, die gemeinsamen Zeiten in und außerhalb des Labors und für die endlose Geduld, wenn ich mal wieder „nur noch 5 Minuten“ im Labor brauchte und wir Bouldern gehen wollten. Genauso danken möchte ich meinen Freunden Dr. Christian „King“ Rugen, Thomas Kuczmera und Bernhard Reck, der von Anfang an Recht hatte.

Meiner Familie, ganz besonders meinen Eltern, danke ich dafür, dass sie mich immer unterstützen und immer unterstützt haben.

Mein größter Dank gebührt meiner Frau Emilia, die mir aufopferungsvoll immer zur Seite stand und steht. Ohne ihre Unterstützung und große Geduld wäre es niemals möglich gewesen, diese Arbeit so zum Abschluss zu bringen.

Kurzfassung/ Abstract

Kurzfassung

In den letzten Jahren hat sich das Themengebiet der rein organischen Phosphoreszenz zu einem schnelllebigen und viel beachteten Forschungsgebiet entwickelt. In diesem Zuge entstand die Fragestellung dieser Arbeit: Ist es möglich, einen rein organischen, phosphoreszierenden Hydrogelator zu entwickeln? Das war das Ziel dieser Arbeit.

Um dieses Ziel erreichen zu können, mussten drei Teilfragen beantwortet werden: Ist es möglich, sehr unlösliche Luminophore, wie sie in der Regel für die rein organische Phosphoreszenz benötigt werden, in einen einfachen Hydrogelator zu integrieren und trotzdem damit Hydrogele herstellen zu können? Welche rein organischen Luminophore können überhaupt im Gelzustand Phosphoreszenz zeigen? Wie können die Antworten auf diese beiden Fragestellungen genutzt werden, um daraus den gewünschten Gelator zu synthetisieren?

In den ersten beiden Projekten dieser Arbeit wurde die Fragestellung nach der Gelierbarkeit bearbeitet. Zuerst wurde der Versuch unternommen, ein gelierbares und phosphoreszierendes, Boronat-substituiertes Diketopiperazin darzustellen. Die Erkenntnisse aus dieser Synthese wurden anschließend genutzt, um einen Diketopiperazin-abgeleiteten Hydrogelator zu entwickeln, dessen Molekulargewicht etwa zur Hälfte aus einem in Wasser völlig unlöslichen, aromatischen System bestand. Dieser Hydrogelator wurde auf seine Gelierungs- und Fluoreszenzeigenschaften hin untersucht und zeigte die seltene, aggregationsinduzierte, blau-verschobene Fluoreszenz (AIBSE).

Im dritten Projekt wurden Dibenzyl Isophthalate als potente *hosts* für rein organische *host-guest* Phosphoreszenz-Systeme gefunden und so die zweite Fragestellung beantwortet. Mittels des literaturbekannten *guests* Coronen wurden ausführliche Struktur-Eigenschafts-Untersuchungen an verschiedenen *hosts* durchgeführt. Über quantenchemische Rechnungen und Literaturvergleiche wurde eine zweistellige Zahl an *guests* gefunden, mit welchen die *hosts* bei Raumtemperatur sichtbare Phosphoreszenz zeigten. Die hergestellten *host-guest*-Systeme waren dabei in ihren Phosphoreszenz-Eigenschaften vergleichbar mit den bis dahin bekannten *state of the art* Systemen. Zuletzt wurden noch ausführliche Überlegungen zu einer phosphoreszierenden Verunreinigung in Isophthalsäure durchgeführt und mögliche Verbindungen, welche als diese Verunreinigung infrage kommen, vorgeschlagen.

Im letzten Projekt wurde die dritte Fragestellung adressiert und versucht, einen phosphoreszierenden Hydrogelator darzustellen, dessen Phosphoreszenz auf einem *host-guest* System basierte.

Insgesamt liefern die Erkenntnisse dieser Arbeit neues Wissen sowohl für die Synthese neuartiger Hydrogelatoren mit hoch unpolaren Resten als auch für die Synthese neuer, rein organischer *host-guest* Phosphoreszenz Systeme.

Abstract

During the last few years, the topic of purely organic phosphorescence has developed into a fast-paced and much-noticed field of research. In this context, the subject of this dissertation arose as a question: Is it possible to synthesize a purely organic, phosphorescent hydrogelator? That was the aim of this work.

In order to achieve this goal, three sub-questions had to be answered: Is it possible to integrate very insoluble luminophores, as they are usually required for purely organic phosphorescence, into a simple hydrogelator and still make hydrogels with them? Which purely organic luminophores can even show phosphorescence in the gel state? How can the answers to these two questions be used to synthesize the desired gelator?

In the first two projects of this thesis, the question of gelation was addressed. First, an attempt was made to synthesize a gelable, phosphorescent, boronate-substituted diketopiperazine. The insights gained from this synthesis were used to prepare a diketopiperazine-based hydrogelator, about half of whose molecular weight consisted of an aromatic system that was completely insoluble in water. This hydrogelator was analyzed for its gelation and fluorescence properties and showed the rare aggregation-induced, blue-shifted emission (AIBSE).

In the third project, dibenzyl isophthalates were found to be potent hosts for purely organic host-guest phosphorescence systems, which answered the second question. Detailed structure-property studies were carried out on various hosts using the well-known guest coronene. Using quantum chemical calculations and literature comparisons, a two-digit number of guests was found with which the hosts showed visible phosphorescence at room temperature. The phosphorescence properties of the assembled host-guest systems were comparable to the state of the art systems known to date. Finally, detailed considerations were made regarding a phosphorescent impurity in isophthalic acid, and compounds that might relate to this impurity were proposed.

In the last project the third question was addressed, and the synthesis of a phosphorescent hydrogelator whose phosphorescence properties were based on a *host-guest* system was attempted.

Overall, the findings of this dissertation provide new knowledge for both the synthesis of novel hydrogelators with highly non-polar residues, as well as for the synthesis of new, purely organic host-guest phosphorescence systems.

Abkürzungsverzeichnis

[M]	Molekulation	DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
Abs	Absorption	DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
Ac	Acetyl	DMSO	Dimethylsulfoxid
acac	Acetylacetonat	dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
AIBSE	<i>aggregation-induced blue-shifted emission</i>	EDC • HCl	1-Ethyl-3-(3-dimethylamino-propyl)carbodiimid Hydrochlorid
AIE	<i>aggregation-induced emission</i>	EI	Elektronenstoßionisation
AIEE	<i>aggregation-induced emission enhancement</i>	EQE	<i>external quantum efficiency</i>
Ala	Alanin	ESI	Elektrospray-Ionisation
aq.	wässrig (<i>aqueous</i>)	Et	Ethyl
Äq.	Äquivalent(e)	FL	Fluoreszenz
AS	Aminosäure	Fmoc	Fluorenylmethoxycarbonyl
Asp	Asparaginsäure	FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
ATR	<i>attenuated total reflection</i>	FWHM	<i>full width at half maximum</i>
bipy	2,2'-Bipyridin	GC	Gaschromatographie
Bn	Benzyl	GdL	Glucono- δ -lacton
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl	Glu	Glutaminsäure
Bu	Butyl	Gly	Glycin
c	Konzentration	HBTU	2-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium-hexafluorophosphat
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>	HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
Cbz	Benzyloxycarbonyl	His	Histidin
CGC	<i>critical gelator concentration</i>	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
CT	<i>charge-transfer</i>	HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
CTE	<i>clustering-triggered emission</i>	HRMS	<i>high-resolution mass spectrometry</i>
Cys	Cystein	Hyp	4-Hydroxyprolin
dba	Dibenzylidenaceton	<i>i</i>	<i>iso</i>
DBI	Dibenzyl Isophthalat	IPA	Isophthalsäure
DC	Dünnschicht-Chromatographie	IR	Infrarot
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid	ISC	<i>intersystem crossing</i>
DCM	Dichlormethan	IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie	<i>J</i>	Kopplungskonstante
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat	LED	Leuchtdiode (<i>light-emitting diode</i>)
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid	LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
DIC	Diisopropylcarbodiimid	Lys	Lysin
DIPEA	<i>N,N'</i> -Diisopropylamin	<i>m</i>	<i>meta</i>
DKP	Diketopiperazin	<i>m/z</i>	Masse/Ladung-Verhältnis

mCPBA	3-Chlorperbenzoesäure	Tf	Triflyl
Me	Methyl	TFA	Trifluoressigsäure
MS	Massenspektrometrie	THF	Tetrahydrofuran
NIR	nahes Infrarot	Ts	Tosyl
NMM	4-Methylmorpholin	UV	ultraviolett
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid	<i>vis</i>	sichtbar (<i>visible</i>)
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>	XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
<i>o</i>	<i>ortho</i>	Z	siehe Cbz
OLED	<i>organic light-emitting diode</i>	λ	Wellenlänge
<i>org.</i>	organisch	λ_{ex}	Anregungswellenlänge
<i>p</i>	<i>para</i>	τ	Lebenszeit
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	ϕ	Quantenausbeute
PG	Schutzgruppe (<i>protecting group</i>)		
Phe	Phenylalanin		
Phos	Phosphoreszenz		
pin	Pinakol		
PMMA	Polymethylmethacrylat		
ppy	2-Phenylpyridin		
Pro	Prolin		
PVA	Polyvinylacetat		
quant.	quantitativ		
REM	Rasterelektronenmikroskop		
RT	Raumtemperatur (22 °C)		
RTP	Raumtemperatur-Phosphoreszenz		
RuPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-diisopropoxybiphenyl		
<i>s, sec</i>	sekundär		
Ser	Serin		
Smp.	Schmelzpunkt		
SOC	<i>spin-orbit coupling</i>		
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl		
<i>t, tert</i>	tertiär		
TADF	<i>thermally-activated delayed fluorescence</i>		
TCNHPI	Tetrachlor- <i>N</i> -Hydroxyphthalimid		
TCPP	5,10,15,20-Tetrakis-(4-carboxyphenyl)-21,23 <i>H</i> -porphyrin		
TDDFT	<i>time-dependent density functional theory</i>		

Vorwort

Diese Dissertation wurde als Monographie verfasst, von der viele Ergebnisse bereits teilpubliziert wurden. Viele Stellen aus einer Publikation^[1] und eines (zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Dissertation nur) als *preprint* veröffentlichten Manuskriptes^[2] weisen daher große inhaltliche Überschneidungen mit Teilen dieser Arbeit auf. Viele Grafiken und Tabellen wurden auf Deutsch übersetzt und teilweise leicht- oder unverändert übernommen. Diese Grafiken und Tabellen wurden entsprechend zitiert. In Bezug auf die experimentellen Daten wurden nur jene Daten aus Publikation bzw. *preprint* in diese Arbeit übernommen, welche für das Verständnis des Themas essentiell sind (zum Beispiel wichtige Spektren). Für den Großteil aller bereits mit Publikation oder Manuskript veröffentlichten experimentellen Daten, wie zum Beispiel Synthesevorschriften und Charakterisierungen der entsprechenden Verbindungen, wird an dieser Stelle auf die jeweils frei verfügbare *Supporting Information* der entsprechenden Veröffentlichung verwiesen. Sowohl die Publikation, als auch das Manuskript, sind beide online frei einsehbar (*open access*).

Über die gesamte Dissertation hinweg wurden die gängigen, englischen Bezeichnungen „*host*“ und „*guest*“, bzw. „*host-guest* System“ als Mischform, statt der deutschen Begriffe „Wirt“ und „Gast“, bzw. „Wirt-Gast System“, verwendet.

Soweit nicht explizit anders angegeben, ist bei der Erwähnung von Aminosäuren in dieser Arbeit immer die (natürliche) L-Form gemeint.

[1] M. Molkenhain, W. M. Nau, B. J. Nachtsheim, "Efficient Hydro- and Organogelation by Minimalistic Diketopiperazines Containing a Highly Insoluble Aggregation-Induced, Blue-Shifted Emission Luminophore", *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 16488–16497.

[2] M. Molkenhain, E. Hupf, B. J. Nachtsheim, "Dibenzyl Isophthalates as Versatile Hosts in Room Temperature Phosphorescence Host-Guest Systems", *ChemRxiv [preprint]* **2024**, DOI:10.26434/chemrxiv-2024-39n68.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Lumineszenz – Grundlagen	1
1.1.1	Licht und Lumineszenz	1
1.1.2	Photolumineszenz – Fluoreszenz und Phosphoreszenz	2
1.1.3	Ein Sonderfall der Fluoreszenz: <i>Aggregation-induced emission</i> (AIE)	3
1.2	Phosphoreszierende Materialien und Verbindungen	5
1.2.1	Allgemeines	5
1.2.2	Organische Verbindungen mit Raumtemperatur-Phosphoreszenz (RTP)	6
1.2.3	Carbazol-Derivate mit RTP-Eigenschaften und das Problem der phosphoreszierenden Verunreinigungen	11
1.3	Gele	15
1.3.1	Allgemeines	15
1.3.2	<i>Low molecular weight gelators</i> – Grundlagen	17
1.3.3	<i>Low molecular weight gelators</i> – Strukturelle und funktionelle Vielfalt	17
1.3.4	Phosphoreszierende Hydrogele	19
1.4	Diketopiperazine	20
1.4.1	Diketopiperazine – Allgemeines	20
1.4.2	Diketopiperazine als Gelatoren	22
2	Zielsetzung	24
3	Ergebnisse und Diskussion	25
3.1	Versuche zur Synthese eines Boronat-substituierten Diketopiperazins	25
3.1.1	Bisherige Arbeiten und neuer Ansatz	25
3.1.2	Versuche zur Synthese	27
3.1.3	Kapitel-Zusammenfassung	30
3.2	Diketopiperazin-basierte (Hydro-)Gelatoren mit Carbazolyl-Triazin Luminophor	31
3.2.1	Vorbemerkungen	31
3.2.2	Zielsetzung, Ansatz und Retrosynthese	31
3.2.3	Synthese der Gelatoren	34
3.2.4	Fluoreszenz- und Materialeigenschaften der Gelatoren und ihrer Gele	42
3.2.5	Kapitel-Zusammenfassung	58
3.3	Dibenzyl Isophthalate als <i>hosts</i> für rein organische <i>host-guest</i> Phosphoreszenz-Systeme	61
3.3.1	Vorbemerkungen	61
3.3.2	Ergebnisse I: Konzeption und Vorversuche	61
3.3.3	Zielsetzung und Ansatz	65
3.3.4	Ergebnisse II: <i>Host-guest</i> Systeme mit DBI- <i>hosts</i> und aromatischen <i>guests</i>	66
3.3.5	Kapitel-Zusammenfassung	100
3.4	Überlegungen zur phosphoreszierenden Verunreinigung in Isophthalsäure	103
3.4.1	Experimentelle Beobachtungen zur Verunreinigung	103

3.4.2	Theoretische Überlegungen zur Verunreinigung	105
3.4.3	Kapitel-Zusammenfassung und Fazit.....	118
3.5	Synthese eines Hydrogelators als <i>host</i> für die RTP – Phosphoreszenz im <i>host-guest</i> Hydrogel?.....	119
3.5.1	Diskussion der gesammelten Erkenntnisse: Überarbeitetes Konzept für einen phosphoreszierenden Hydrogelator	119
3.5.2	Synthese des DBI-basierten Hydrogelators	120
3.5.3	Hydrogelierung und Phosphoreszenz des Gelators im <i>host-guest</i> System	121
3.5.4	Kapitel-Zusammenfassung und Fazit.....	124
4	Zusammenfassung/ summary und Ausblick	125
4.1	Zusammenfassung	125
4.2	Summary.....	128
4.3	Ausblick.....	131
5	Experimenteller Teil und Anhang	133
5.1	Allgemeines	133
5.2	Spezielle Anhänge.....	135
5.2.1	Anhang zu Kapitel 3.2.....	135
5.2.2	Anhang zu Kapitel 3.3.....	137
5.3	Synthesevorschriften	149
5.3.1	Synthesevorschriften zu Kapitel 3.1	149
5.3.2	Synthesevorschriften zu Kapitel 3.2	153
5.3.3	Synthesevorschriften zu Kapitel 3.3	160
5.3.4	Synthesevorschriften zu Kapitel 3.5	177
5.4	Quantenchemische Rechnungen	181
5.4.1	Vorbemerkungen	181
5.4.2	Allgemeines	181
5.4.3	Verwendetes <i>input-file</i> für ORCA-Rechnungen	182
5.4.4	Liste der optimierten Molekülgeometrien Teil I	183
5.4.5	Liste der optimierten Molekülgeometrien Teil II	190
5.5	NMR-Spektren	198
5.5.1	NMR-Spektren zu Kapitel 3.1	198
5.5.2	NMR-Spektren zu Kapitel 3.2	205
5.5.3	NMR-Spektren zu Kapitel 3.3	215
5.5.4	NMR-Spektren zu Kapitel 3.5	247
6	Literaturverzeichnis	251

1 Einleitung

1.1 Lumineszenz – Grundlagen

1.1.1 Licht und Lumineszenz

Licht, also elektromagnetische Strahlung im für den Menschen sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, ist uns allgegenwärtig. Das liegt nicht nur an der Sonne und dem Feuer, sondern auch an vielen verschiedenen Tierarten und menschlicher Technik. Obwohl eine Vielzahl unterschiedlicher Lichtquellen existieren, ähneln sich die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse der Lichterzeugung häufig sehr. Im Jahre 1888 schlug der deutsche Physiker EILHARD WIEDEMANN (1852 – 1928) vor, die Arten der Lichterzeugung in zwei grundlegende Kategorien zu unterteilen. Laut ihm sollte die „Lumineszenz [sic]“ von der „normalen Lichtentwicklung“ abgegrenzt werden.^[1] Das, was WIEDEMANN „normale Lichtentwicklung“ nannte, wird heute als thermische Strahlung, bzw. Wärmestrahlung, bezeichnet. Sie ist allein von der Temperatur des strahlenden Materials abhängig und umfasst beispielsweise den größten Teil des Sonnenlichtes, des Lichtes von Kerzen und Feuern, oder von Glühbirnen.

Mit dem Begriff „Lumineszenz [sic]“ umfasste WIEDEMANN alle Prozesse, bei denen die Lichtemission nicht allein durch hohe Temperaturen bedingt ist. Die IUPAC definiert Lumineszenz etwas genauer als „spontane Emission von Strahlung aus einer elektronisch angeregten Spezies oder einer schwingend angeregten Spezies, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet“ [eigene Übersetzung].^[2] Die verschiedenen Arten von Lumineszenz unterscheiden sich allein dadurch, wie die Anregung der Moleküle erzielt wird. Alle haben gemeinsam, dass Moleküle aus angeregten Zuständen unter Emission eines Photons wieder in den Grundzustand übergehen (relaxieren). Das moderne Leben wird von Lumineszenz geprägt – am meisten durch die Elektrolumineszenz bei der, vereinfacht gesagt, eine Anregung von Molekülen durch elektrischen Strom oder elektrische Felder stattfindet.^[3] Sie ist einem großen Teil der Menschheit alltäglich in Form von LEDs zugegen (Abbildung 1).

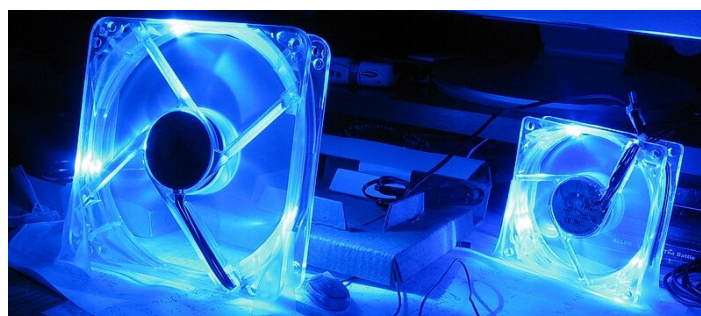


Abbildung 1. Lumineszenz im Alltag: Blaue LEDs an kleinen Lüftern.^[4]

Eine andere, verbreitete Form der Lumineszenz ist die Chemilumineszenz – bei dieser Form der Lumineszenz wird Licht über eine chemische Reaktion erzeugt. Eine Verbindung reagiert dabei (auf teils vielfältige Weise) so, dass ein angeregtes Molekül als (Zwischen-)Produkt entsteht, welches über Abgabe von Licht wieder in den Grundzustand übergeht.^[5] Im Alltag ist diese Art der

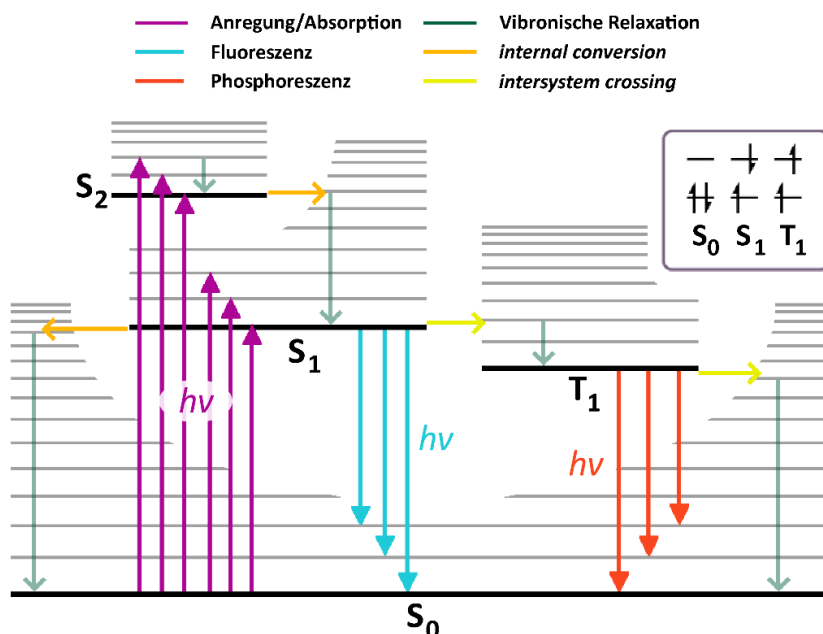
Lumineszenz vor allem in Form von Knicklichtern bekannt, oder von der Luminol-Probe aus der Kriminalistik zum Nachweis von Blutflecken. Ein Sonderfall der Chemilumineszenz ist die Biolumineszenz, zu welcher unter anderem einige Bakterien, Pilze, Insekten und Fische fähig sind. Ihre bekannteste Form ist das Leuchten einiger Vertreter der Familie der Leuchtkäfer (*Lampyridae*) bzw. Glühwürmchen. Biolumineszenz entsteht durch Oxidation von Naturstoffen der Gruppe der Luciferine mittels Sauerstoff unter Katalyse durch Luciferase-Enzyme. Bei den Gruppen der Luciferine und Luciferase-Enzyme handelt es sich um sehr heterogene Stoffgruppen, deren Gemeinsamkeit kein Strukturmerkmal ist, sondern Fähigkeit zur Auslösung von Biolumineszenz, bzw. der Katalyse der dazugehörigen Oxidationsreaktion. Durch Oxidation der Luciferine werden angeregte Verbindungen gebildet, die letztlich Licht emittieren.^[6] Weitere, eher weniger bedeutende Formen der Lumineszenz sind die Tribolumineszenz (Anregung durch mechanische Belastung, zum Beispiel Reibung oder Ziehen)^[7] und die Sonolumineszenz (Anregung durch Schallwellen). Tribolumineszenz tritt beispielweise beim Aneinanderreiben von Würfelzucker auf.^[8] Bei der Sonolumineszenz erzeugen Schallwellen in einer Lösung kleinste, gasgefüllte Hohlräume, deren Kollaps mit extrem starker Erwärmung einhergeht, wodurch letztlich Licht ausgesendet wird. Der exakte Mechanismus ist jedoch nicht vollständig verstanden.^[9]

Eine weitere, äußerst wichtige Gruppe der Lumineszenz ist die Photolumineszenz. Bei der Photolumineszenz werden Moleküle durch (UV-)Licht angeregt. Sie teilt sich in zwei Gruppen auf: die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz.

1.1.2 Photolumineszenz – Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz, beschreiben im Grunde folgenden Vorgang: Nach Anregung eines Moleküls durch ein Photon erfolgt wiederum eine Relaxation in den Grundzustand S_0 des Moleküls unter Emission eines Photons. Für ein einzelnes Molekül erfolgt die Emission immer bei einer höheren Wellenlänge als die der Anregung. Die Unterscheidung in Fluoreszenz oder Phosphoreszenz entscheidet allein die Spinmultiplizität des Zustandes, aus welcher die Relaxation des Elektrons in den S_0 unter Abgabe des Photons stattfindet. Fluoreszenz findet aus Singulett-Zuständen statt, Phosphoreszenz aus Triplett-Zuständen.

Die Prozesse, die zu den verschiedenen Emissionen führen, sind in Schema 1 dargestellt und werden im Folgenden kurz erklärt: Durch die Anregung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge wird ein Elektron aus dem S_0 in einen energetisch höheren Zustand ($S_n, n > 0$) angeregt. Die Anregung erfolgt immer unter Erhaltung des Spins des Elektrons, so dass sie aus dem S_0 – wenn keine ungepaarten Elektronen im Molekül vorliegen – immer in energetisch höhere Singulett-Zustände stattfindet. Nach der Anregung erfolgt eine vibronische Relaxation in das energetisch niedrigste Schwingungsniveau des jeweiligen Zustandes. Der Vorgang der vibronischen Relaxation ist dabei äußerst schnell ($\approx 10^{-12}$ s). Durch eine innere Umwandlung (*internal conversion*) kann das angeregte Elektron in ein angeregtes Schwingungsniveau eines energieärmeren Zustandes gleicher Multiplizität wechseln.^[10]



Schema 1. JABLONSKI-Diagramm zur Beschreibung der grundlegenden, physikalischen Prozesse für die Entstehung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die grauen Linien stellen die Schwingungsniveaus dar. Mitte Rechts: Besetzung und Spin-Konfiguration von HOMO (jeweils unten) und LUMO (jeweils oben) in den Zuständen S₀, S₁ und T₁. Die Grafik wurde selbst angefertigt.

Die Emission der Fluoreszenz erfolgt schließlich (fast immer) aus dem S₁-Zustand in den S₀ (KASHA-Regel). Dies ergibt sich aus der im Vergleich zur vibronischen Relaxation deutlich langsameren Fluoreszenz ($\approx 10^{-11} - 10^{-8}$ s). In Konkurrenz zur Fluoreszenz stehen die strahlungslose Desaktivierung des S₁-Zustandes in den S₀ durch innere Umwandlung sowie der quantenmechanisch verbotene Übergang in den T₁ Zustand unter Spinumkehr durch *intersystem crossing* (ISC). Ein Sonderfall der Fluoreszenz, die TADF (*thermally-activated delayed fluorescence*), entsteht durch *reverse intersystem crossing* von T₁ zu S₁ Zustand mit anschließender Fluoreszenz (nicht in Schema 1 aufgeführt). Aus dem T₁-Zustand kann entweder eine strahlungslose Desaktivierung durch ISC in den S₀ stattfinden, oder die Phosphoreszenz durch Abregung in den S₀ unter Abgabe eines Photons. Für die allermeisten organischen Moleküle liegt die Energie des niedrigsten Triplett-Zustandes T₁ dabei niedriger als die des niedrigsten angeregten Singulett-Zustandes S₁. Aufgrund der quantenmechanisch verbotenen Spinumkehr, die beim Wechsel zwischen T₁ und S₀ stattfindet, ist die Phosphoreszenz ein äußerst langsam stattfindender Vorgang ($\approx 10^{-6} - 10^{-2}$ s für die meisten organischen und metallorganischen Verbindungen). Das ISC kann jedoch durch Schweratome im Molekül oder der Umgebung des Moleküls (Lösungsmittel, Matrix) beschleunigt werden (*heavy atom effect*).^[11,12]

1.1.3 Ein Sonderfall der Fluoreszenz: *Aggregation-induced emission* (AIE)

Die meisten fluoreszierenden Moleküle zeigen nur in verdünnter Lösung intensive Fluoreszenz. Zwar steigt die Intensität der Fluoreszenz mit der Konzentration der Verbindung in Lösung, jedoch gilt diese Korrelation nur für hohe Verdünnungen linear. Werden die Konzentrationen vieler fluoreszierender Verbindungen in Lösung zu hoch, oder liegen diese Verbindungen als Feststoff vor, kommt es zu Quenching-Effekten. Diese können zum teils vollständigen Ausbleiben der Fluoreszenz führen. Sie umfassen vor allem die Absorption von Fluoreszenz durch die Probe selbst

und das Quenching durch *stacking* Effekte aufgrund der Bildung nicht-fluoreszierender Excimere.^[13] Gegenteilig dazu existiert eine Reihe organischer Moleküle, welche erst durch Aggregation zur Fluoreszenz fähig sind. Diese Form der Fluoreszenz wird als aggregationsinduzierte Emission (AIE, *aggregation-induced emission*) bezeichnet. Sie wird dadurch ermöglicht, dass intramolekulare Rotationen, Bewegungen oder Vibrationen, über die strahlungslose Desaktivierungen angeregter Zustände stattfinden, aufgrund von Aggregation eingeschränkt, oder ganz verhindert werden. Ein häufig zentrales Strukturmerkmal von AIE-fähigen Molekülen sind Phenylsubstituenten, die sich in Lösung frei drehen können, im Aggregat jedoch in ihrer Rotation gehindert sind. AIE tritt in der Regel im Feststoff oder Polymerfilm auf, oder durch Verdünnen von Lösungen einer AIE-fähigen Verbindung mit Lösemitteln, in denen diese unlöslich ist. Im Vergleich zur gelösten Verbindung ergibt sich dadurch eine Art „an-aus“-Effekt der Fluoreszenz durch Aggregation.^[14,15] Der AIE-Effekt wurde erstmals 2001 von TANG *et al.* am Beispiel des Silols **1** beschrieben, welches durch Aggregation grüne Fluoreszenz zeigte.^[16] Ein weiteres, wichtiges, AIE-fähiges Molekül ist Tetraphenylethen (**2**), welches blaue Fluoreszenz durch Aggregation zeigt.^[17] Die Verbindung bildet die Grundstruktur für viele, daraus abgeleitete, AIE-fähige Moleküle.^[14,17] Perylen (**3**) hingegen ist ein klassisches Beispiel für ein Molekül, dessen Fluoreszenz durch Aggregation ganz ausbleibt (Abbildung 2).^[14]

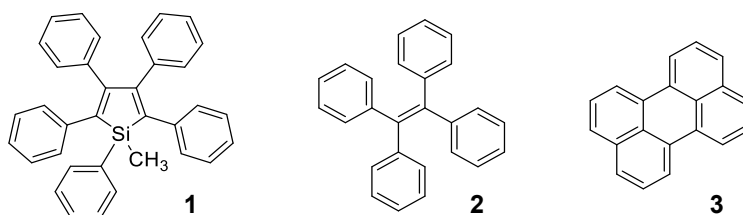
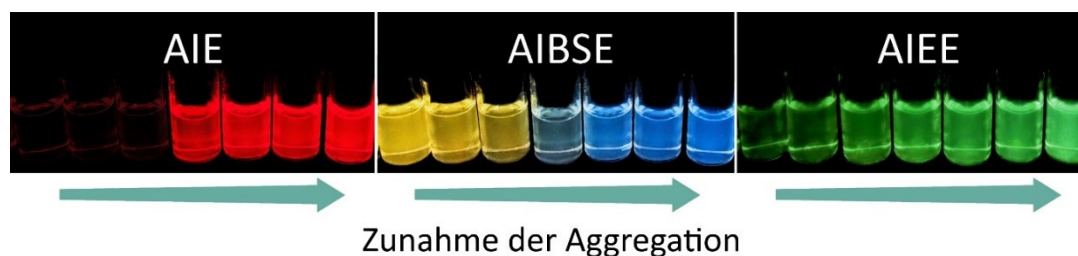


Abbildung 2. AIE-fähige Verbindungen **1** und **2** sowie Perylen (**3**), dessen Fluoreszenz durch Aggregation unterdrückt wird.

Neben AIE existieren ebenfalls die verwandten Effekte der *aggregation-induced enhanced emission* (AIEE)^[18,19] und der *aggregation-induced blue-shifted emission* (AIBSE),^[20] bei denen die Fluoreszenz durch Aggregation lediglich verstärkt wird (AIEE), bzw. das Fluoreszenz-Maximum mit annähernd gleicher Intensität hypsochrom verschoben wird (AIBSE). Ein beispielhafter Vergleich von AIE, AIBSE und AIEE ist in Schema 2 aufgeführt.



Schema 2. Beispielhafter Vergleich von AIE, AIBSE und AIEE. Die Zunahme der Aggregation erfolgt in der Regel durch schrittweise Steigerung des Anteils eines nicht-Lösemittels an einer Lösung der jeweiligen Verbindung, was durch die einzelnen, verschiedenen Lösungen dargestellt werden soll. Die Bilder wurden selbst aufgenommen und teils stark bearbeitet (Farbe, Belichtung), um die Effekte schematisch darzustellen zu können

1.2 Phosphoreszierende Materialien und Verbindungen

1.2.1 Allgemeines

Viele anorganische, metallorganische und organische Verbindungen zeigen Phosphoreszenz. Ein Beispiel für die – im Gegensatz zur Fluoreszenz – langsame Emission der Phosphoreszenz ist das Nachleuchten vieler Notausgangsschilder oder Uhrzeiger, welche auf Phosphoreszenz beruhen (Abbildung 3). Zwei weitläufig verbreitete Materialien, die hierfür eingesetzt werden, sind Kupferdotiertes Zinksulfid (ZnS:Cu) sowie mit Europium(II)- und Dysprosium(III)-dotiertes Strontiumaluminat ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$), welche ein über mehrere Stunden andauerndes Nachleuchten zeigen.^[21–23]



Abbildung 3. Phosphoreszierende Zeiger, Ziffern und Symbole einer Armbanduhr.^[24]

Im Bereich der metallorganischen Chemie sind Komplexe von Übergangsmetallen wie Iridium(III), Platin(II), Ruthenium(II), oder Gold(I) und Gold(III) bedeutende Vertreter phosphoreszierender Verbindungen, aber auch Lanthanide wie Eu(III) oder Tb(III). Aufgrund ihrer häufig hohen Quantenausbeuten und Photostabilität, haben sich wichtige Anwendungsgebiete für sie entwickelt. Diese umfassen unter anderem Verwendungen in OLEDs,^{2 [25,26]} als Chemosensoren,^[27,28] zur Bildgebung biologischer Proben,^[28–30] oder zur Erzeugung von NIR-Phosphoreszenz (Abbildung 4).^[31–33] Ein wichtiger Vertreter phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe ist der Iridium(III)-Komplex $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (**4**), welcher einen effizienten, phosphoreszierenden *guest* für grüne OLEDs darstellt ($\lambda_{\text{EL}} = 510 \text{ nm}$, $\text{EQE} = 8 \%$).^[34] Er war ein Meilenstein in der Entwicklung phosphoreszierender OLEDs und bildete den Grundstein für die Entwicklung vieler weiterer, phosphoreszierender, tri-cyclometallierter Iridium(III)-Komplexe.^[26] Der Porphyrin-basierte Platin(II)-Komplex PtTCPP (**5**) konnte in der Fluoreszenz-Mikroskopie für die hochauflösende Messung von Sauerstoffkonzentrationen in Zellen eingesetzt werden. Bei Sauerstoffkonzentrationen zwischen 1 – 20 % zeigte die Verbindung Phosphoreszenz-Lebensdauern von ca. 20 – 60 μs .^[35] Der Ruthenium(II)-Komplex **6** ist ein Beispiel für eine Verbindung mit NIR-Phosphoreszenz, er zeigte in Sauerstoff-freier Lösung (in Dichlormethan) eine NIR-Phosphoreszenz mit Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{Phos}} = 780 \text{ nm}$ und hoher Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 0.11$ bei einer Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 4.2 \mu\text{s}$.^[36]

² Hierbei handelt es sich um Elektrophosphoreszenz und nicht um Phosphoreszenz im Sinne von Photolumineszenz.

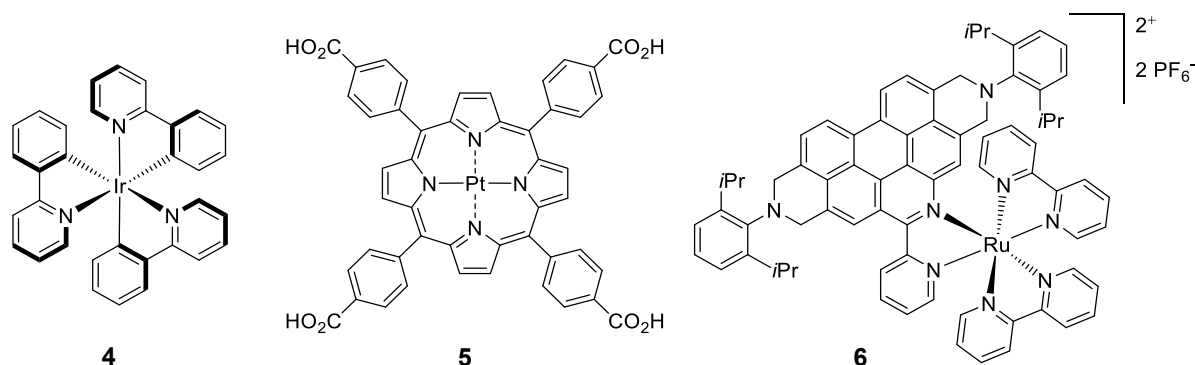


Abbildung 4. Beispiele für phosphoreszierende Übergangsmetallkomplexe.

1.2.2 Organische Verbindungen mit Raumtemperatur-Phosphoreszenz (RTP)

Die Phosphoreszenz rein organischer Moleküle wird oft nur unter strikt sauerstofffreien Bedingungen und unter starker Abkühlung (in der Regel mit Flüssigstickstoff auf 77 K) in gefrorenen Lösungen im Glaszustand beobachtet. Dies hat zwei Gründe: Auf der einen Seite führt das Sauerstoffmolekül ein effektives Quenching der T_1 -Zustände angeregter Moleküle durch, da es im Grundzustand als Triplett vorliegt. Auf der anderen Seite kann durch die lange Lebensdauer der T_1 -Zustände leicht eine strahlungslose Desaktivierung dieser Zustände stattfinden, weswegen eine starke Kühlung erforderlich sein kann. Unter den oben genannten Bedingungen ist es möglich, die Phosphoreszenz vieler aromatischen Verbindungen wie zum Beispiel Benzol, Naphthalin oder Phenanthren, mit teils sekundenlangen Lebensdauern, zu beobachten.^[37,38] Doch auch bei Raumtemperatur ist die messbare und häufig auch sichtbare Phosphoreszenz rein organischer Verbindungen möglich. Prinzipiell existieren vier verschiedenen Systeme, durch die sie realisiert wird: in Polymeren,^[39–42] in Kristallen oder (amorphen) Feststoffen,^[43–46] mittels *carbon dots*,^[47,48] oder unter Inertgas in Lösung (letzteres eher selten). Die Systeme können dabei selbst phosphoreszieren oder als Matrix für eingebettete, phosphoreszierende Verbindungen dienen und sind, außer in Lösung, häufig wenig anfällig gegenüber Quenching durch Luftsauerstoff.^[49] Systeme, in denen eine phosphoreszierende Verbindung in geringer Konzentration in eine Matrix eingebettet ist, werden auch als *host-guest* Systeme bezeichnet.³ In vielen Fällen ist die chemische Struktur der Matrix (*host*) entscheidend dafür, ob und wie effizient die eingebettete Verbindung (*guest*) Phosphoreszenz zeigt.^[50,51]

Ein Beispiel für eine RTP-aktive Verbindung in Lösung ist das Fluorenderivat **7**, welches gelöst und unter Argon-Atmosphäre bei blau-grüne RTP zeigte.^[52] Der substituierte Benzaldehyd **8** hingegen ist ein Beispiel für eine Verbindung, deren Phosphoreszenz durch Kristallisation ermöglicht wurde. Zwar zeigte **8** bereits im Feststoff grüne Phosphoreszenz mit einer Phosphoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 0.029$, jedoch konnte diese drastisch gesteigert werden, wenn die Verbindung in Spuren mit dem Dibrombenzol-Derivat **9** als *host* zusammen kristallisiert wurde – ein Beispiel für einen *host-guest* Kristall (Abbildung 5).^[53]

³ In der deutschsprachigen Literatur auch häufig „Wirt-Gast Systeme“.

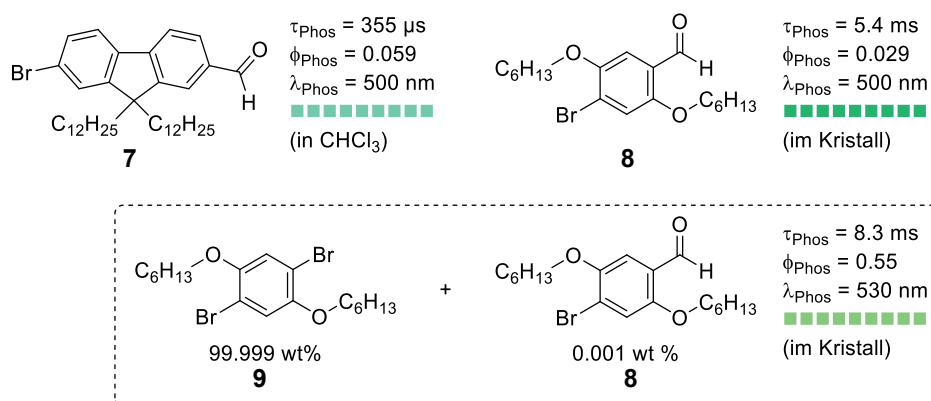


Abbildung 5. Phosphoreszierendes Fluorenderivat **7** mit Phosphoreszenz-Lebensdauer und Quantenausbeute in CHCl_3 ($c = 40 \mu\text{M}$) unter Argon bei 298 K,^[52] sowie Brom-Benzaldehyd-Derivat **8** mit Phosphoreszenz-Eigenschaften. Die Kästchen geben die ungefähre Farbe der Phosphoreszenz an.

7 und **8** besitzen jeweils zwei für rein organische, phosphoreszierende Verbindungen typische Strukturmerkmale: ein Schweratom und einen Carbonyl-Rest. Beide ermöglichen die Spin-Bahn Kupplung (*spin-orbit coupling*, SOC) zwischen angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen und erhöhen so die ISC-Rate signifikant.^[54] Für das Bromatom bedingt dieses der *heavy-atom effect*, welcher besagt, dass einzelne Atome mit zunehmender Ordnungszahl exponentiell das SOC erhöhen.^[55] Für die Carbonyl-Funktion (bzw. den Aldehyd) kann der Effekt mit der EL-SAYED-Regel erklärt werden. Diese besagt, dass elektronische Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen (Singulett, Triplett) dann effizient sind, wenn sie unter Änderung der Symmetrie und der Elektronenkonfiguration verlaufen. Praktisch bedeutet dies, dass die Singulett-Triplett Übergänge für $S_n \ ^1n\pi^* \leftrightarrow T_n \ ^3\pi\pi^*$ und $S_n \ ^1\pi\pi^* \leftrightarrow T_n \ ^3n\pi^*$ Übergänge erlaubt bzw. effizient sind, während sie für $S_n \ ^1n\pi^* \leftrightarrow T_n \ ^3n\pi^*$ und $S_n \ ^1\pi\pi^* \leftrightarrow T_n \ ^3\pi\pi^*$ Übergänge verboten bzw. äußerst ineffizient sind.^[54,56] Die für das ISC günstigen Übergänge finden sich vor daher allem in Carbonyl-Verbindungen (zum Beispiel Aldehyde, Carbonsäuren, Ketone, Imine) und *N*-Heterocyclen, welche $n\pi^*$ -Übergänge besitzen.^[57] So beträgt beispielsweise die Quantenausbeute des ISC-Prozesses von Benzophenon oder Acetophenon von S_1 zu T_1 -Zustand bei 77 K etwa 100 %.^[58]

Ein anderes Beispiel für Moleküle mit RTP, welche beide Strukturmerkmale kombinieren, sind die auf einem Thiophen-Grundgerüst basierenden, aromatischen 1,2-Diketone nach TANI *et al.* (**10–12**, Abbildung 6).^[59] Die Verbindungen zeigten in Lösung unter Argon-Atmosphäre gelbe Phosphoreszenz mit extrem hohen RTP-Quantenausbeuten zwischen 17 % und 38 %. Selbst unter Luft-Atmosphäre betragen diese noch 2.1 – 2.5 %. Als *guests* in einer PMMA-Matrix erzielten die Verbindungen sogar RTP-Quantenausbeuten von bis zu 54 %; die RTP-Quantenausbeute von **12** im Kristall betrug 50.5 %. Eine zusätzliche Besonderheit der Verbindungen war, dass das RTP-Emissionsmaximum der Verbindungen jeweils sehr scharf war (FWHM $\sim 30 \text{ nm}$). Grundlage für das schnelle ISC der Verbindungen waren sowohl die Bromatome als auch jeweils ein $S_1 \ ^1\pi\pi^* \leftrightarrow T_3 \ ^3n\pi^*$ Übergang im Einklang mit EL-SAYED'S Regel, wobei die beiden Zustände praktisch energiegleich waren.

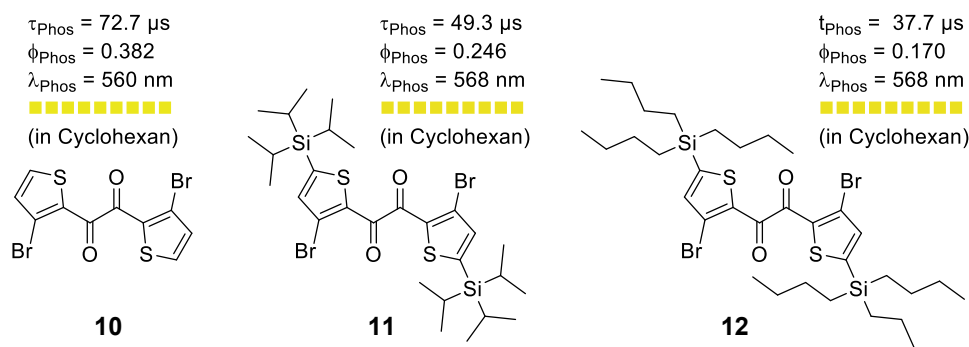


Abbildung 6. Phosphoreszierende, aromatische 1,2-Diketone nach TANI *et al.* mit Phosphoreszenz-Lebensdauer und Quantenausbeute in Cyclohexan ($c = 10 \mu\text{M}$ (**10,12**) bzw. $4.4 \mu\text{M}$ (**11**)) unter Argon bei 298 K.^[59] Die Kästchen geben die ungefähre Farbe der Phosphoreszenz an.

Weitere Verbindungen mit organischer RTP im Feststoff sind aromatische Carbonsäuren. YUASA *et al.* publizierten 2015 einen Artikel, in dem sie die RTP einiger strukturell minimalistischer Benzoessäurederivate beschrieben. Sie führten das Vorhandensein der Phosphoreszenz in den kristallinen Verbindungen auf angeregte Radikationen-Paare zurück, welche ein effektives ISC ermöglichten (Abbildung 7). Eine besonders aktive Verbindung war Isophthalsäure (**13**).^[60]

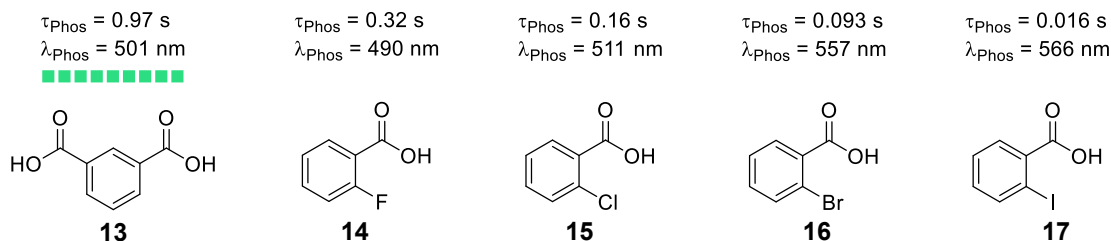


Abbildung 7. Beispiele für phosphoreszierende Benzoessäurederivate nach YUASA *et al.*^[60] Die Kästchen geben die ungefähre Farbe der Phosphoreszenz an. Nur für Isophthalsäure (**13**) war die Farbe in den Quellen angegeben. Reine Phosphoreszenz-Quantenausbeuten waren nicht angegeben.

Zu eher untypischen, organischen Verbindungen mit RTP Eigenschaften zählen aromatische Boronsäuren und Boronate (Abbildung 8). Fast gleichzeitig publizierten Anfang 2017 die Gruppen um YUASA *et al.* und FUKUSHIMA *et al.* Arbeiten zur RTP dieser Verbindungen.^[61,62] Viele der untersuchten Verbindungen zeigten bei Raumtemperatur Phosphoreszenz, jedoch nur mit sehr geringen Intensitäten.

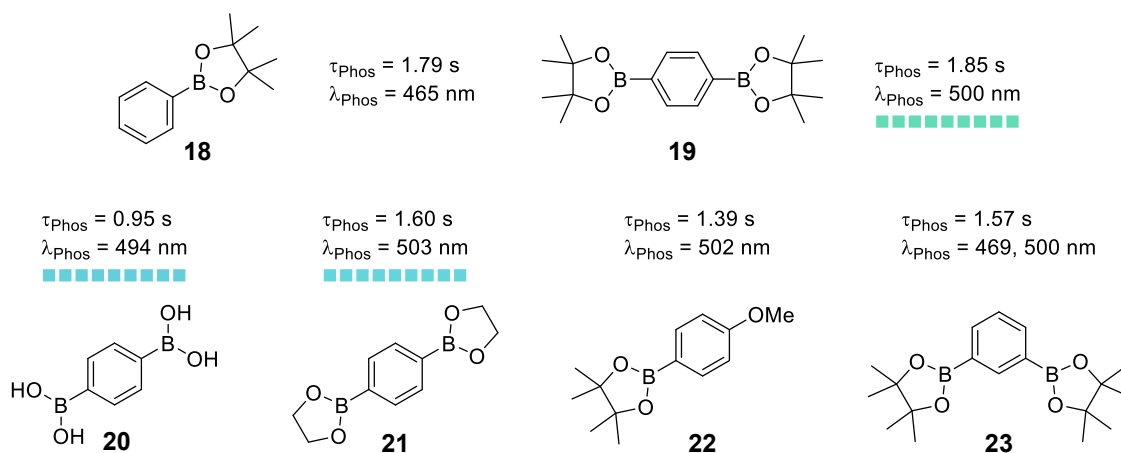


Abbildung 8. Ausgewählte Boronsäuren und Boronate mit RTP-Eigenschaften als kristalline Feststoffe.^[61,62] Die Kästchen geben die Farbe der Phosphoreszenz an. Die Farbe der Phosphoreszenz ist nicht für alle Verbindungen in der Literatur gezeigt worden. Reine Phosphoreszenz-Quantenausbeuten waren nicht angegeben.

YUASA *et al.* postulierten für die RTP einen Mechanismus unter Einbeziehung von *charge-transfer* Komplexen, durch welche das ISC in den T_1 -Zustand ermöglicht werden sollte. Sie unterstützen ihren Vorschlag mit der Argumentation, dass mit steigendem sterischen Anspruch der Reste die Phosphoreszenz-Intensität abnahm. So konnten sie für den *bis*-Pinakolester **19** keine Phosphoreszenz messen.^[61] FUKUSHIMA *et al.* hingegen konnten für **19** sowohl ein RTP-Spektrum messen als auch die Lebensdauer der Phosphoreszenz bestimmen. Sie postulierten einen anderen Mechanismus für die Phosphoreszenz: Auf Basis von DFT-Rechnungen erklärten sie die beobachtete RTP mit einer Änderung der Konformation des Benzolrings im T_1 -Zustand. Dieser sollte im T_1 -Zustand nur bei tiefen Temperaturen planar vorliegen, während bei höheren Temperaturen die Umwandlung in eine energetisch günstigere Konformation möglich sei, bei welcher der *ipso*-Kohlenstoff des Bor-Substituenten und der Substituent beide aus der Ebene herausragen. In einer Glas-Matrix bei 77 K konnte nur das Phosphoreszenz-Spektrum der planaren Geometrie gemessen werden, welches stark hypsochrom verschoben war. Rechnungen zeigten, dass die T_1 -Energie in der nicht-planaren Geometrie der im RTP-Spektrum gefundenen Energie gut entsprach.^[62]

Äußerst effiziente *host-guest* Systeme mit dem amorphen *host* β -Estradiol (**29**) wurden von HIRATA *et al.* im Jahr 2013 beschrieben. Die Gruppe leitete aus theoretischen Prinzipien verschiedene Regeln zur strukturellen Optimierung der *guests* ab und synthetisierte so eine Reihe an Verbindungen, deren Phosphoreszenz das gesamte Farbspektrum abdeckte und die RTP-Lebensdauern von bis zu 4 s und RTP-Quantenausbeuten von bis zu 13 % besaßen (Abbildung 9). Die Hauptprinzipien, nach denen die *guests* optimiert wurden, waren die Perdeuterierung und die Substitution mit Aminengruppen als Elektronendonoren-Gruppen.^[63,64]

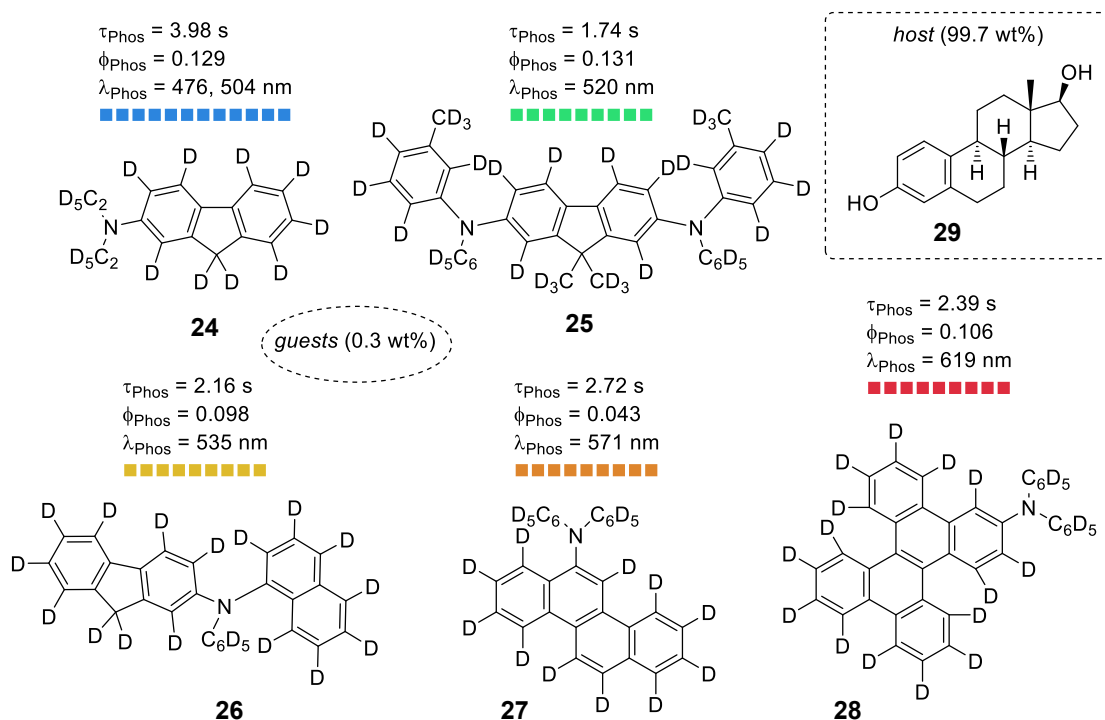


Abbildung 9. Ausgewählte *guests* mit RTP-Eigenschaften im *host-guest* System mit β -Estradiol (**29**) nach HIRATA *et al.*^[63,64] Die Kästchen geben die ungefähre Farbe der Phosphoreszenz an.

Die gleiche Gruppe erzeugte mit demselben *host* auch ein rein organisches *host-guest* System mit einer der längsten bekannten RTP-Lebensdauern. Sie nutzen 0.3 wt% Coronen- d_{12} (**32**) als *guest* und erzielten so eine RTP-Lebensdauer von 17 s (Abbildung 10).^[65]

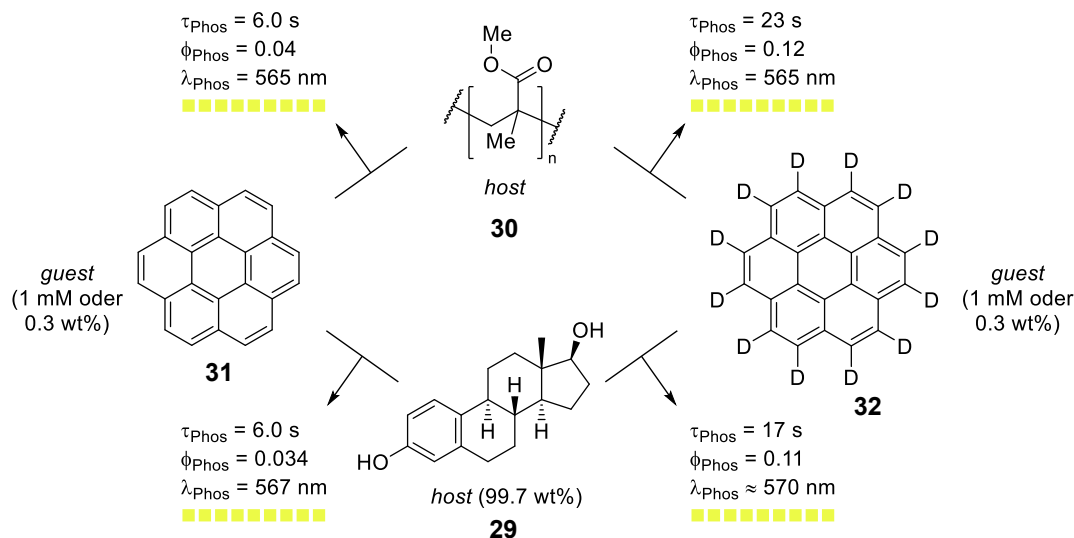


Abbildung 10. *Host-guest* RTP Systeme mit Coronen (**31**) und Coronen- d_{12} (**32**) als *guests*. Die Kästchen geben die ungefähre Farbe der Phosphoreszenz an; diese wurde aus den Spektren eigener, vergleichbarer Systeme abgeschätzt.

Bereits 1967 konnten Kropp und Dawson mit der gleichen Verbindung in PMMA (**30**) eine RTP-Lebensdauer von 23 s erzielt werden, die bis heute eine der längsten Lebensdauern rein organischer RTP-Systeme darstellt.^[66] Das undeuterierte Coronen (**31**) zeigte in PMMA (**30**) und β -Estradiol (**29**) ebenfalls eine lange Lebensdauer von 6.0 s.^[66,67] Coronen (**31**) zeigt als *guest* mit vielen *hosts* RTP, dazu gehören unter anderem substituierte Benzophenone, Benzoesäureester und Benzoesäure selbst.^[68]

Besonders lange RTP-Lebenszeiten ließen sich ebenfalls mit einem äußerst simplen *host* erzielen, der jedoch streng genommen nicht zur rein-organischen RTP zählen kann: Borsäure. Mit der Verbindung konnten LIN *et al.* 2022 mit aromatischen Carbon- und Boronsäuren als *guests* RTP-Lebenszeiten von bis zu 8.7 s und RTP-Quantenausbeuten von bis zu 99 % erzielen (Abbildung 11). Die Farben der RTP bewegten sich dabei zwischen Blau und Grün.^[69] Zwei andere Gruppen berichteten fast zeitgleich mit anderen *guests* über Borsäure als *host* für die RTP.^[70,71] Inzwischen wurde auch ein *guest* für rote RTP gefunden.^[72]

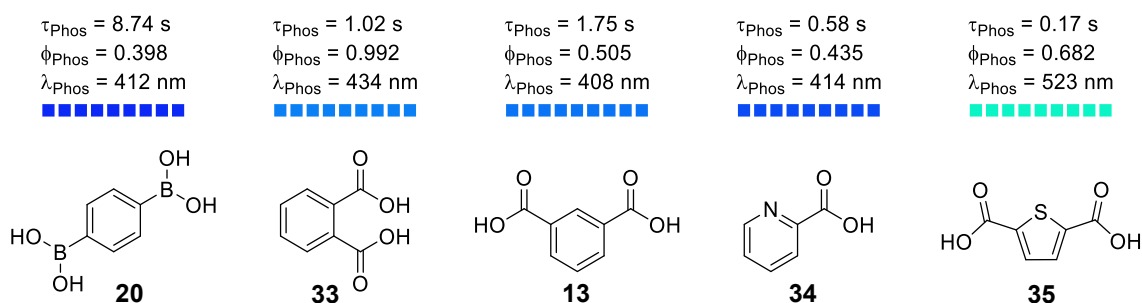
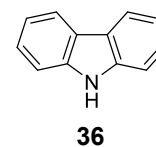


Abbildung 11. Ausgewählte, RTP-aktive aromatische Carbon- und Boronsäuren als *guests* (1 wt%) in $B(OH)_3$ nach LIN *et al.*^[69] Die Kästchen geben die ungefähre Farbe der Phosphoreszenz an.

1.2.3 Carbazol-Derivate mit RTP-Eigenschaften und das Problem der phosphoreszierenden Verunreinigungen

Bereits 1978 veröffentlichten BILEN und HARRISON einen Artikel über die Raumtemperatur-Phosphoreszenz von kristallinem Carbazol (**36**, Abbildung 12) in der Fachzeitschrift *Nature*.^[73] Durch Substitution von Carbazol (**36**) an Derivate des 1,3,5-Triazins und Phenylphosphans konnten HUANG *et al.* im Jahr 2015 verschiedene Verbindungen mit RTP Eigenschaften synthetisieren (Abbildung 13).^[74] An den Verbindungen war neben den teils langen Phosphoreszenz-Lebensdauern besonders, dass sie auch als amorphe Pulver und unter Luft eine unveränderte Phosphoreszenz zeigten, bzw. Luftsauerstoff insgesamt keine Auswirkungen auf die Phosphoreszenz-Eigenschaften zeigte. Darüber hinaus konnte die RTP auch durch Aggregation in Lösungen hervorgerufen werden.^[74]



36
Abbildung 12.
Carbazol (**36**).

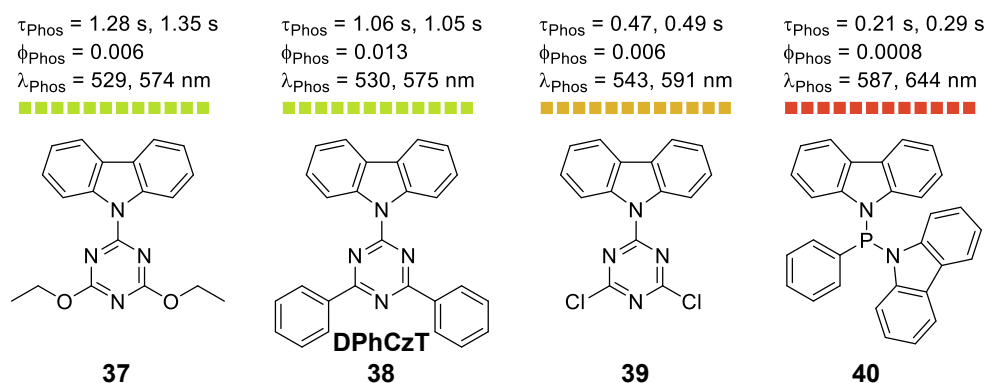


Abbildung 13. Von HUANG *et al.* beschriebene Carbazolderivate mit RTP Eigenschaften.^[74] Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Eigenschaften im Feststoff. Die Farbe der Kästchen entspricht der Farbe der Phosphoreszenz.

Die Veröffentlichung kann rückblickend als eine Art „Initialzündung“ für die stetig wachsende Forschung an rein organischen RTP Materialien betrachtet werden (Abbildung 14). Sie wurde laut *Google Scholar* innerhalb von neun Jahren ca. 1400 Mal zitiert (Stand: 18.04.24).

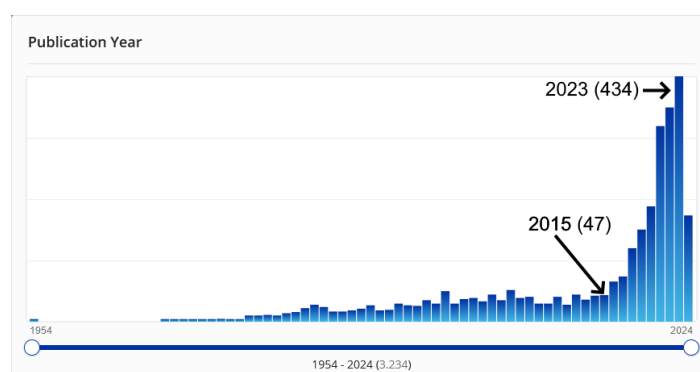


Abbildung 14. Entwicklung der organischen RTP anhand von jährlichen Veröffentlichungen: CAS SciFinder®-Suche nach Publikationen mit den kombinierten Begriffen „organic“ und „room-temperature phosphorescence“ (Stand: 18.04.24).

Mit dem sich entwickelnden Trend der rein-organischen RTP erschienen darauf hin auch immer mehr Publikationen zu Carbazol-basierten Verbindungen mit RTP Eigenschaften (Abbildung 15). HUANG *et al.* konnten für die bromierte Verbindung **41** eine hohe RTP-Quantenausbeute von 38 %

durch den *heavy-atom effect* erzielen, wobei eine intramolekulare Br-N Wechselwirkung zu besonders effektivem ISC führte.^[75] Das Isophthalsäurederivat **42** zeigte auch als amorpher Feststoff lange RTP. Die Verbindung konnte von YUAN *et al.* in Nanopartikel eingebaut werden und diese wiederum zur biologischen Bildgebung genutzt werden.^[76] Die beiden Enantiomere des [2.2]Paracyclophan-Derivats **43** emittierten jeweils eine zirkular polarisierte Fluoreszenz in Toluol, während die Verbindung als Kristall RTP-aktiv war.^[77] Das Pyrimidinderivat **44** zeigte nach Heizen auf 210 °C weißes Licht im *steady state* durch die ausgewogene Emission von blauer Fluoreszenz und gelber Phosphoreszenz. Durch Bedampfen der Kristalle mit Chloroform konnte die Phosphoreszenz durch eine Änderung der Kristallstruktur selektiv „ausgeschaltet“ werden. Der Effekt war durch erneutes Heizen reversibel.^[78]

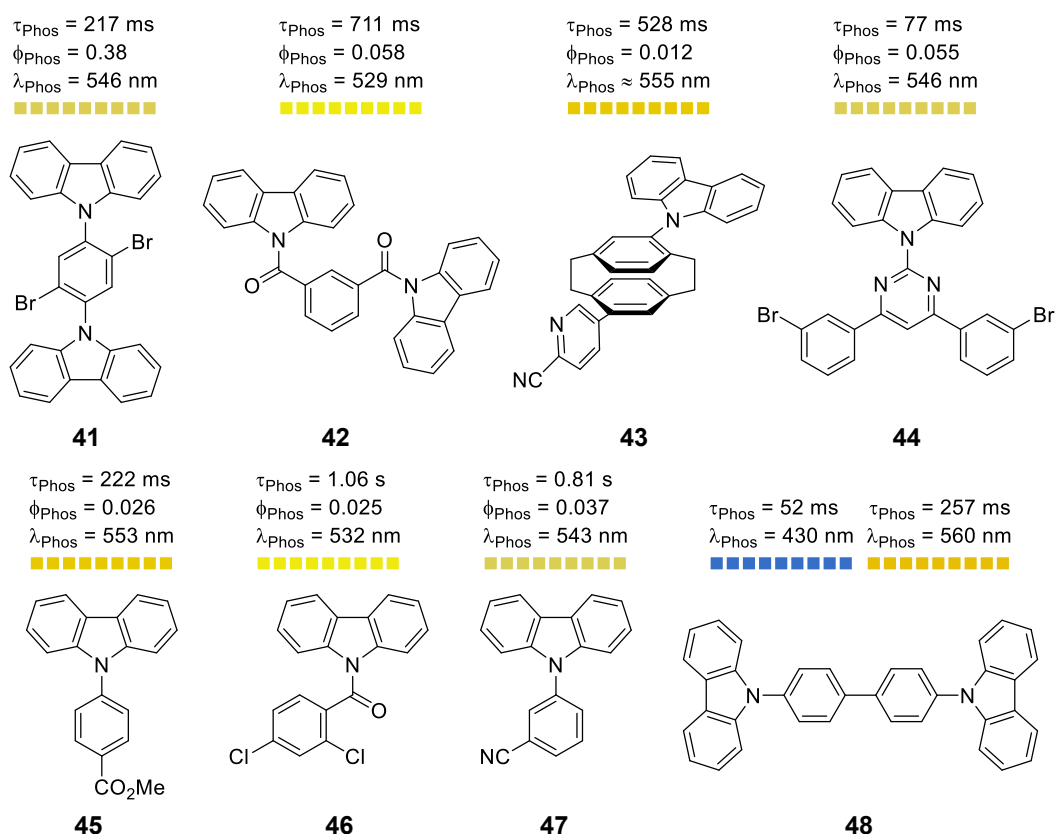


Abbildung 15. Verschiedene, phosphoreszierende Carbazolderivate, publiziert in den Jahren 2018 - 2020. Alle Daten für kristalline Verbindungen. Die Farbe der Kästchen entspricht ungefähr der Farbe der Phosphoreszenz.

Für die Verbindungen **45**, **46** und **47** kann zusammenfassend gesagt werden, dass mehrere Regioisomere der Ester-, Chlor- und Cyano-Substituenten auf ihre RTP Eigenschaften hin untersucht wurden und die abgebildeten Verbindungen zu den besten getesteten gehörten. **45** zeigte auch als amorphes Pulver RTP.^[79] Für **46** waren die Carbazol-Carbazol Wechselwirkungen im Kristall am stärksten von denen der getesteten Cl-Regioisomere, und es wurde ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Wechselwirkungen und der Phosphoreszenz-Lebensdauer geschlussfolgert.^[80] Für **47** wurden zwei verschiedene polymorphe Kristallstrukturen gefunden, von denen nur eine RTP-Eigenschaften besaß. Es wurde zudem ein Zusammenhang zwischen Energieunterschieden im *stacking* der Regioisomere im Kristall und der RTP-Quantenausbeute und -Lebensdauer postuliert.^[81] Das Biphenyl-Derivat **48** emittierte eine duale

Phosphoreszenz mit blauer und eine gelb-orangener Farbe. Aufgrund unterschiedlicher RTP-Lebensdauern der beiden Emissionen änderte sich während des Abklingens der RTP die Farbe von blau zu gelb-orange.^[82]

Die gelbliche bis orangefarbige Phosphoreszenz, welche alle Derivate aufwiesen, beruhte jedoch in allen Fällen auf Verunreinigungen, wodurch das Entstehen der RTP jeweils falsch postuliert wurde. Interessanterweise hätte dies einigen Gruppen selbst auffallen können: So wurde für das Isophthalsäurederivat **42** von den Autoren selbst eine T_1 -Energie von ca. 3.0 eV (413 nm) in der Gasphase errechnet,^[76] welche in deutlicher Diskrepanz zur beobachteten Wellenlänge von 529 nm (2.34 eV) stand. Es wurde eine mechanochrome Phosphoreszenz als Mechanismus postuliert, jedoch in keiner Weise auf die Diskrepanz zwischen den errechneten und erwarteten Triplet-Energien bzw. Emissions-Wellenlängen eingegangen.⁴ Die Verunreinigung wurde kurz darauf gefunden: Gegen Ende des Jahres 2020 erregte eine Publikation im Fachjournal *Nature Materials* von LIU *et al.* großes Aufsehen, da eindeutig gezeigt werden konnte, dass die Phosphoreszenz praktisch aller Carbazol (**36**)-abgeleiteten RTP Materialien auf eine Substitution von Carbazol (**36**) durch das Benzoindol **49** zurückzuführen war, welches in kommerziellen Carbazol (**36**) als Spurenverunreinigung vorhanden ist (Abbildung 16). Das Benzoindol **49** ist aufgrund der Gewinnung von Carbazol (**36**) aus Steinkohleteer als begleitende Verunreinigung darin enthalten (je nach Quelle bis zu 0.5 mol%). In vielen Reaktionen, vor allem nukleophilen Substitutionen, von Carbazol (**36**) reagiert die Verbindung analog und bildet so RTP-aktive Spurenverunreinigungen. Wurde Carbazol (**36**) im Labor unter Bedingungen hergestellt, unter denen sich die Verunreinigung nicht bilden konnte, zeigten Derivate wie **DPhCzT** (**38**) keine Phosphoreszenz. Wurde **DPhCzT** (**38**) jedoch mit dem Triazinderivat **50** als *guest* versetzt, zeigte sich wieder die bekannte Phosphoreszenz.^[83]

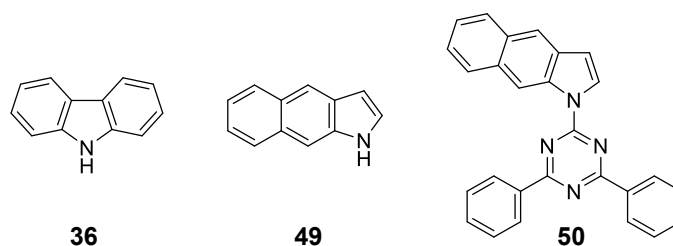


Abbildung 16. Carbazol (**36**) mit Benzoindol-Verunreinigung **49** und dem *guest* **50**.

Die Problematik der phosphoreszierenden Verunreinigungen wird besonders an einem *host-guest* System nach ZHANG *et al.* verdeutlicht (Abbildung 17): Der *guest* (**52**), den sie verwendeten, löste noch in einer Verdünnung von 0.000001 wt% (10 ppb) messbare, rote RTP im *host* (**51**) aus.^[84]

⁴ Diese Diskrepanz ist meiner persönlichen Meinung nach ein gutes Beispiel für ein häufiges Problem vieler RTP-Veröffentlichungen seit 2015: Trotz Diskrepanzen zwischen Experiment und Vorhersage (zum Beispiel T_1 -Energie) werden häufig neuartige Mechanismen zur RTP postuliert, ohne, dass *eindeutige* experimentelle Belege dafür vorliegen würden. Stattdessen werden gut erforschte Mechanismen (wie zum Beispiel: Phosphoreszierende Verunreinigungen) als Erklärung ignoriert, oder durch *uneindeutige* experimentelle Belege als widerlegt angenommen (zum Beispiel: Der Versuch, Verunreinigungen zu entfernen, führt zum Ausschluss von Verunreinigungen als Hypothese zur Ursache der RTP). Siehe zu diesem Thema auch die zitierte Veröffentlichung von MARDER *et al.* am Ende dieses Unterkapitels.

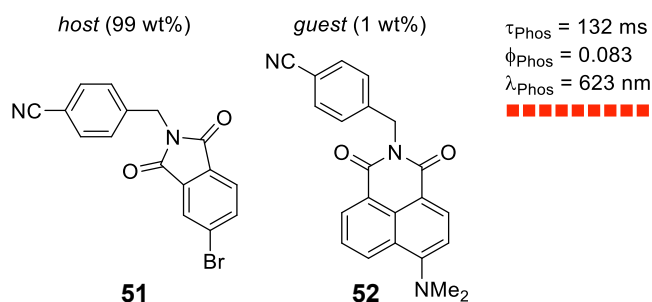


Abbildung 17. *Host-guest* System mit roter RTP nach ZHANG *et al.*^[84] Die RTP-Quantenausbeute wurde in der Veröffentlichung nur für 1 wt% des *guests* bestimmt. Die Farbe der Kästchen entspricht der Farbe der Phosphoreszenz.

In der aktuellen Literatur existieren einige Fälle, in denen *host-guest* Systeme identifiziert wurden, welche zuvor als phosphoreszierende Einzelverbindungen fehlinterpretiert wurden. Für Triphenylamin (**53**) wurde eine gelbe Phosphoreszenz bei tiefen Temperaturen nachgewiesen.^[85] Es wurde erkannt, dass die Phosphoreszenz in Wirklichkeit auf einer Spurenverunreinigung basierte,^[86] woraufhin diese kurze Zeit später als die zwei Naphthalin-Derivate **54** und **55** identifiziert wurde (Abbildung 18). Die Verbindungen treten gemeinsam zu ca. 0.8 mol% in kommerziellem Triphenylamin (**53**) auf.^[87]

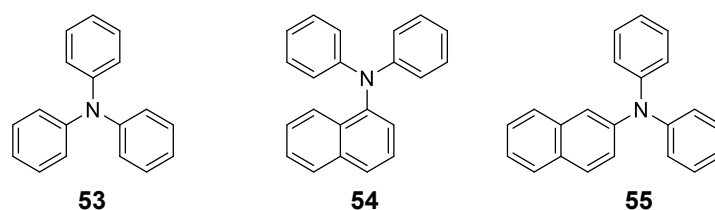


Abbildung 18. Triphenylamin (**53**) und phosphoreszierende Spurenverunreinigungen **54** und **55**.

Strukturell sehr verwandt zu diesen Verbindungen berichteten LIANG *et al.* 2019 über die Phosphoreszenz der Triarylamin-Boronates **56**, welches gelbe Phosphoreszenz zeigte.^[88] 2024 hingegen berichteten HUDSON *et al.*, dass die Phosphoreszenz durch die Verunreinigung **57** ausgelöst wurde, deren Bildung leicht als erwartbares Nebenprodukt der Synthese von **56** erklärt werden konnte (Abbildung 19).^[89]

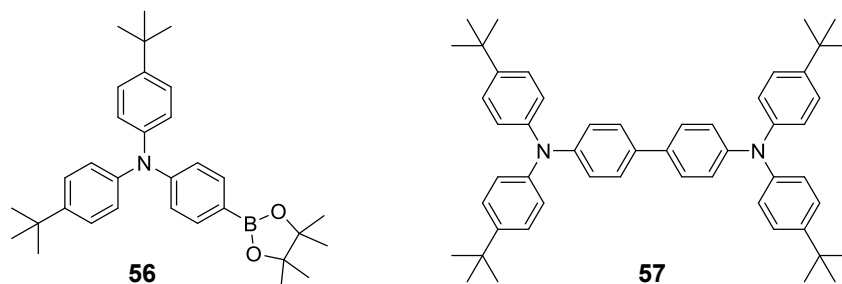


Abbildung 19. Triarylamin-Boronat **56** und phosphoreszierende Verunreinigung **57**.

Ein weiteres Beispiel, welches zwar nicht zur rein-organischen RTP zählen kann, jedoch genau in die Aktualität des Themas passt, ist die mögliche RTP von Borsäure ($\text{B}(\text{OH})_3$). WU *et al.* berichteten, dass reine, kristalline Borsäure je nach Anregungswellenlänge (250 - 365 nm) blaue bis blaugrüne RTP mit einer Lebensdauer von ca. 0.3 s zeigte.^[90] Sie erklärten die unerwartete Phosphoreszenz der Verbindung durch die Delokalisierung und Konjugation freier Elektronenpaare von Sauerstoffatomen im Raum infolge von Aggregation, welche wiederum Triplett-Zustände erzeugen

würden, deren Energien der gefundenen Phosphoreszenz entspräche. Diese Argumentation entspricht weitgehend der Theorie der *clustering-triggered emission* (CTE), mit welcher die Lumineszenz von meist aliphatischen Verbindungen wie beispielsweise Zuckern, nicht-aromatischen Aminosäuren, oder aliphatischen Aminen erklärt werden soll.^[91] MARDER *et al.* entgegneten hingegen, dass für die Phosphoreszenz eine Verunreinigung verantwortlich sein müsse, da reine Borsäure keine UV-Absorption über 175 nm besäße, was entsprechende UV-Absorptionsmessungen und quantenchemische Rechnungen beweisen würden. Weiterhin mahnten sie an, dass die überwiegende Mehrzahl der Fälle von CTE auch durch Kontaminationen mit Spuren lumineszierender Verbindungen erklärbar sein könnten.^[92] WU *et al.* zeigten sich uneinsichtig und beharrten auf ihrer Theorie, die sie in *Aggregate* verteidigten. Eines der zentralen Argumente von MARDER *et al.*, die ‚unmögliche‘ Absorption reiner Borsäure bei >175 nm, wurde in ihrer Entgegnung jedoch vollständig ignoriert.^[93]

Insgesamt verdeutlichen die hier gezeigten Beispiele die Schwierigkeit sowohl des Erkennens als auch des Nachweises und der Identifikation von phosphoreszierenden Spurenverunreinigungen – eine Problematik, die mit steigender Zunahme der Publikationen zum Thema der (rein-organischen) RTP in Zukunft weiter an Bedeutung gewinnen dürfte.

1.3 Gele

1.3.1 Allgemeines

Gele finden sich im Alltag in den verschiedensten Formen – beispielsweise als Götterspeise, in Babywindeln, als Kontaktlinsen, oder als Haargel. Bei den meisten Gelen handelt es sich um Dispersionen einer Flüssigkeit (disperse Phase) in einem Feststoff (Dispersionsmedium), der aus einem dreidimensionalen Netzwerk besteht. Diese Gele werden auch als Lyogele bezeichnet. Je nach Art der Flüssigkeit, mit welcher die Gelierung erfolgt, werden Lyogele in Hydrogele und Organogele unterteilt. Bei Hydrogelen stellt Wasser die disperse Phase dar, bei Organogelen alle nicht-wässrigen dispersen Phasen. Getrocknete Lyogele werden als Xerogele bezeichnet.^[94] Neben diesen existieren auch die weniger bedeutsamen Aerogele, bei denen Luft, bzw. Gas, die disperse Phase darstellt. Hydro- und Organogele besitzen die Fähigkeit, große Mengen an Flüssigkeit zu binden, typischerweise etwa das zehnfache bis hundertfache ihres eigenen Gewichtes.^[95] Hydrogele, zu denen alle oben genannten Beispiele für Gele zählen, stellen dabei mit Abstand die wichtigste Gruppe der Gele dar. Vor allem in der Medizin besitzen sie aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu natürlichem Gewebe wichtige Anwendungen, beispielsweise in der Wundheilung oder dem Transport von Wirkstoffen, aber auch als Matrix für Zellkulturen.^[96–99] Ein bekanntes Beispiel für ein Organogel ist dagegen der Kampfstoff Napalm, bei dem Benzin die disperse Phase darstellt.^[94]

Gele werden ihrer Struktur nach im Allgemeinen in zwei Arten eingeteilt: chemische (polymere) und physikalische (supramolekulare) Gele. Chemische Gele, die in der Regel aus unlöslichen, quervernetzten Polymeren bestehen, quellen unter Aufnahme von Flüssigkeit auf. Ihre Gelstruktur wird von (quervernetzten) hydrophilen Polymerketten dominiert, die teilweise Cluster bilden.^[97] Bei

physikalischen (supramolekularen) Hydrogelen hingegen bestimmen intermolekulare Wechselwirkungen der einzelnen Gelator-Moleküle die Gelstruktur, wie etwa ionische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π Wechselwirkungen. Die Gelierung erfolgt bei ihnen durch Selbstassemblierung der Gelator-Moleküle zu supramolekularen Netzwerken, in denen die disperse Phase zurückgehalten wird.^[100] Daraus resultiert, dass die Gelierung von supramolekularen Gelen durch Aufhebung dieser Wechselwirkungen in der Regel reversibel ist (in vielen Fällen durch Erhitzen des Gels). Für chemische Gele ist sie aufgrund der kovalenten Verknüpfung des Netzwerks nicht reversibel, sie weisen daher häufig eine sehr hohe Stabilität auf.

Die physikalischen Hydro- und Organogele können weiter in zwei verschiedene Gruppen unterschieden werden: Solche, bei denen eine Selbstassemblierung von polymeren Gelatoren stattfindet, oder solche, bei denen die Gelatoren kleine Moleküle sind. Zwei klassische Beispiele für polymere, physikalische Hydrogelatoren sind Alginat (= Salze der Alginsäure (**59**)) und Gelatine. Alginsäure (**59**) ist ein natürlich vorkommendes Polysaccharid (Abbildung 20), welches in Braunalgen (*Phaeophyceae*) den Hauptbestandteil der Zellmatrix darstellt und einen Anteil an 10 – 45 % der Trockenmasse der Algen ausmacht.^[101] Durch Zugabe bivalenter Kationen zu Lösungen des Polysaccharids (vor allem Ca^{2+}), formt es sehr schonend Hydrogele, indem die Ionen als *crosslinker* zwischen den Polysaccharid-Molekülen agieren. Aufgrund der äußerst guten biologischen Verträglichkeit findet es eine Vielzahl an Anwendungen in der Medizin.^[102]

Gelatine entsteht als heterogenes Hydrolyseprodukt aus Kollagen, welches einen wesentlichen Bestandteil des Bindegewebes von Wirbeltieren und Wirbellosen darstellt. Beide Verbindungen sind Polypeptide, die reich an den Aminosäuren Glycin, Prolin und Hydroxyprolin sind.^[103,104] In Kollagen macht die sich wiederholende Sequenz Gly-Pro-Hyp (**58**) etwa 10 % der Gesamtsequenz des Polypeptids aus, alle drei Aminosäuren zusammen bilden etwa die Hälfte aller Aminosäuren des Polypeptids (Abbildung 20). Die sich wiederholende Sequenz Gly-X-Y (mit hohen Anteilen an X,Y = Pro, Hyp), führt dabei zur Ausbildung einer Helix-Struktur des Kollagens. Jedes Kollagen-Molekül besitzt drei dieser Helices, die sich zu einem einzelnen, trimeren Strang umschlingen.^[104] Gelatine löst sich bei $> 40\text{ °C}$ in Wasser unter Bildung monomerer Stränge und formt ab Konzentrationen von 0.4 – 1.0 wt% beim Abkühlen transparente Hydrogele durch die erneute Selbstassemblierung der Stränge.^[103]

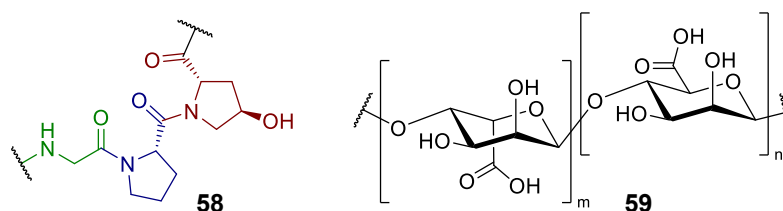


Abbildung 20. (Links) Struktur der Peptid-Sequenz Gly-Pro-Hyp (**58**); (rechts) Aufbau der Alginsäure (**59**) mit Struktureinheiten: α -L-Guluronsäure (linkes Monomer) und β -D-Mannuronsäure (rechtes Monomer).

1.3.2 *Low molecular weight gelators* – Grundlagen

Nicht-polymere Gelatoren werden im Allgemeinen als *low-molecular weight gelators* (LMWGs) bezeichnet. Gele, die durch LMWGs geformt werden, besitzen in der Regel unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zu polymeren Gelen, beispielsweise eine oft geringere mechanische Stabilität. Dennoch ergeben sich generell ähnliche Anwendungsfelder für LMWGs wie für polymere Gele.^[105] Beispiele für Anwendungsfelder sind der gezielte Wirkstofftransport durch Einkapselung von Wirkstoffen, als molekulare Sensoren, in der Gewebezücht (*tissue engineering*) oder als Materialien mit „intelligenten“ Eigenschaften.^[106–108]

Für LMWGs ist das Zusammenspiel der verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen für den Prozess der Selbstassemblierung, und damit der Ausbildung der supermolekularen Gelstruktur, von entscheidender Rolle. Bereits kleine Änderungen an der chemischen Struktur eines LMWGs können größte Auswirkungen auf die Gelierungseigenschaften besitzen und einen potenten Gelator in einen schlechten, oder einen nicht-Gelator umwandeln.^[109] Darüber hinaus können teilweise selbst durch geringe Unterschiede im Gelierungsprozess (zum Beispiel Zeit, Temperatur) Gele mit unterschiedlichen Materialeigenschaften generiert werden.^[109,110] LMWGs zeichnen sich ebenfalls dadurch aus, dass ihre Gelierung in vielen Fällen durch verschiedenste Stimuli induziert werden kann. Zu diesen können unter anderem thermische oder mechanische Einflüsse, Änderungen des pH-Wertes, die Zugabe von Ionen, die Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen, eine Änderung der Polarität des Lösungsmittels, oder chemische Reaktionen am Gelator selbst, wie etwa reversible Redox-Reaktionen, gehören. Am verbreitetsten ist dabei das einfache Erhitzen und Abkühlen eines Gelators in einem Lösungsmittel.^[109,111]

Der Prozess der Selbstassemblierung, bzw. der Gelierung, ist für alle LMWGs grundsätzlich ähnlich, jedoch im Detail häufig stark unterschiedlich. Die LMWGs aggregieren im ersten Schritt zu Nanostrukturen, deren genaue Form durch die chemische Struktur der LMWGs bestimmt wird (zum Beispiel Mizellen, Helices). Die Nanostrukturen aggregieren, bzw. „wachsen“ weiter zu langen, eindimensionalen Mikrostrukturen (Fasern), welche weiter zu noch komplexeren Strukturen aggregieren (zum Beispiel Bändern oder Strängen aus mehreren Fasern). Durch Verknotung und *crosslinking* dieser Strukturen bildet sich schließlich das dreidimensionale Gelnetzwerk aus.^[95,109] Energetisch betrachtet stellt das Gelnetzwerk gegenüber dem kristallinen Zustand des Gelators einen metastabilen Zustand dar, in dem die Kristallisation kinetisch gehemmt ist. In einigen Fällen kann jedoch auch die Aggregation des Gelators zu Fasern den thermodynamisch günstigeren Zustand gegenüber der Kristallisation darstellen.^[112]

1.3.3 *Low molecular weight gelators* – Strukturelle und funktionelle Vielfalt

LMWGs weisen eine große strukturelle Vielfalt auf und besitzen häufig gezielt eingebaute Funktionalitäten. Strukturell zeichnen sich viele Gelatoren, insbesondere die Mehrzahl der Hydrogelatoren, dadurch aus, dass ihre chemische Struktur amphiphil ist, also hydrophile und lipophile Gruppen in einem Molekül vereint. Auf diese Weise können polare und unpolare

Wechselwirkungen so ausbalanciert werden, dass eine Selbstassemblierung zu Gelen stattfindet und kein Lösen des Gelators im Lösungsmittel, oder dessen Präzipitation.^[95]

Eine der wichtigsten Triebkräfte für die Selbstassemblierung von Gelatoren, die schließlich zur Ausbildung von (Hydro-)gelen führt, stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Strukturell weisen viele Gelatoren daher Amidbindungen auf, weswegen aminosäurebasierte Gelatoren (und daraus abgeleitet, peptidbasierte Gelatoren) eine wichtige Gruppe an Hydro- und Organogelatoren darstellen. Viele weitere Gelatoren leiten sich von anderen Naturstoffen ab, insbesondere von Zuckern und Nukleotiden.^[107] Eine Auswahl an Hydrogelatoren ist in Abbildung 21 dargestellt.

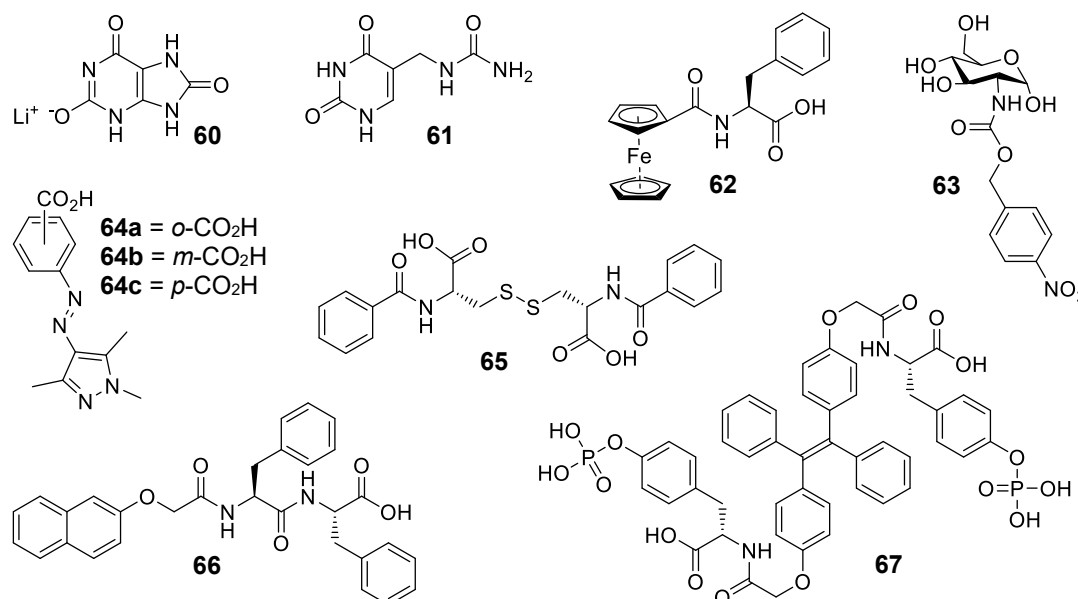


Abbildung 21. Ausgewählte Hydrogelatoren mit Fokus auf Minimalismus und Funktionalität.

Sie zeigt vor allem minimalistische, funktionelle und auf Naturstoffen basierende Hydrogelatoren. Der erste Hydrogelator, der in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben wurde, war Lithiumurat (**60**) im Jahre 1841 durch LIPOWITZ. Als dieser Harnsäure und Lithiumcarbonat in Wasser in einem Verhältnis von 4:1 erhitzte, bemerkte er, dass nach dem Abkühlen Gele entstanden waren. Diese konnten durch Hitze reversibel in Lösung gebracht werden.^[113,114] Strukturell nah verwandt ist der minimalistische, Uracil-abgeleitete Hydrogelator **61**, welcher durch Zugabe von Natriumphosphat-Puffer bei pH 10 geliert.^[115] Die Gelierung des ebenfalls minimalistischen Gelators **62** konnte durch verschiedene Stimuli reversibel gesteuert werden. Zu den Stimuli zählten die Kontrolle des pH-Wertes, das Redoxverhalten der Ferrocen-Einheit, die Temperatur und mechanischer Stress. Der Gelator stellt ein seltenes Beispiel für einen Hydrogelator dar, der auf einer einzigen, wenig-substituierten Aminosäure basiert.^[116] Hydrogele des auf dem Zucker Glucosamin basierenden Hydrogelators **63** konnten ebenfalls über dessen Redoxverhalten kontrolliert werden. Durch Zugabe des Reduktionsmittels $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ wurden die Gele durch Reduktion der Nitrogruppe irreversibel zerstört.^[117] Die Verbindung **64a** konnte keine Hydrogele bilden, während die anderen beiden Verbindungen **64b** und **64c** mit einer Mindestgelatorkonzentration von 1 wt% Hydrogele bilden konnten. Die Azogruppe konnte durch Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) reversibel von der *E*- in die *Z*-Konformation überführt werden, was mit einer signifikanten Schwächung der Gele

einherging, jedoch nicht deren Zerstörung.^[118] Die Verbindungen **65** und **66** sind klassische Beispiele für peptidbasierte Hydrogelatoren. Die Hydrogelierung von **65** wurde bereits im Jahre 1892 beschrieben, als die Verbindung Versuche zur Umkristallisation und dem Fällen der Verbindung aus Wasser durch Gelierung zunichte machte.^[119] Die Verbindung ist ein sogenannter Supergelator, da sie bereits ab ca. 0.13 wt% in Wasser Hydrogele bilden kann.^[120,121] Das Tetraphenylethen-Derivat **67** zeigte blaue Fluoreszenz, die durch Gelierung und Aggregation deutlich intensiver wurde (AIEE). Die Intensität der Fluoreszenz stieg besonders stark, wenn eine alkalische Phosphatase (Enzym) zu Lösungen der Verbindung gegeben wurde, welche eine Hydrolyse der Phosphatreste bewirkte und so eine starke Aggregation des Gelators bewirkte.^[122]

1.3.4 Phosphoreszierende Hydrogele

Die Erforschung von fluoreszierenden Hydrogelen erfährt durch vielseitige Anwendungen, beispielsweise als Fluoreszenz-Sensoren, einige Aufmerksamkeit.^[123–126] Im Gegensatz dazu stellen phosphoreszierende (Hydro-)gele eine Rarität dar und sind schwierig zu realisieren, da es im Hydrogel sehr leicht zum Quenching von Triplett-Zuständen der Luminophore durch Sauerstoff oder Wasser kommt.^[127] So können Hydrogele teils nicht-RTP aktiv sein, die getrockneten Xerogele jedoch schon.^[128] Zu Beginn der Arbeiten an dieser Dissertation existierten nur einzelne Beispiele für phosphoreszierende Hydrogele. TIAN *et al.* konnten 2014 ein Hydrogel mit RTP-Eigenschaften aus zwei Komponenten erzeugen. Hierfür nutzten sie ein Bromnaphthyl-substituiertes Polymer auf der einen Seite und ein β -Cyclodextrin-substituiertes Polymer auf der anderen Seite. Durch Mischen der beiden Polymere in Wasser kam es zur Einkapselung der Bromnaphthyl-Reste durch die β -Cyclodextrine, wodurch die Hydrogelierung ausgelöst wurde. Gleichzeitig wurde durch den Einschluss der Bromnaphthyl-Reste deren Phosphoreszenz ermöglicht, da sie durch die β -Cyclodextrine vor Wasser und Sauerstoff geschützt wurden.^[129] Ein weiteres Beispiel für ein phosphoreszierendes (gemischtes) Hydrogel stammt von YANG *et al.* aus dem Jahr 2015. Die Autoren stellten ein DMF:H₂O (1:4) Hydrogel aus den Verbindungen 3-Bromquinolin (**68**) und 1,3:2,4-Bis(O-benzyliden)-D-sorbitol her (**69**) (Abbildung 22).^[130]

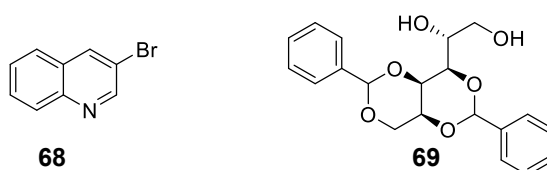


Abbildung 22. 3-Bromquinolin (**68**) und 1,3:2,4-Bis(O-benzyliden)-D-sorbitol (**69**), die nach YANG *et al.* gemeinsam ein phosphoreszierendes DMF/H₂O-gel bilden.^[130]

Das Gel kann als *host-guest* Hydrogel aufgefasst, werden, bei dem **68** den phosphoreszierenden *guest* darstellt und **69** den *host*. Die Phosphoreszenz des Gels war unempfindlich gegenüber Sauerstoff und es war kein Entgasen vor der Gelierung erforderlich, da **68** effektiv in die Gel-Matrix eingebettet wurde.^[130] Neuere Arbeiten zu phosphoreszierenden Hydrogelen umfassen den Einsatz von Polymeren als Gelatoren,^[131–135] oder die Einkapselung einer phosphoreszierenden Spezies und anschließendem Einbringen der „Kapsel“ in ein Hydrogel.^[136,137]

Da diese Arbeit das Ziel hatte, einen phosphoreszierenden LMWG zu synthetisieren, stellte sich vor allem die Frage nach der Realisierung einer Hydrogelierung. Die Antwort war, einen Gelator auf Basis eines 2,5-Diketopiperazins (DKPs) zu synthetisieren. Warum gerade diese Verbindungsklasse eine geeignete Grundstruktur für einen phosphoreszierenden LMWG bilden sollte und welche Vorteile sich hierdurch ergeben sollten, wird im nächsten Kapitel intensiver diskutiert.

1.4 Diketopiperazine

1.4.1 Diketopiperazine – Allgemeines

Die Stoffklasse der Diketopiperazine (DKPs) umfasst die kleinsten, zyklischen Peptide. Ihr einfachster Vertreter ist das 2,5-Diketopiperazin (**70**), welches ein zyklisches Kondensat der Aminosäure Glycin darstellt und erstmalig 1888 von CURTIUS und GOEBEL synthetisiert wurde.^[138] Strukturell gesehen stellen die 2,5-Diketopiperazine eine interessante Stoffklasse dar, da es sich beim Grundgerüst um einen rigiden Heterozyklus handelt, aus dem durch Substitution in der 3 und 6 Position komplexe, nicht-planare Verbindungen aufgebaut werden können. Zusätzlich bilden die Amide starke Wasserstoffbrücken aus. All diese Eigenschaften machen die DKP-Grundstruktur vor allem für die Pharmaforschung interessant.^[139]

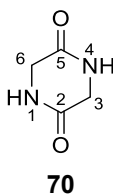


Abbildung 23. 2,5-Diketopiperazin (**70**) als einfachster Vertreter der Diketopiperazine.

Diketopiperazine wurden als Naturstoffe in Bakterien, Pilzen, Pflanzen und Säugetieren nachgewiesen.^[139] Sie können vielfältige biologische Aktivitäten aufweisen, unter anderem antibakterielle, antimykotische, oder antivirale.^[140] Teilweise zeigen bereits einfachste, von proteinogenen Aminosäuren abgeleitete DKPs eine biologische Aktivität.^[141,142] Ihre strukturelle Vielfalt ist enorm hoch (Abbildung 24), wobei DKPs aus Bakterien und Pilzen häufig von der Aminosäure Tryptophan abgeleitet sind. DKPs aus Pilzen besitzen zudem häufig Sulfidbrücken (di-, tri- und tetra-Sulfide) zwischen der 3 und 6 Position des DKP-Rings, welche mit einer hohen Zytotoxizität der Verbindungen einhergehen. Ein weiteres, häufiges Strukturmerkmal sind Dimere, oder Dimer-artige Strukturen.^[143–145] Aufgrund ihrer strukturellen Komplexität, die oft durch viele Stereozentren und Ringsysteme gekennzeichnet ist, stellen DKPs häufig anspruchsvolle Probleme in der Totalsynthese dar (siehe zum Beispiel die Totalsynthese von **73**,^[146] **75**,^[147,148] **76**,^[149] oder **77**^[150]).

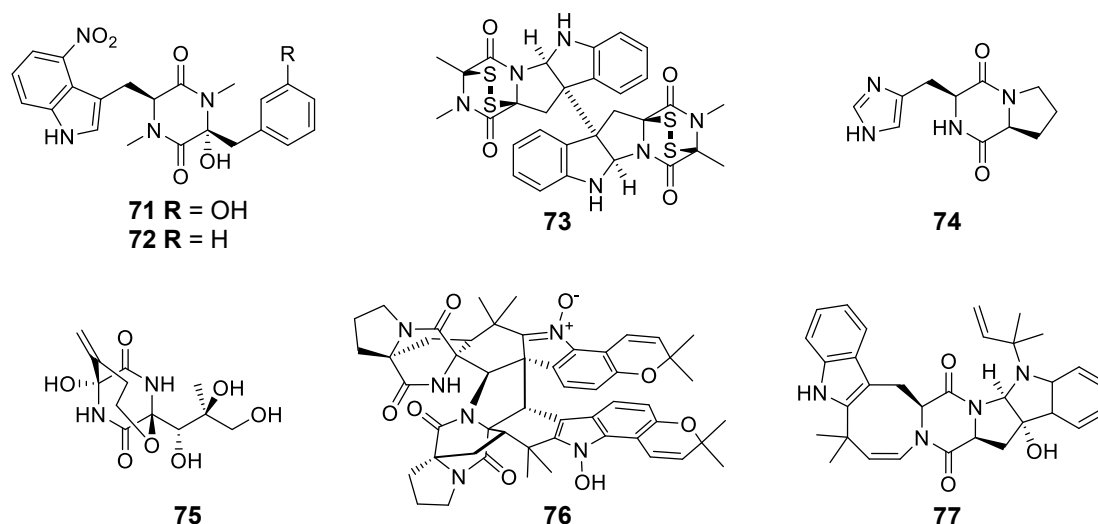
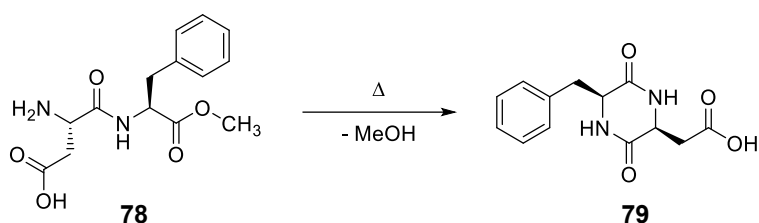


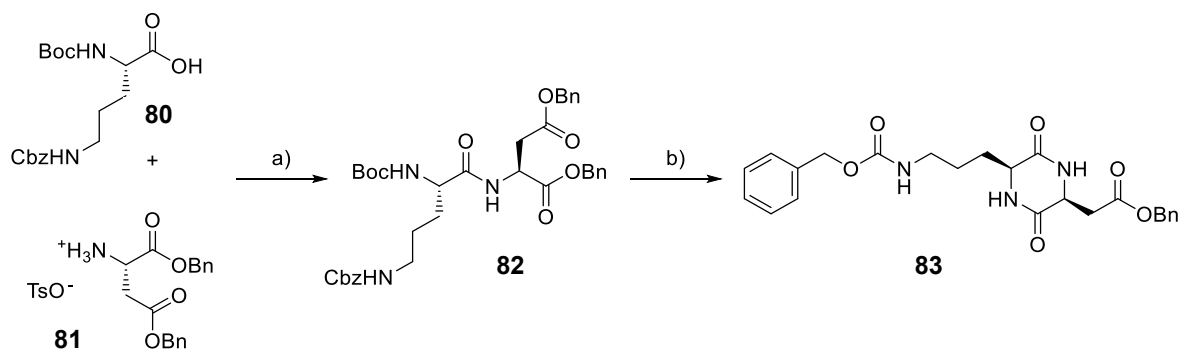
Abbildung 24. Ausgewählte Beispiele für natürlich vorkommende 2,5-Diketopiperazine. Thaxtomin A (**71**) und B (**72**),^[151] (+)-11,11'-Dideoxyverticillin A (**73**),^[152] *cyclo*-(L-His-L-Pro) (**74**),^[153] Bicyclomycin (**75**),^[154,155] Stephacidin B (**76**)^[156] und Okaramine N (**77**)^[157].

Ganz im Gegensatz dazu ist die Synthese von DKPs, welche nur in der 3 und/oder 6 Position einfach substituiert sind, eher unkompliziert. Am häufigsten werden DKPs über die Zyklisierung von Dipeptiden dargestellt. Ein simples Beispiel hierfür ist die (eher ungewollte) Zyklisierung des Süßstoffes Aspartam (**78**), welche schnell bei hohen Temperaturen oder bei hohen pH-Werten, und langsam bei Raumtemperatur in Lösung unter spontaner Methanolabspaltung abläuft. Sie führt zur Geschmacksumkehr der Verbindungen von süß nach bitter (Schema 3).^[158]



Schema 3. Bildung des Phe-Asp DKPs (**79**) aus dem Süßstoff Aspartam (**78**).

Im Labor wird diese Zyklisierung häufig durch Kochen von Dipeptid-Estern in Essigsäure/Butanol-Gemischen (2-, *iso*- oder *n*-Butanol) mit schwacher Base durchgeführt, wobei das Produkt in der Regel rein und in mäßigen bis hohen Ausbeuten aus der Reaktion ausfällt.^[159] Eine einfache Synthesestrategie zum Aufbau von DKPs, die sich daraus ableitet, stellt die Kupplung einer Boc-geschützten Aminosäure mit einem Aminosäure-Ester zum geschützten Dipeptid dar, gefolgt von der Boc-Entschützung und anschließender Zyklisierung zum DKP (Schema 4).^[160,161] Weitere, gängige Methoden zur DKP-Synthese stellen die basenkatalysierte Zyklisierung, die Festphasensynthese mit der Zyklisierung als Spaltungsreaktion von der Festphase, sowie die Ugi-Reaktion dar.^[139]



Schema 4. Beispiel für eine einfache DKP-Synthese aus geschützten Aminosäuren.^[160]
 Reagenzien und Bedingungen: (a) **80** (1.0 Äq.), **81** (1.12 Äq.), NMM (1.12 Äq.), DCC (1.12 Äq.), CH₃CN, 0 °C - RT, 18 h, 88 %. (b) 1) AcOH:TFA 2:3 (v/v), RT, 2 h; 2) NMM (1.0 Äq.), AcOH (0.1 M), *s*-BuOH, reflux, 9 h, 67 %.

1.4.2 Diketopiperazine als Gelatoren

Eine herausragende Eigenschaft der DKPs ist ihre Fähigkeit zur Selbstassemblierung aufgrund der Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen und der Rigidität des DKP-Rings, was dieses Strukturmotiv interessant für die Materialforschung macht.^[162,163] Die starke Selbstassemblierung führt dazu, dass sich viele DKPs als potente Organo- und Hydrogelatoren erwiesen haben (Abbildung 25), wobei sich die meisten von den Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure ableiten.^[164] Bereits minimalistische, von natürlichen Aminosäuren abgeleitete DKPs, zeigen Eigenschaften als Organogelatoren.^[165] Insbesondere fanden NACHTSHEIM und KLEINSMANN die Phenylalanin-abgeleiteten DKPs **84–89** als Gruppe der kleinsten bisher beschriebenen Hydrogelatoren, welche ausschließlich aus nicht-modifizierten, proteinogenen Aminosäuren bestehen. Das Phe-Cys DKP (**86**) beispielsweise konnte Hydrogele bereits mit einer Mindestkonzentration von nur 0.25 wt% des Gelators bilden.^[166]

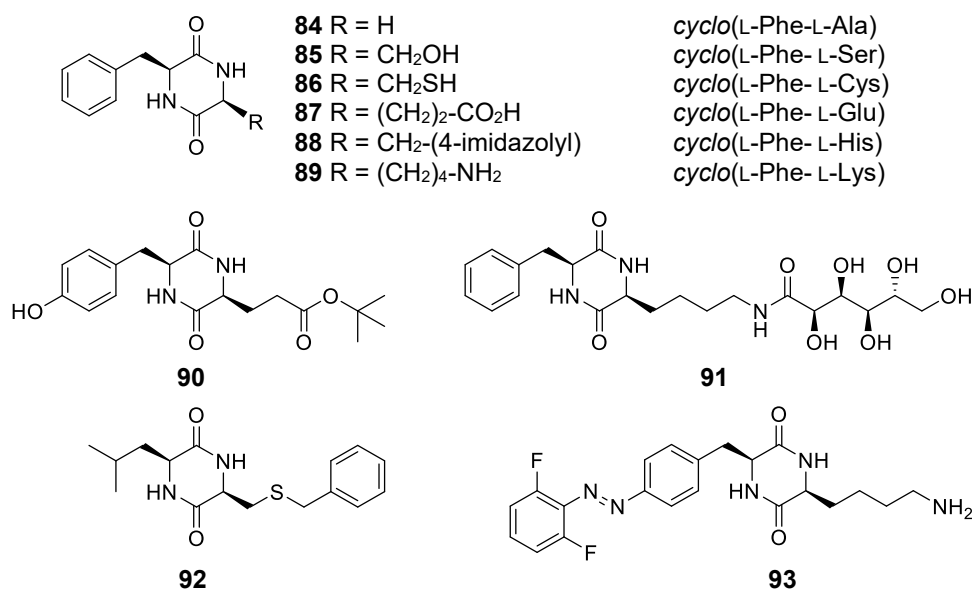


Abbildung 25. Beispiele für DKP-basierte Hydrogelatoren.

Als besonders vorteilhaft für die Suche nach neuen Hydro- oder Organogelatoren erweist der leichte synthetische Zugang zu den DKPs. In einigen Fällen fungieren Schutzgruppen wie Fmoc, Boc, *tert*-Butyl, oder Benzyl darüber hinaus als wichtige Gruppen zur Verbesserung der Gelierungs-

Eigenschaften, was die Synthese zusätzlich vereinfachen kann.^[167–171] Ein typisches Beispiel für einen DKP-basierten Gelator ist das Tyrosin- und Glutaminsäure-basierte DKP **90**, welches eine Reihe organischer Lösungsmittel gelieren, sowie Hydrogele ab einer Konzentration von 0.3 wt% formen konnte.^[167] Ein weiteres Beispiel ist das von den Aminosäuren Leucin und Cystein abgeleitete DKP **92**, welches Hydrogele mit einer Mindestkonzentration von nur 0.05 wt% bilden konnte.^[168] Das Gluconsäure-Amid **91**, welches sich von den Aminosäuren Phenylalanin und Lysin ableitet, formte leicht eine übersättigte Lösung in Wasser. Ohne äußere Einflüsse gelierte diese nicht, erst durch mechanische Einflüsse, wie zum Beispiel das Rühren mit einem Rührfisch, wurden innerhalb von Sekunden bis Minuten klare Hydrogele geformt.^[172] Durch den einfachen Aufbau der DKPs lassen sich zudem leicht funktionelle Gruppen zu Beeinflussung der Materialeigenschaften integrieren. So synthetisierten PIANOWSKI und KARCHER das Azo-substituierte DKP **93**, welches durch grünes Licht ($\lambda_{\text{ex}} > 500 \text{ nm}$) von der *trans*- in die *cis*-Konformation der Azo-Gruppe überging. Hydrogele der Verbindung waren nur in der *trans*-Konformation stabil und wurden durch Bestrahlung unter Wechsel in die *cis*-Konformation reversibel zerstört. Auf diese Weise gelang es, Wirkstoffe aus dem Hydrogel mit einiger bis sehr hoher Selektivität durch Bestrahlung mit grünem Licht und folgender Zerstörung des Hydrogels freizusetzen.^[173]

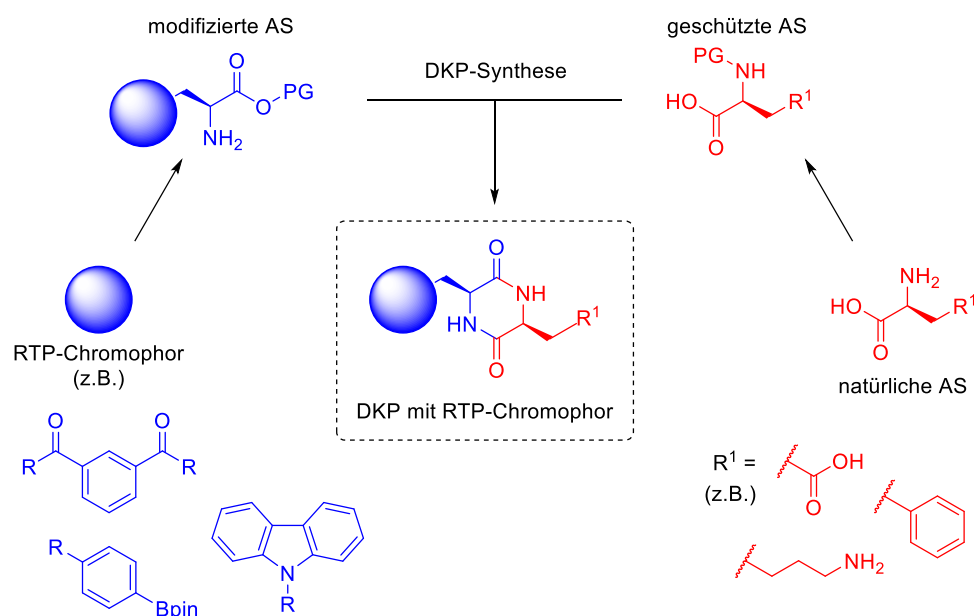
2 Zielsetzung

Gegenstand dieser Arbeit war die Frage, ob es möglich sei, einen nicht-polymeren Hydrogelator (LMWG) zu synthetisieren, welcher im Gelzustand sichtbare Phosphoreszenz zeigen würde. Hierzu sollte ein modularer Hydrogelator mit einem Phosphoreszenz-Luminophor kombiniert werden.

Zur Bearbeitung der Fragestellung sollte das Problem in drei separate Themen aufgeteilt werden:

1. Die Suche nach einem geeigneten, phosphoreszierenden Luminophor, welcher auch im nicht-kristallinen Zustand noch Phosphoreszenz zeigen würde
2. Die modulare Synthese eines Hydrogelators, welcher die Fähigkeit besitzen würde, auch nach Substitution mit einem sehr hydrophoben Luminophor noch Hydrogele zu generieren
3. Die Synthese der Erkenntnisse der ersten beiden Fragestellungen zur Beantwortung der Gesamtfragestellung

Zur Bearbeitung der ersten beiden Themen sollte zuerst ein Ansatz aus der zuvor stattgefundenen Masterarbeit weiterverfolgt werden. Insgesamt war der Ansatz jedoch offen, da sich das Gebiet der rein-organischen Raumtemperatur-Phosphoreszenz zu diesem Zeitpunkt rasch weiterentwickelte. Weiterhin sollte ein Hydrogelator auf Diketopiperazin-Basis synthetisiert werden, da im Arbeitskreis bereits einige Erfahrungen mit dieser Stoffgruppe gesammelt wurden. Mit den Diketopiperazinen bot sich die Möglichkeit einer modularen Synthese, bei welcher Reste oder Seitenketten leicht diversifiziert werden können. Eine Seitenkette sollte dabei den Phosphoreszenz-Luminophor tragen, während die zweite Seitenkette so gewählt werden sollte, dass eine optimale Gelierbarkeit gegeben wäre (Schema 5).



Schema 5. Konzept zur Synthese eines Diketopiperazins mit RTP-Luminophor (schematisch) an einer Seitenkette.

Zur Beantwortung der dritten Fragestellung sollten die Ergebnisse der ersten beiden Fragestellungen kombiniert werden und schließlich ein phosphoreszierender Hydrogelator synthetisiert und erprobt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Versuche zur Synthese eines Boronat-substituierten Diketopiperazins

3.1.1 Bisherige Arbeiten und neuer Ansatz

In der dieser Dissertation vorangegangenen Masterarbeit, welche ebenfalls unter Betreuung von Prof. Nachtsheim angefertigt wurde, war das Ziel die Synthese des Boronat-substituierten Diketopiperazins **94** (Abbildung 26).^[174]

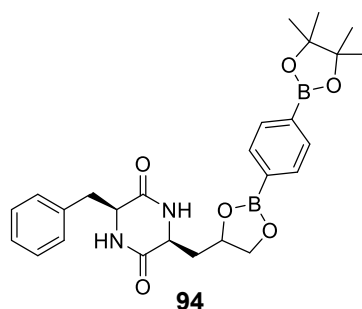
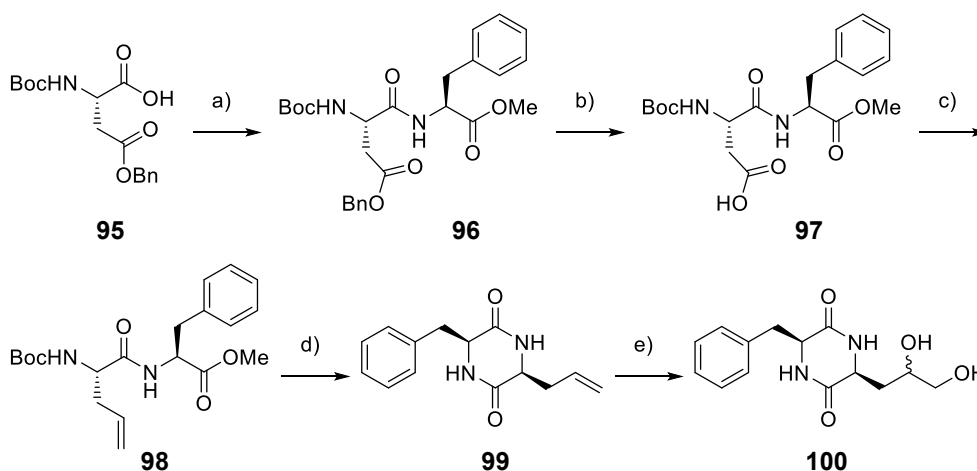


Abbildung 26. Boronat-substituiertes Diketopiperazin-Derivat **94**.

Vor einigen Jahren wurde entdeckt, dass einige Boronate über Phosphoreszenz-Eigenschaften bei Raumtemperatur verfügen.^[61,62] In Kombination mit einem Phenylalanin-abgeleiteten DKP^[166] sollte so ein phosphoreszierender Gelator synthetisiert werden. Aus Zeitgründen gelang die vollständige Synthese während der Masterarbeit nicht, es konnte jedoch die Vorläuferverbindung von **94**, das Diol **100**, erhalten werden (Schema 6).

Die in der Masterarbeit erarbeitete Synthese besaß mehrere Probleme: Die decarboxylative Alkenylierung nach einer Methode von BARAN *et al.*^[175] war ineffizient und gelang nur mit maximal 30 % Ausbeute. Zudem gelang die späte, osmiumkatalysierte Dihydroxylierung des allylierten DKPs **99** nur mit 40 % Ausbeute. Ein weiteres Problem war die frühe Bildung des Dipeptides, da so nur die Synthese von Phenylalanin-Derivaten möglich war. Um die vorhandenen Probleme in

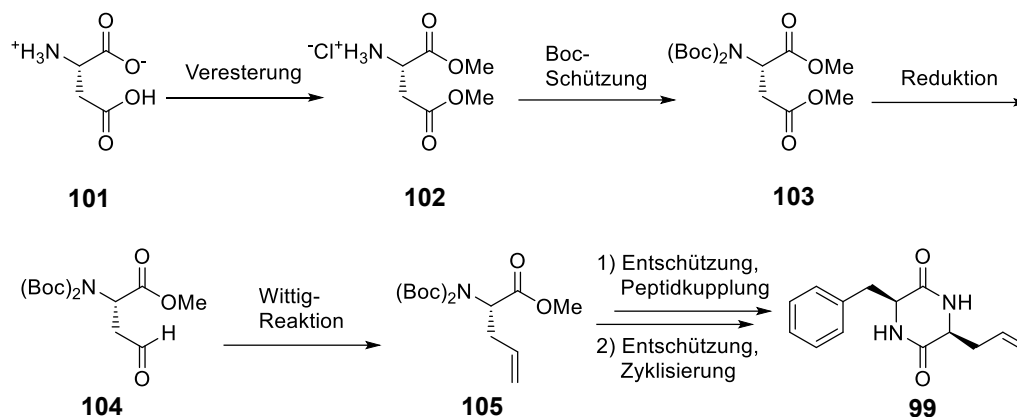


Schema 6.

Während der Masterarbeit durchgeführte Synthese des Diketopiperazins **100**.^[174]

Reagenzien und Bedingungen: (a) HBTU (1.0 Äq.), H-Phe-OMe • HCl (1.0 Äq.), NEt₃ (2.0 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 16 h, 94 %. (b) H₂, Pd/C (2.5 mol%), MeOH, RT, 3 h, quantitativ. (c) 1) TCNHPI (1.0 Äq.), DIC (1.1 Äq.), DCM, RT, 21 h; 2) Ni(acac)₂ (20 mol%), 2,2'-Bipyridin (20 mol%), (vinyl)ZnCl • LiCl (8.0 Äq.), DMF/THF, RT, 18 h, 30 %. (d) 1) TFA (10 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 16 h; 2) AcOH (3.0 Äq.), NEt₃ (1.5 Äq.), MeCN/CHCl₃, 60 °C, 4 h, dann 70 °C - RT, 60 h, 86 %. (e) NMO (1.8 Äq.), K₂OsO₄•2H₂O (5 mol%), Aceton/H₂O, 50 °C, 5 min, dann RT, 22 h, 40 %.

der Synthese von **100** zu lösen, wurde bereits im Ausblick der Masterarbeit eine neue Syntheseroute vorgeschlagen, welche von L-Asparaginsäure (**101**) ausgehen sollte und über die Schlüsselverbindung *N*-(Boc)₂-Allylglycin Methylester (**105**) schließlich wieder zu **99** führen würde (Schema 7).^[174] Sie basierte auf der ähnlichen Synthese einer Aminosäure mit Alkenfunktion nach FANNING und SUTHERLAND.^[176]

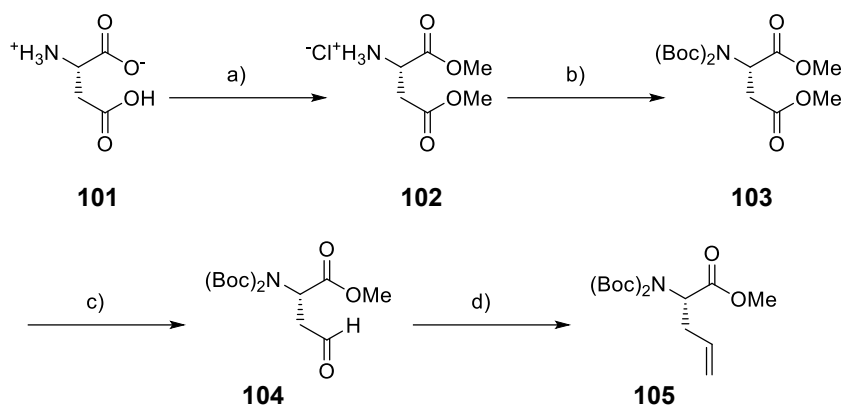


Schema 7. Im Ausblick der Masterarbeit vorgeschlagene Synthese von **99** mit dem Schlüsselintermediat **105**.^[174]

Die neue Synthese von **99** war zwar um zwei Stufen länger, jedoch wäre insgesamt mit deutlich höheren Ausbeuten zu rechnen.^[176] Ein weiterer Vorteil wäre, dass durch die Synthese von **105** ein Aminosäurebaustein zur Verfügung stünde, mit welchem leicht und in wenigen Schritten DKPs mit verschiedenen Seitenketten synthetisiert werden könnten, um so zum Beispiel Lösungseigenschaften zu verbessern.

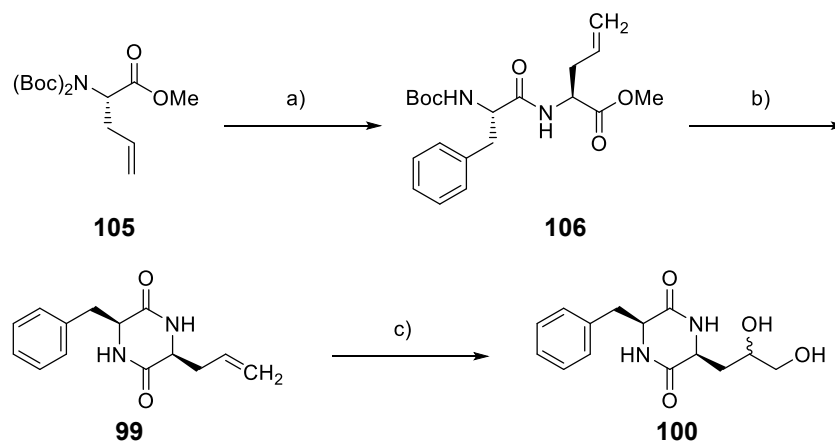
3.1.2 Versuche zur Synthese

Für die Synthese des allylierten Aminosäurederivates **105** wurde zunächst L-Asparaginsäure (**101**) in fast quantitativer Ausbeute mit einem Überschuss Thionylchlorid in Methanol zum Bis-Methylester **102** verestert (Schema 8).^[177] Die anschließende, doppelte Schützung der Aminofunktion von **102** mit Boc-Schutzgruppen wurde in zwei Schritten durchgeführt und gelang mit exzellenter Ausbeute.



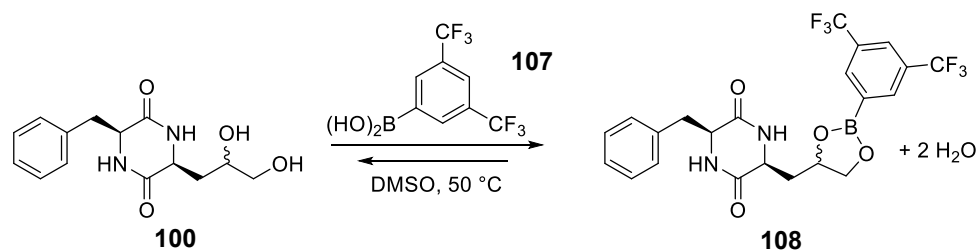
Schema 8. Synthese der Schlüsselverbindung **105**.
 Reagenzien und Bedingungen: (a) SOCl_2 (3.0 Äq.), MeOH, 0 °C - RT, 36 h, 96 %. (b) 1) Boc_2O (1.5 Äq.), NEt_3 (2.0 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 2 d; 2) Boc_2O (1.5 Äq.), DMAP (20 mol%), MeCN, 0 °C - RT, 24 h, 91 %. (c) DIBAL-H (1.3 Äq.), Et_2O , -80 °C, 3 h, 72 %. (d) $(\text{Ph}_3\text{PCH}_3)^+\text{Br}^-$ (1.35 Äq.), KOtBu (1.25 Äq.), 0 °C, 5 h, 82 %.

Die zweite Schützung fand aufgrund der stark verringerten Nukleophile von Boc-geschützten Aminen unter Einsatz von DMAP als nukleophilem Katalysator statt.^[178] Danach wurde der Diester **103** regioselektiv an der Seitenkette mit DIBAL-H in guter Ausbeute zum Aldehyd **104** reduziert.^[178] Die große Regioselektivität der Reaktion ergab sich vermutlich aus dem sterischen Anspruch der beiden Boc-Schutzgruppen, welche den α -Ester abschirmen. Zuletzt wurde eine WITTIG-Reaktion durchgeführt. Diese wurde, anders als in der Literatur für das homologe Glu-Derivat beschrieben,^[179] bei 0 °C statt -78 °C durchgeführt,^[180] wodurch der experimentelle Aufwand verringert und das allylierte Glycin-Derivat **105** in guter Ausbeute erhalten werden konnte. Dieses wurde durch Entschützung mit TFA und anschließender Peptidkupplung mit HBTU^[181] in sehr guter Ausbeute in das Dipeptid **106** umgesetzt (Schema 9). Die nachfolgende Entschützung mit TFA und anschließende Zyklisierung unter Ameisensäure-Katalyse^[159,182] verliefen mit akzeptabler Ausbeute. Die Ausbeute der abschließenden Dihydroxylierung **99** konnte im Vergleich zur bisherigen Arbeit^[174] mehr als verdoppelt werden. Gründe dafür waren ein Wechsel des organischen Lösungsmittels von Aceton auf *t*-BuOH sowie der Einsatz einer Pufferlösung, eine Optimierung der Reaktionszeit und eine deutlich verbesserte Aufarbeitung mittels präparativer Säulenchromatographie an RP-18 Kieselgel.



Schema 9. Synthese des Dihydroxylierten DKPs **100** ausgehend von **105**.
 Reagenzien und Bedingungen: (a) 1) TFA (10 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 18 h; 2) Boc-Phe-OH (1.0 Äq.), NEt₃ (2.0 Äq.), HBTU (1.0 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 21 h, 88 %. (b) 1) TFA (10 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 18 h; 2) NEt₃ (1.5 Äq.), HCO₂H (4.0 Äq.), CH₃CN, 65 °C, 7 h, 72 %. (c) NMO (1.2 Äq.), K₂OsO₄ • 2 H₂O (3 mol%), tBuOH:H₂O (pH 4 Puffer), RT, 3 h, 85 %.

Mit **100** wurden zwei Testreaktionen zur Umsetzung mit einer Boronsäure durchgeführt (Schema 10). Es sollte getestet werden, ob eine Reaktion überhaupt stattfindet, ob der Umsatz vollständig ist, und ob sich Nebenprodukte bilden würden. Dazu wurde **100** mit jeweils 1.1 Äq. und 3.0 Äq. Bis(3,5-Trifluormethyl)phenylboronsäure (**107**) in DMSO auf 50 °C erhitzt, nach 4 h und nach 22 h jeweils eine Probe genommen und ein ¹⁹F-NMR Spektrum aufgenommen (Abbildung 27).



Schema 10. Testreaktion von **100** mit **107**.

Es zeigte sich, dass die Reaktion nach 4 h bereits stagnierte und der Umsatz nach längerer Reaktionszeit wieder zu sinken begann, was auf Wasser in der Reaktion zurückzuführen war (Abbildung 27).^[183] Für **108** waren im ¹⁹F-NMR Spektrum jeweils zwei Signale sichtbar, da **100** als zwei Diastereomere vorlag. Eine Aufarbeitung der Reaktionen scheiterte an der Unlöslichkeit von Produkt und Edukt. Insgesamt ließ sich aus dem Versuch schließen, dass Boronat-Ester von **100** höchstwahrscheinlich hydrolyseempfindlich in Wasser oder wässrigen Lösungsmitteln sind, so dass mit der Zielverbindung **94** oder anderen Boronaten nur in trockenen Lösungsmitteln Gele ohne Zersetzung hergestellt werden können.

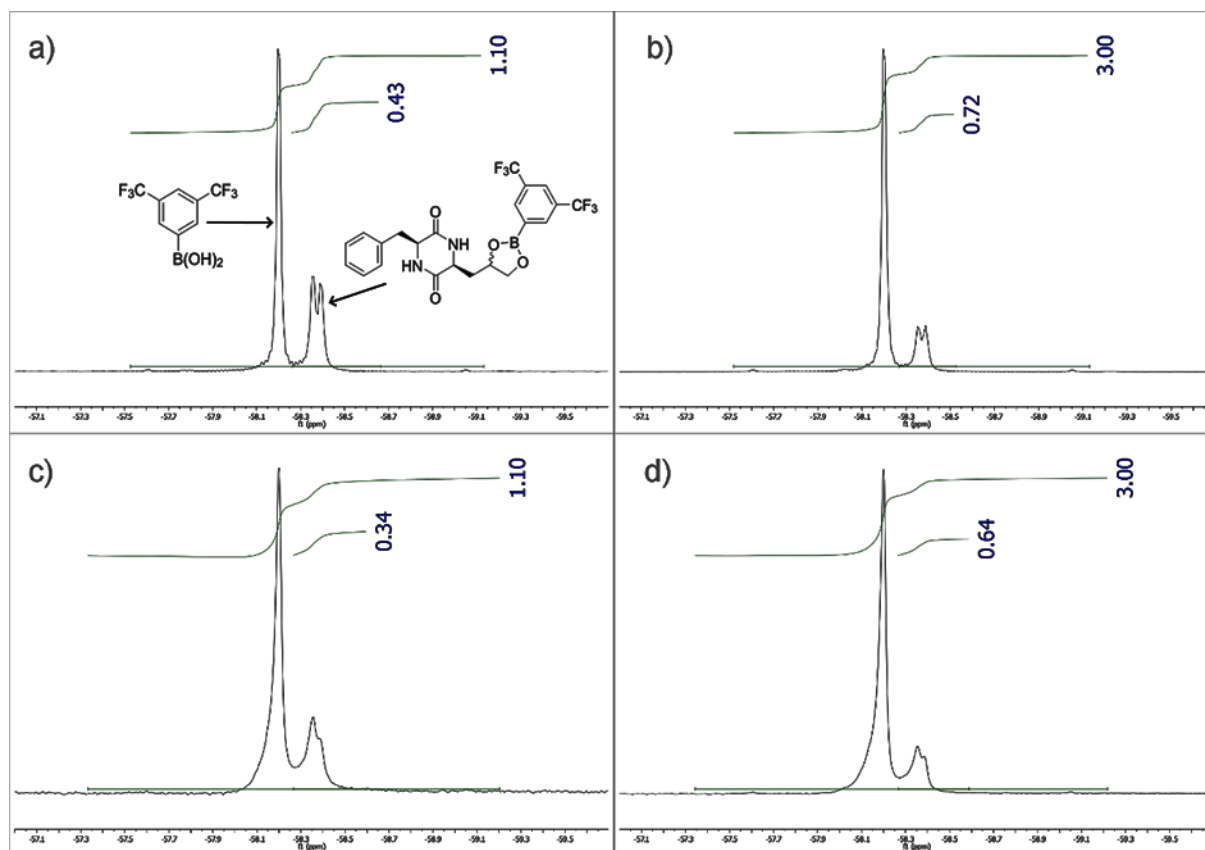


Abbildung 27. ^{19}F -NMR Signale der Testreaktion von **107** mit **100** in DMSO. Integrale an den Kurven.
 a) 1.1 Äq. **107**, DMSO, 50 °C, 4 h. b) 3.0 Äq. **107**, DMSO, 50 °C, 4 h. c) 1.1 Äq. **107**, DMSO, 50 °C, 22 h. d) 3.0 Äq. **107**, DMSO, 50 °C, 22 h.

Bevor weitere Versuche zur Darstellung von **94**, durchgeführt wurden, wurde das Projekt an dieser Stelle bereits abgebrochen. Dies hatte im Wesentlichen zwei Gründe: Der erste Grund war, dass gleichzeitig zu den in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten verschiedene andere, Phenylalanin-abgeleitete DKPs mit Phosphoreszenz-Luminophor im Arbeitskreis synthetisiert wurden, unter denen sich auch ein Boronat-DKP befand. Jedoch erwiesen sich alle Strukturen weder als phosphoreszierend, noch ließen sich die Verbindungen aufgrund ihrer extremen Unlöslichkeit gelieren. Alle DKPs hatten gemeinsam, dass eine Seitenkette ein aromatischer Luminophor besaß, während die andere Seitenkette ebenfalls einen zumindest hydrophoben Charakter aufwies. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der im Arbeitskreis-synthetisierten DKPs zu **94** waren für die Verbindung vergleichbare Eigenschaften zu erwarten gewesen. Durch die erwartete Hydrolyseempfindlichkeit von **94** bestand darüber hinaus das Risiko eines hohen Zeitaufwandes zur Isolierung der Verbindung, welcher in keinem Verhältnis zum wahrscheinlich geringen Nutzen gestanden hätte.

Die Erkenntnisse sowohl aus dieser Synthese als auch aus den im Arbeitskreis synthetisierten DKPs waren folgende: Für die Synthese eines phosphoreszierenden Gelators auf DKP-Basis musste ein neues Konzept gefunden werden, mit der insbesondere die Löslichkeit der Verbindungen erhöht werden sollte.

3.1.3 Kapitel-Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollte das Boronat-substituierte Diketopiperazin **94** als möglicherweise phosphoreszierender Hydrogelator synthetisiert werden (Abbildung 28).

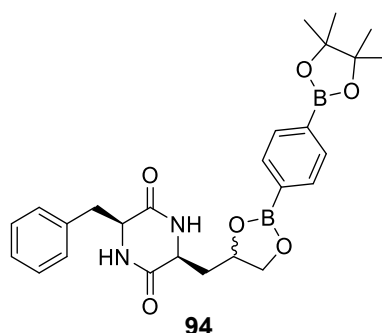
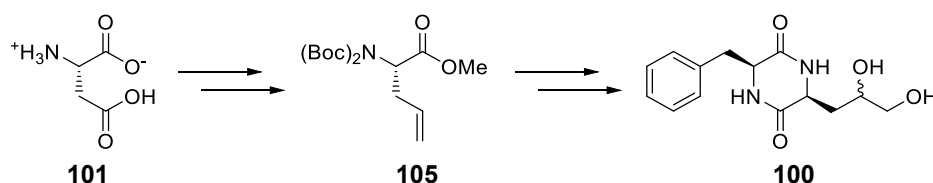


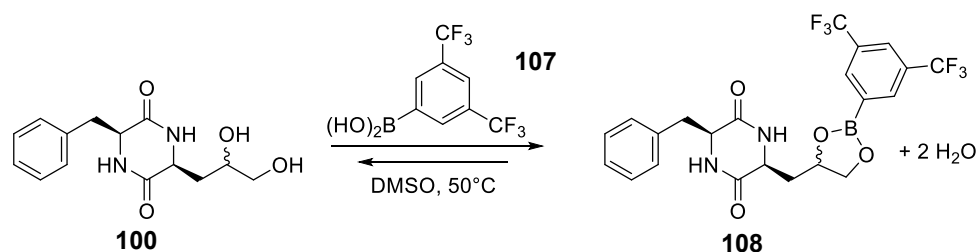
Abbildung 28. Ursprüngliches Zielmolekül **94**.

Es wurde, ausgehend von L-Asparaginsäure (**101**), eine effiziente Synthese für das Diketopiperazin **100** entwickelt, welche über das allylierte Aminosäurederivat **105** als Schlüsselverbindung verläuft (Schema 11). Bereits in der dieser Dissertation vorausgehenden Masterarbeit war **100** auf einem anderen Weg synthetisiert worden, jedoch war die Synthese sehr ineffizient. Mit der neu entwickelten Synthese wurde eine Gesamtausbeute von 28 % über sieben Stufen erzielt.



Schema 11. Zielverbindung **100**, die Ausgangsverbindung der Synthese (L-Asparaginsäure, **101**) und das Schlüsselintermediat **105**.

Kondensationsexperimente zwischen **100** und der fluorierten Boronsäure **107** zeigten eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit des entstehenden Produktes **108**, welche analog auch für **94** zu erwarten ist (Schema 12).



Schema 12. Testreaktion zur Veresterung von **100** mit dem Boronat **107**.

Aufgrund dieser Hydrolyseempfindlichkeit und der gleichzeitigen Forschungen an strukturell ähnlichen DKPs im Arbeitskreis mit negativen Ergebnissen, wurde das Projekt abgebrochen. Zusammengenommen ergab sich das Bild, dass DKPs mit zwei arylierten Seitenketten in vielen Fällen zu unlöslich für eine Gelierung sind, insbesondere für eine Hydrogelierung. Um diese Probleme zu umgehen, mussten neue Konzepte für phosphoreszierende Hydrogelatoren entwickelt werden.

3.2 Diketopiperazin-basierte (Hydro-)Gelatoren mit Carbazolyl-Triazin Luminophor

3.2.1 Vorbemerkungen

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits zu großen Teilen veröffentlicht (M. Molkenhain, W. M. Nau, B. J. Nachtsheim, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16488 -16497).^[184] Der Ergebnisteil weist daher große inhaltliche Überschneidungen mit der Publikation auf. Viele Grafiken und Tabellen wurden auf Deutsch übersetzt und teilweise leicht- oder unverändert übernommen. Dies betrifft Kapitel 3.2.4 und den Anhang. Die übernommenen Abbildungen, Schemata und Tabellen wurden entsprechend zitiert. Alle experimentellen Arbeiten wurden eigenständig von mir durchgeführt und sie und das Thema zu ca. 90 % von mir konzipiert. Alle Grafiken, Tabellen und Schemata wurden eigenständig angefertigt. Der Eigenanteil am Verfassen des Manuskriptes betrug ca. 90 %.

3.2.2 Zielsetzung, Ansatz und Retrosynthese

Das Ziel war weiterhin die Synthese eines bei Raumtemperatur phosphoreszierenden Hydrogelators auf DKP-Basis.

3.2.2.1 Konzept der DKPs mit Carbazolyl-Triazin Luminophor

Aufgrund der vorteilhaften Phosphoreszenz-Eigenschaften von Carbazol-substituierten Triazinen^[74] sollten diese den Luminophor für einen neu-konzipierten Gelator darstellen. Eine mit **DPhCzT (38)** oder einer ähnlichen Verbindung substituierte, geschützte Aminosäure sollte synthetisiert werden und als Grundlage für eine DKP-Synthese dienen. Die Substitution von Phenylringen am Triazin (neben Carbazol (**36**)) sollte aufgrund der guten RTP-Eigenschaften von **DPhCzT (38)** erfolgen und bot den Vorteil einer einfachen Synthese des Triazin-Grundgerüsts. Der einzige Nachteil dieser Strategie war der unbekannte Einfluss auf die Hydrogelierungseigenschaften und Wasserlöslichkeit der entstehenden Gelatoren, da Phenylringe eine zusätzliche Hydrophobie ins Molekül einbringen. Als Ausgleich zum äußerst hydrophoben, aromatischen Luminophor sollte die zweite Aminosäure daher möglichst polar und hydrophil sein, um eine Hydrogelierung ermöglichen zu können. Um die Hydrophilie zu maximieren, sollten die endständigen Gruppen an dieser zweiten Aminosäure ionisch sein. Zudem sollte sie von einer natürlichen Aminosäure abgeleitet sein, um leicht verfügbare Ausgangsverbindungen für die Synthese zu erhalten. Mit diesen Kriterien beschränkte sich die Auswahl der hydrophilen Aminosäure auf die natürlichen Aminosäuren Lysin, Arginin, Histidin, Glutaminsäure und Asparaginsäure. Histidin wurde nicht berücksichtigt, da der Imidazol-Ring möglicherweise nicht hydrophil genug ist. Arginin wurde ebenfalls nicht berücksichtigt, da in der Vergangenheit durchgeführte DKP-Synthesen mit Arginin im Arbeitskreis nur mit sehr schlechten Ausbeuten verliefen und eine aufwendige Aufarbeitung erforderten. Unter Berücksichtigung der synthetischen Zugänglichkeit wurde eine Auswahl von drei möglichen Zielmolekülen getroffen (Abbildung 29):

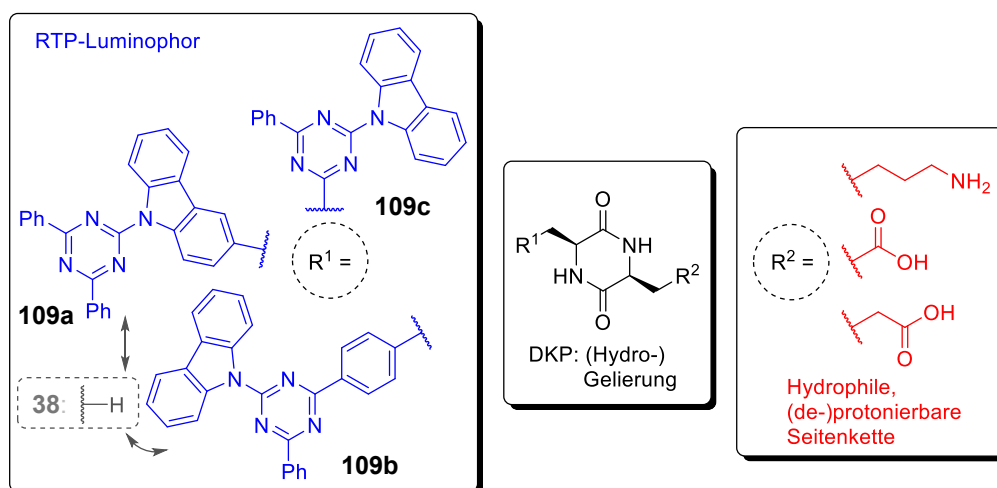


Abbildung 29. Konzept für einen phosphoreszierenden (Hydro-)Gelator. Kombinationen von Luminophor, DKP und hydrophiler, Aminosäure-abgeleiteter Seitenkette.

Die beiden DKPs mit Luminophoren **109a** und **109b** sind direkt von **DPhCzT (38)** abgeleitet. Im Falle von Luminophor **109c** ist eine CH_2 -Gruppe der DKP-Seitenketten direkt mit dem Triazin-Ring verknüpft, wodurch das Molekül um einen Phenylring kleiner ist als die anderen beiden Luminophore. Dies sollte sich positiv auf die (Hydro-)Gelierbarkeit und die allgemeine Löslichkeit auswirken, jedoch könnte es sich auch negativ auf die Phosphoreszenz-Eigenschaften auswirken. **109a** und **109b** hatten daher synthetisch eine höhere Priorität.

3.2.2.2 Retrosynthetische Überlegungen zu den Carbazolyl-Triazin substituierten DKPs

Für die Synthese der Gelatoren sollte eine modulare, konvergente Synthese, ausgehend von geschützten Aminosäuren, genutzt werden. Demnach war nur die Retrosynthese eines jeweils vollständig geschützten Aminosäurederivates erforderlich, welches anschließend über die bekannte Sequenz Entschützung \rightarrow Peptidkupplung \rightarrow Entschützung \rightarrow Zyklisierung zum DKP umgesetzt wird (analog zu Schema 9 in Kapitel 3.1.2). Die benötigten Derivate sind in Abbildung 30 abgebildet:

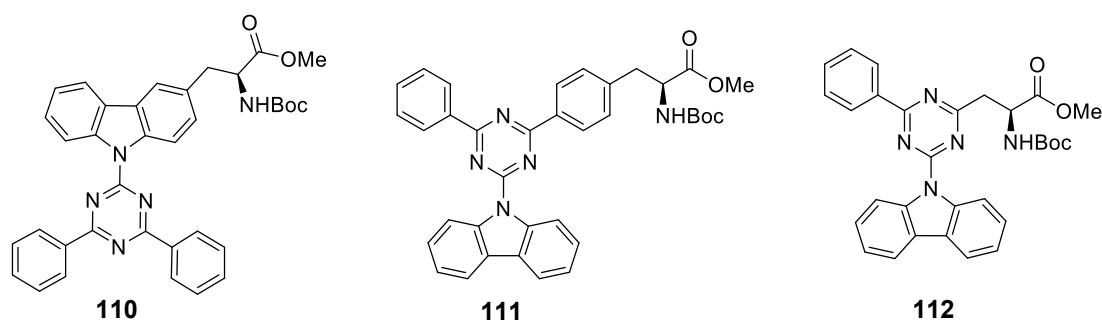
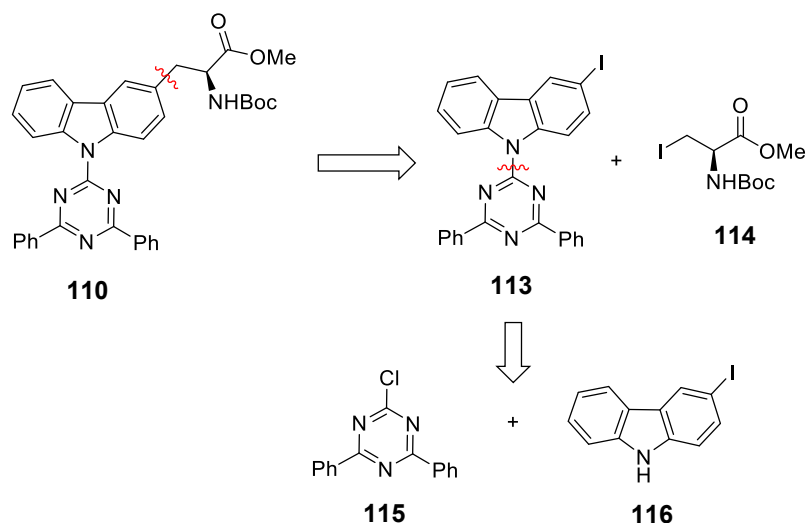


Abbildung 30. Für die Synthese der Gelatoren benötigte, DPhCzT (**38**)-abgeleitete Aminosäurederivate.

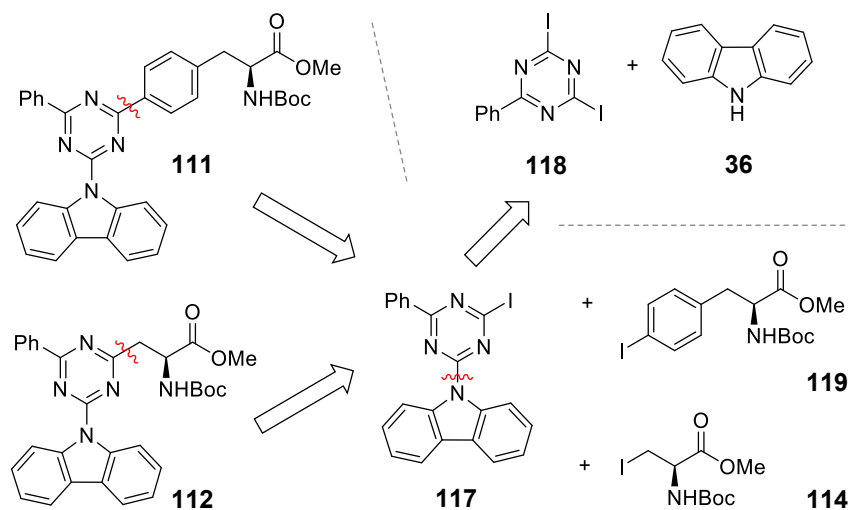
Retrosynthetisch kann die Carbazol- CH_2 Bindung von **110** getrennt werden, so dass zwei Bausteine erhalten werden, welche per Kreuzkupplung miteinander gekuppelt werden können. Die zu diesem Zweck häufig eingesetzte Verbindung ist das iodierter Alanin-Derivat **114** (Schema 13). Dieses kann leicht mit Zink zur zinkorganischen Verbindung reagieren und anschließend in einer NEGISHI-Kreuzkupplung umgesetzt werden.^[185] Auf der Gegenseite leitet sich die Retrosynthese des für die Kreuzkupplung benötigten, iodierten **DPhCzT (38)**-Analogons **113** von der Synthese

von **DPhCzT (38)** ab.^[74] In der Synthese wird Carbazol (**36**) mit einem chlorierten Triazin nukleophil verknüpft. Die Synthese von einfach-iodiertem Carbazol (**116**) ist literaturbekannt, so dass die Synthese von **113** analog leicht möglich sein sollte.



Schema 13. Retrosynthese der von **109a** abgeleiteten, geschützten Aminosäure **110** aus literaturbekannten Vorläuferverbindungen.

Für die Retrosynthese von **112**, bei der die CH_2 -Gruppe der Seitenkette direkt mit dem Triazin-Ring verknüpft ist, erfolgt der retrosynthetische Bindungsbruch zwischen diesen beiden Gruppen (Schema 14). Die häufigste Strategie zum Aufbau substituierter 1,3,5-Triazine stellt die sukzessive, nukleophile Substitution von 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (**123**) dar.^[186] In diesem Fall besteht jedoch



Schema 14. Retrosynthese der Aminosäure-Derivate **111** und **112**.

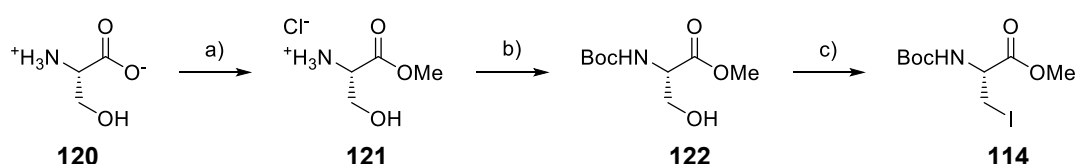
keine Möglichkeit zur nukleophilen C-C Bindungsknüpfung zwischen der β - CH_3 -Gruppe eines Alanin-Derivats mit einem Triazinderivat. Daher muss auch hier ein Kreuzkupplungs-Schritt erfolgen. Hierzu kann die literaturbekannte Verbindung 2,4-Diod-6-phenyl-1,3,5-triazin (**118**) als Grundlage für ein kupplungsfähiges Derivat dienen.^[187] Die Verbindung sollte mit Carbazol (**36**) nukleophil zur benötigten Vorläuferverbindung **117** umgesetzt werden können, welche das benötigte Iodatome für die Kreuzkupplung trägt. Dieselbe Verbindung ließe sich dann ebenfalls für

die Synthese des Aminosäure-Derivats **111** nutzen, welches durch Kupplung von **117** mit dem geschützten, iodierten Phenylalanin-Derivat **119** erhalten werden kann (Schema 14).

3.2.3 Synthese der Gelatoren

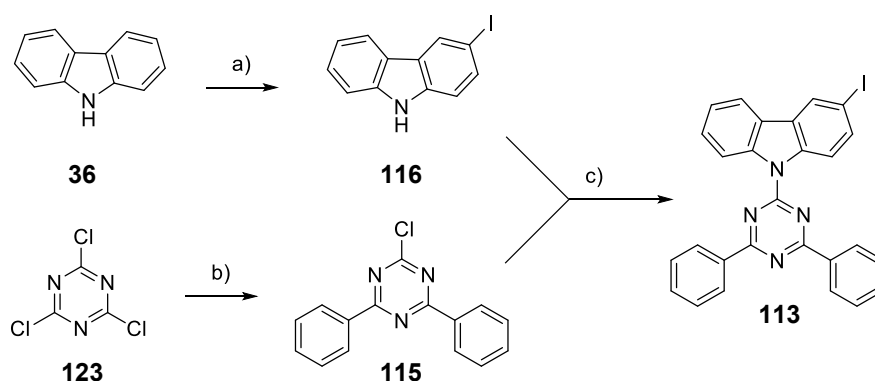
3.2.3.1 Synthese von Carbazolyl-Triazin substituierten Aminosäure-Derivaten

Für die Synthese der DKPs sollten Machbarkeit und Ausbeuten der Synthesen von **110**, **111** und **112** darüber entscheiden, aus welcher Verbindung schließlich ein DKP synthetisiert werden kann. Die Synthese des Iodalanin-Derivats **114** wurde nach einer literaturbekannten Synthese ausgehend von L-Serin (**120**) durchgeführt. Im ersten Schritt wurde dazu eine Thionylchlorid-vermittelte Veresterung in Methanol durchgeführt,^[188] gefolgt von einer Boc-Schützungs^[189] und anschließender APPEL-artigen Reaktion zu **114**.^[190] Die Synthese verlief in guter Ausbeute von 55 % über drei Schritte (Schema 15).



Schema 15. Synthese des Iodalanin-Derivats **114** aus L-Serin (**120**).
 Reagenzien und Bedingungen: (a) SOCl₂ (1.5 Äq.), MeOH, 0 °C → RT, 20 h, 93 %. (b) Boc₂O (1.1 Äq.), NEt₃ (2.0 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 20 h, 91 %. (c) I₂ (1.3 Äq.), PPh₃ (1.3 Äq.), Imidazol (1.3 Äq.), DCM, 0 °C, 1 h, dann RT, 1.5 h, 65 %.

Das für die Synthese von **110** benötigte Triazin **113** konnte aus den Ausgangsverbindungen Carbazol (**36**) und Cyanurchlorid (**123**) analog zur Synthese von DPhCzT (**38**) dargestellt werden.^[74] Dazu wurde Carbazol (**36**) mono-iodiert^[191] und Cyanurchlorid (**123**) zweifach mit Phenylmagnesiumbromid zum doppelt-phenylierten Triazin **115** umgesetzt (Schema 16).^[192] Die abschließende nukleophile Substitution zu **113** wurde in THF durchgeführt, obwohl mit DMF als Lösungsmittel zuerst bessere Ausbeuten erzielt wurden. Grund dafür war, dass die anschließende Kreuzkupplung fehlschlug oder nur mit sehr schlechten Ausbeuten verlief, wenn **113** zuvor mit DMF dargestellt wurde.



Schema 16. Synthese des Triazin-Derivats **113**.
 Reagenzien und Bedingungen: (a) I₂ (0.45 Äq.), NaIO₄ (0.15 Äq.), H₂SO₄ (2.0 Äq.), *i*-PrOH, 65 °C, 8 h, 48 %. (b) Mg (2.2 Äq.), PhBr (2.3 Äq.), BrCH₂CH₂Br (0.05 Äq.), THF, 35 °C, 24 h, 54 %. (c) **115** (1.0 Äq.), **116** (1.0 Äq.), NaH (1.0 Äq.), THF, 0 °C - RT, 22 h, 82 % (DMF statt THF: 94 %).

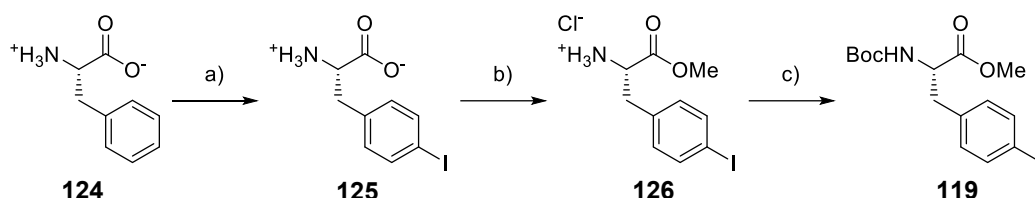
Die anschließende NEGISHI-Kreuzkupplung der beiden Bausteine gelang nach Literaturbedingungen^[185] nicht. Grund hierfür war vermutlich die zu geringe Löslichkeit von **113**, denn erst durch Zugabe von THF als zweitem Lösungsmittel konnten konstante Ausbeuten von

40 – 50 % erzielt werden (Tabelle 1, Eintrag 1). Ein Erhöhen der Äquivalente des Triazins **113** führte ebenfalls zu einer Steigerung der Ausbeute (Eintrag 2), jedoch wurde bei späteren Versuchen darauf verzichtet und stattdessen ein Überschuss von **114** eingesetzt, da diese Verbindung leichter zugänglich war und die Aufarbeitung der Reaktion so vereinfacht werden konnte. Versuche mit den alternativen Liganden XPhos^[193] oder RuPhos^[194] führten zu deutlich geringeren Ausbeuten bei der Reaktion (Einträge 3,4) als der hauptsächlich eingesetzte SPhos Ligand (Eintrag 5). Eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C führte nicht zu einer höheren Ausbeute (Eintrag 6). Dafür gelang trotz des 19 mmol Maßstabes die mit 51 % beste Ausbeute durch eine geringe Erhöhung der Katalysator- und Ligandenmenge sowie einer leichten Erhöhung der Temperatur auf 30 °C (Eintrag 7). Grundlegend waren Ausbeuten von 40 % - 50 % akzeptabel für die weitere Synthese, weswegen keine weiteren Optimierungen, wie zum Beispiel das Testen von anderen Katalysatoren, durchgeführt wurden.

Tabelle 1. NEGISHI-Kreuzkupplung zwischen Iodalanin-Derivat **114** und Triazin-Derivat **113**.

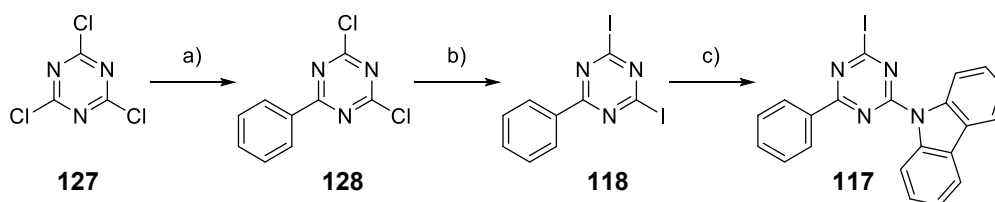
Nr.	114 / Äq.	113 / Äq.	Kat. / mol%	Ligand	Reaktionszeit	Temperatur	Ausbeute
1	1.0	1.0 (5.00 mmol)	3.0	SPhos (6 mol%)	18 h	RT	43 %
2	1.0	1.1 (3.00 mmol)	2.5	SPhos (5 mol%)	13 h	RT	50 %
3	1.1	1.0 (1.00 mmol)	2.5	RuPhos (5 mol%)	18 h	RT	25 %
4	1.1	1.0 (1.00 mmol)	2.5	XPhos (5 mol%)	18 h	RT	27 %
5	1.1	1.0 (12.2 mmol)	2.5	SPhos (5 mol%)	40 h	RT	46 %
6	1.1	1.0 (9.50 mmol)	2.5	SPhos (5 mol%)	16 h	40 °C	44 %
7	1.1	1.0 (19.1 mmol)	3.5	SPhos (7 mol%)	20 h	30 °C	51 %

Die Synthese des iodierten Phenylalanin-Derivats **119** (für die Synthese von **111**) gelang ebenfalls nach einer literaturbekannten Synthese in drei Stufen mit 46 % Ausbeute. Dazu wurde L-Phenylalanin (**124**) zuerst in einer sehr atomökonomischen Reaktion mit Iod und KIO₃ in einer Mischung aus Schwefelsäure und Essigsäure bei 75 °C iodiert.^[195] Anschließend wurde Thionylchlorid-vermittelt in Methanol verestert und schließlich Boc-geschützt (Schema 17).



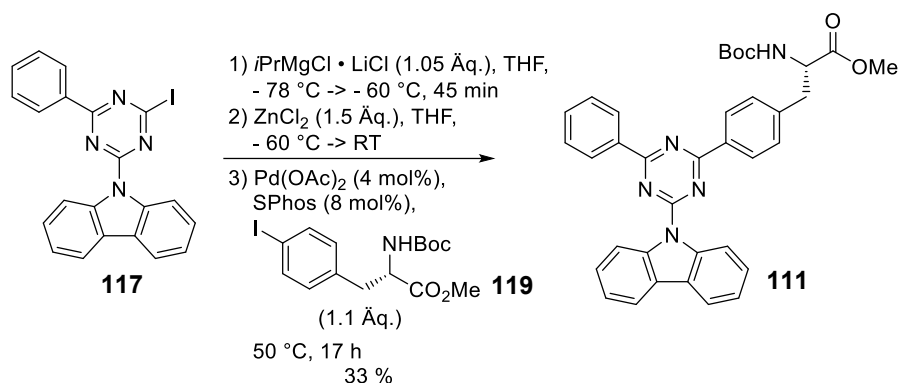
Schema 17. Synthese des geschützten lisdalanin-Derivats **119**.
 Reagenzien und Bedingungen: (a) 1) KIO_3 (0.2 Äq.), I_2 (0.4 Äq.), $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AcOH}$, 75°C , 18 h; 2) NaIO_4 (1.5 mol%), 75°C , 4 h, 67 %. (b) SOCl_2 (2.0 Äq.), MeOH, 0°C - RT, 19 h, 96 %. (c) Boc_2O (1.25 Äq.), NEt_3 (2.0 Äq.), DCM, RT, 22 h, 71 %.

Die Synthese des zweiten benötigten Triazin-Derivats **117** gelang gleichermaßen in drei Stufen, mit 37 % Ausbeute. Nach Reaktion von Cyanurchlorid (**127**) mit Phenylmagnesiumbromid zu mono-arylierten Produkt **128**^[196] erfolgte eine Substitution der Chloratome durch Iod mittels Iodwasserstoffsäure.^[187] Durch den Einsatz von TFA als Lösungsmittel konnte dabei ein reineres Produkt als in der Literatur erhalten, und eine säulenchromatographische Aufreinigung vermieden werden. Zuletzt wurde selektiv ein Iodatome durch Carbazol (**36**) substituiert (Schema 18). Die Selektivität der Reaktion zum mono-substituierten Produkt im Gegensatz zur Substitution in Schema 16 erklärt sich durch die für $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktionen wenig geeignete Abgangsgruppe Iodid und den +M Effekt des Carbazol-Substituenten im Produkt. In Kombination konnte so eine dreifach-Substitution des Triazins (in dem Sinne, dass keine Halogene als Abgangsgruppen mehr vorhanden sind) vermieden werden.



Schema 18. Synthese des iodierten Triazins **117** aus Cyanurchlorid (**127**).
 Reagenzien und Bedingungen: (a) PhBr (1.05 Äq.), Mg (1.05 Äq.), $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (5 mol%), THF, -25°C , 2 h, dann -25°C - RT, 16 h, 69 %. (b) HI (57 wt%/H₂O, 4.0 Äq.), TFA, 0°C - RT, 17 h, 75 %. (c) Carbazol (**36**, 1.05 Äq.), NaH (1.05 Äq.), THF, 0°C - RT, 17 h, 71 %.

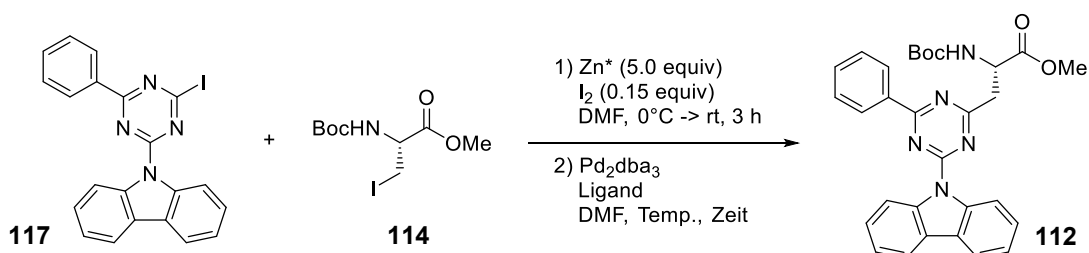
Für die anschließende Darstellung des Aminosäurederivats **111** wurde **117** zuerst mittels Turbo-GRIGNARD Reagenz ($i\text{-PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$)^[197] metalliert und durch ZnCl_2 zum Zinkorganyl transmetalliert, um es in einer weiteren NEGISHI-Kreuzkupplung umsetzen zu können. Mit dem iodierten Phenylalanin-Derivat **119** gelang dabei keine Kupplung bei Raumtemperatur aufgrund der schlechten Reaktivität von **117**. Erst durch Erhöhen der Temperatur auf 50°C konnte das gewünschte Produkt **111** in 33 % Ausbeute isoliert werden (Schema 19).



Schema 19. Synthese des Aminosäurederivats **111** aus dem Triazin **117** und dem iodierten Phenylalanin-Derivat **119**.

Die Synthese der letzten gesuchten Verbindung **112**, bei der die Aminosäure direkt an das Triazin geknüpft ist, stellte sich problematisch dar (Tabelle 2). Nach Literaturbedingungen^[185] konnte das Produkt nur in äußerst geringer Ausbeute von 4 % erhalten werden (Eintrag 1). NEGISHI-Kupplungen erzielten häufig schlechte Ausbeuten bei Kupplungen mit Pyridinen oder Pyrimidinen.^[198,199] Daher wurde die Reaktion noch mit dem P(*o*-Tolyl)₃ Liganden^[200] und dem XPhos Liganden^[201,202] getestet. Zusätzlich dazu wurde die Reaktionstemperatur auf 50 °C angehoben und Katalysator- und Ligandenmenge erhöht. Auch in diesen Fällen wurde das Produkt in nur geringen Ausbeuten von 17 % (XPhos Ligand, Eintrag 2) und 8 % (P(*o*-Tolyl)₃ Ligand, Eintrag 3) erhalten.

Tabelle 2. Versuche zur Synthese der CH₂-Triazin verknüpften, geschützten Aminosäure **112**.



Nr.	117 / Äq.	114 / Äq.	Kat. / mol%	Ligand	Reaktionszeit	Temperatur	Ausbeute
1 ^a	1.0	1.0 (1.00 mmol)	3.0	SPhos (6 mol%)	2,5 d	RT	4 %
2	1.0	1.0 (1.00 mmol)	5.0	XPhos (10 mol%)	15 h	50 °C	17 %
3	1.0	1.0 (1.00 mmol)	5.0	P(<i>o</i> -Tolyl) ₃ (10 mol%)	15 h	50 °C	8 %

[a] Mit 50 % DMF/THF als Lösungsmittel.

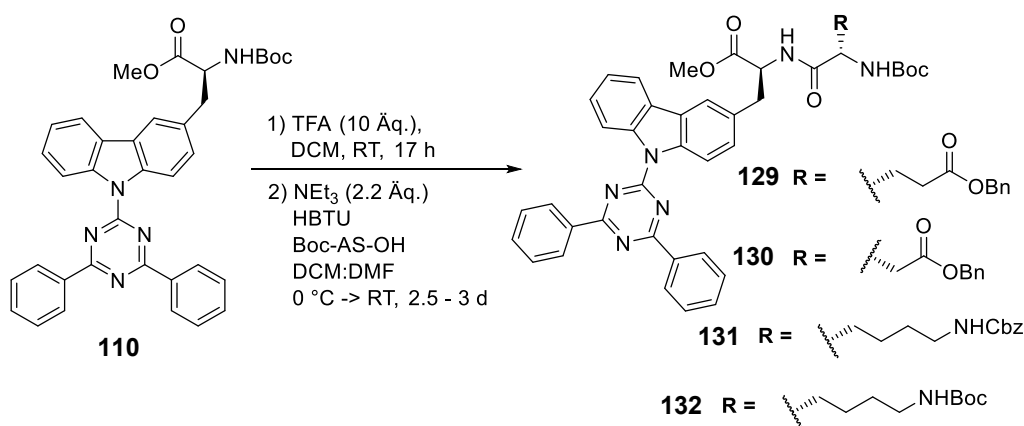
Als signifikante Nebenreaktion, welche bedeutend zu den geringen Ausbeuten beitrug, zeigte sich die Deiodierung von **117**. So konnte in allen Ansätzen, rein qualitativ per DC-Kontrolle, ein intensiverer Spot für die deiodierte (I → H) Form von **117** gefunden werden, als für das Produkt **112**. Um diese Nebenreaktion zu unterdrücken, könnte die Ausbeute möglicherweise durch Einsatz des sterisch extrem anspruchsvollen Liganden P(*t*-Bu)₃ noch verbessert werden.^[203] Auf eine aufwendige Optimierung der Reaktion wurde jedoch verzichtet, da die Synthese der anderen Gelatoren Priorität gegenüber der DKP-Synthese aus **112** besaß.

Die Synthese der geschützten Aminosäure-Bausteine war damit an dieser Stelle abgeschlossen. Aufgrund der schlechten Ausbeuten der Kreuzkupplungen von **112** und **111** wurde die weitere Synthese auf das Carbazol-verknüpfte Aminosäurederivat **110** fokussiert.

3.2.3.2 Synthese von DPhCzT-abgeleiteten Gelatoren

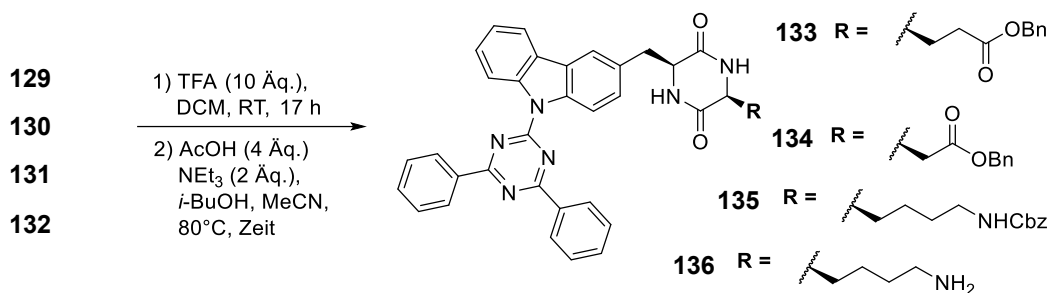
Das direkt an den Carbazol-Substituenten verknüpfte Aminosäurederivat **110** konnte in zwei Schritten durch TFA-vermittelte Boc-Entschützung mit anschließender, HBTU-vermittelter Peptidkupplung in exzellenten Ausbeuten zu den entsprechenden Dipeptiden umgesetzt werden. Die Benzylester, bzw. die CBz-Gruppe, wurden dabei als Schutzgruppen der Seitenketten gewählt, da sie säurestabil gegenüber TFA sind und sich zum Ende der Synthese selektiv durch Hydrogenolyse oder Verseifung (nur Benzylester) wieder entfernen lassen sollten. Als dritter Grund ergab sich der Vorteil, dass die eingesetzten Aminosäurederivate kommerziell erhältlich waren und so keine Synthese erforderten.

Tabelle 3. Synthese der von **109a** abgeleiteten, geschützten Dipeptide.



Nr.	Aminosäure-Derivat	HBTU / Äq.	Produkt	Ausbeute
1	Boc-Glu(OBn)-OH (1.05 Äq.)	1.05	129	91 %
2	Boc-Asp(OBn)-OH (1.00 Äq.)	1.00	130	87 %
3	Boc-Lys(Z)-OH (1.00 Äq.)	1.00	131	90 %
4	Boc-Lys(Boc)-OH (1.10 Äq.)	1.10	132	81 %

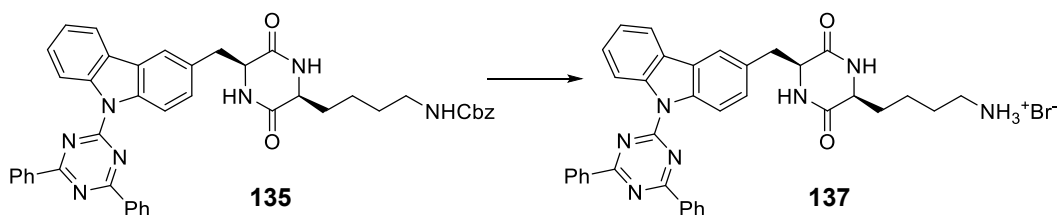
Für die Zyklisierung der Dipeptide wurde zuerst wieder mittels TFA Boc-entschützt und anschließend Essigsäure-katalysiert^[159] durch Rühren in einer Mischung aus *iso*-Butanol und Acetonitril zyklisiert (Tabelle 4). Während der eigenen Masterarbeit^[174] wurde gefunden, dass die Lösungsmittel THF und Acetonitril die Reaktionszeit der DKP-Zyklisierungen im Vergleich zu *iso*-Butanol stark verkürzen, es jedoch gleichzeitig auch zu Ausbeuteverlusten durch erhöhte Löslichkeit der DKPs kommt. Um beide Vorteile, hohe Ausbeuten und schnelle Reaktionszeiten, zu kombinieren, wurde das Gemisch gewählt.

Tabelle 4. Zyklisierungen der **109a** abgeleiteten, geschützten Dipeptide.

Nr.	Dipeptid	Reaktionszeit	Produkt	Ausbeute
1	129	4 h	133	-
2	130	4 h	134	81 %
3	131	3 h	135	90 %
4	132	3 h	136	-

Für die Zyklisierung des Glutaminsäure-abgeleiteten Dipeptids **129** konnte nur ein untrennbares Produktgemisch erhalten werden, da es zu Nebenreaktionen der freien Aminogruppe mit dem Benzylester der Seitenkette kam (Eintrag 1). Die Dipeptide **130** und **131** hingegen konnten in sehr guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten zyklisiert werden (Einträge 2 und 3). Das Lysin-abgeleitete Dipeptid **132** zeigte, wahrscheinlich aufgrund der freien Aminogruppe der Seitenkette, nur Zersetzung während der Zyklisierung (Eintrag 4).

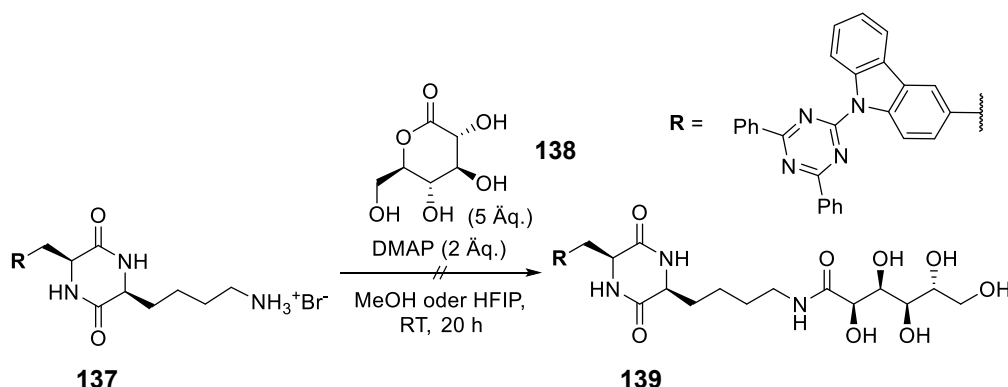
Die Entschützung der DKPs **134** und **135** erwies sich als nicht trivial. Für das Lysinderivat **135** gelang keine Entschützung per Hydrierung, da es entweder zu gar keiner Reaktion aufgrund von Löslichkeitsproblemen kam, oder sich die Verbindung zersetzte. Erst durch stark saure Bedingungen mit HBr in Essigsäure gelang die Entschützung zum Hydrobromid in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 5). Unter gewöhnlichen, hydrogenolytischen Bedingungen für die Entschützung der CBz-Gruppe fand keine Reaktion statt (Eintrag 1). Eine Zugabe von TFA statt Essigsäure zur Erhöhung der Löslichkeit führte hingegen nur zur Zersetzung (Eintrag 2). In 1 M HCl fand aufgrund von Löslichkeitsproblemen überhaupt keine Reaktion statt, trotz der Säurelabilität der CBz-Gruppe. Mit HBr in Essigsäure gelang es hingegen, das Produkt erstmals zu isolieren (Eintrag 4). Durch Optimierung der Aufarbeitung und Erhöhung des Überschusses an HBr konnte die Ausbeute bis auf 63 % gesteigert werden (Einträge 5 und 6). Durch zusätzliche Zugabe von TFA für eine noch bessere Löslichkeit gelang es schließlich, die Ausbeute auf über 80 % zu steigern (Eintrag 7).

Tabelle 5. Versuche zur Entschützung des Lysin-abgeleiteten DKPs **135**.

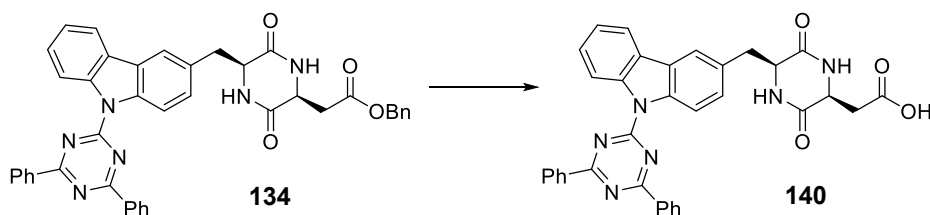
Nr.	Reagenzien	Lösungsmittel	Temperatur, Reaktionszeit	Ausbeute
1	H ₂ (1 bar), Pd/C (20 wt%) ^a	AcOH:MeOH	RT, 18 h	-
2	H ₂ (1 bar), Pd/C (15 wt%) ^a , TFA (5.0 Äq.)	MeOH	RT, 20 h	-
3	HCl (1 M)	-	RT, 16 h	-
4	HBr/AcOH (5.0 Äq.)	AcOH	RT, 2 h	18 %
5	HBr/AcOH (10 Äq.)	AcOH	RT, 1.5 h	45 %
6	HBr/AcOH (10 Äq.)	AcOH	RT, 75 min	63 %
7	HBr/AcOH (10 Äq.)	AcOH:TFA (1:1)	RT, 2 h	86 %

[a] Reagenz mit 10 wt% Pd.

Mit der Zielverbindung **137** wurde noch eine Umsetzung mit Glucono- δ -lacton (**138**) getestet, um so ein DKP mit besonders hydrophilem Amid zu bilden (Schema 20). Die Aufarbeitung der Reaktion scheiterte jedoch an einem untrennbaren Produktgemisch.

**Schema 20.** Versuchte Darstellung des Gluconsäureamid-funktionalisierten DKPs **139**.

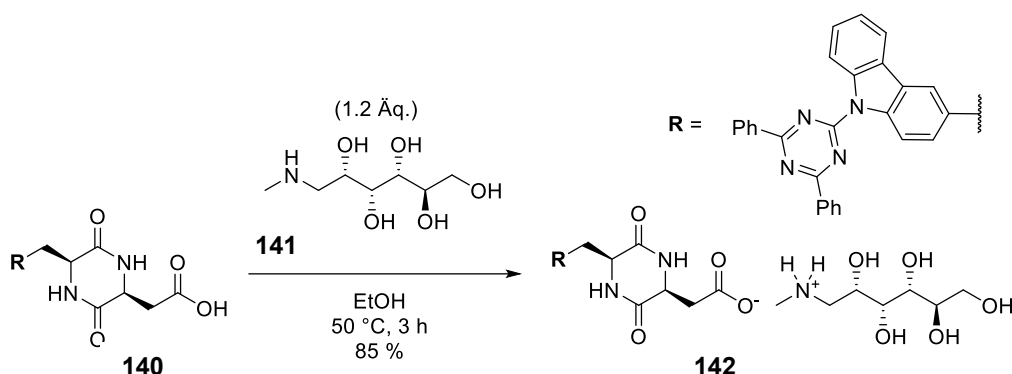
Gleichzeitig zur Entschützung von **135** wurde die Entschützung von **134** erprobt (Tabelle 6). Auch hier führte die Hydrierung in Gegenwart von TFA zur Erhöhung der Löslichkeit nur zur Zersetzung (Eintrag 1). Eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks unter Verwendung von Ethylacetat als Lösungsmittel schlug ebenfalls fehl (Eintrag 2). Schließlich konnte das Produkt unter stark LEWIS-sauren Bedingungen durch Einsatz eines Überschusses an BBr₃ erstmals erhalten werden (Eintrag 3).^[204] Durch eine optimierte Aufarbeitung gelang es, die Ausbeute auf über 80 % zu steigern (Eintrag 4). Von einer Verseifung des Esters wurde abgesehen, da bei Versuchen, die Verbindung in Gegenwart von Base zu lösen, es zu starken Löslichkeitsproblemen in allen gängigen Lösungsmitteln kam.

Tabelle 6. Versuche zur Entschützung des Asparaginsäure-abgeleiteten DKPs **134**.

Nr.	Reagenzien	Lösungsmittel	Temperatur, Reaktionszeit	Ausbeute
1	H ₂ (1 bar), Pd/C (15 wt%) ^a , TFA (5.0 Äq.)	MeOH	RT, 20 h	-
2	H ₂ (8 bar), Pd/C (10 wt%) ^a	EtOAc	RT, 18 h	-
3	BBr ₃ (4.0 Äq.)	DCM	-15 °C - RT, 16 h	67 %
4	BBr ₃ (4.0 Äq.)	DCM	-15 °C - RT, 20 h	84 %

[a] Reagenz mit 10 wt% Pd.

Um die Hydrophilie von **140** zu erhöhen, sollte ein Salz aus der Verbindung hergestellt werden. Eine gut geeignete Methode hierfür stellt die Bildung eines Salzes mit *N*-Methyl-D-Glucamin (Meglumin, **141**) dar, da entsprechende Salze organischer Verbindungen häufig um ein Vielfaches besser wasserlöslich sind als beispielsweise entsprechende Natriumsalze.^[205] Die Synthese des Meglumin-Salzes **142** aus **140** gelang durch simples Erhitzen der Verbindung in Ethanol in guter Ausbeute (Schema 21).

**Schema 21.** Umsetzung der freien Säure **140** mit Meglumin (**141**) zum Hydrogelator-DKP **142**.

Damit war die Synthese der Gelatoren abgeschlossen und es standen zwei Verbindungen, das Lysinderivat **137** und das Asparaginsäure-Derivat **142**, für Gelierungs-Experimente zur Verfügung. Die Gesamtausbeute der Synthese von **142** betrug dabei 14.1 % über 8 Stufen, ausgehend von L-Serin (**120**). Die Gesamtausbeute an **137** betrug, ebenfalls von L-Serin (**120**) ausgehend, 19.5 % über 7 Stufen.

3.2.4 Fluoreszenz- und Materialeigenschaften der Gelatoren und ihrer Gele

3.2.4.1 Photophysikalische Eigenschaften der Gelatoren in Lösung

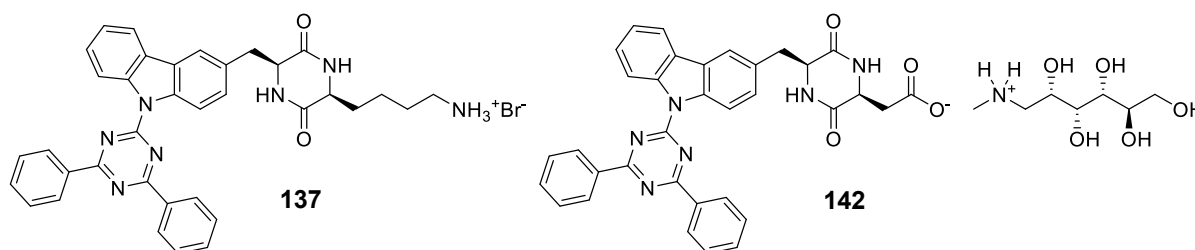


Abbildung 31. Strukturen der Gelatoren **137** und **142**.

Die hergestellten Gelatoren wurden zuerst auf ihre Fluoreszenz- und Absorptionseigenschaften in Lösung hin untersucht. Dabei zeigte sich für beide Verbindungen eine Solvatochromie der Fluoreszenz (Abbildung 32 & Abbildung 33; Tabelle 7 & Tabelle 8).

Tabelle 7. Photophysikalische Daten des Lysin-abgeleiteten DKPs **137** in verschiedenen Lösungsmitteln ($c = 10 \mu\text{M}$).^[184]

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{FL}} / \text{nm}^a$	$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Phi_{\text{FL}} / \%$	$\tau_{\text{avg}} / \text{ns}^b$	$k_r / 10^8 \text{s}^{-1}^c$	$k_{\text{nr}} / 10^8 \text{s}^{-1}^c$
HFIP	323	545	12611	≤ 0.1	-	-	-
DMSO	327	537	11959	3.1	8.23	0.038	1.18
DMF	326	528	11735	2.6	8.23	0.032	1.18
MeCN	325	528	11830	1.7	6.51	0.026	1.51
MeOH	324	525	11817	1.2	3.74	0.032	2.64
iPrOH	325	498	10689	3.6	9.12	0.039	1.06
THF	327	498	10501	3.9	12.4	0.031	0.78
H ₂ O	329	465	8890	2.6	6.57	0.040	1.48

[a] $\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$. [b] $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$. [c] k_r und k_{nr} wurden wie folgt berechnet: $k_r = \Phi_{\text{FL}}/\tau_{\text{avg}}$ und $k_{\text{nr}} = (1-\Phi_{\text{FL}})/\tau_{\text{avg}}$.

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz von **137** in Lösung betrug bis zu $\Phi_{\text{FL}} = 3.9 \%$ in THF, während sie in Methanol nur $\Phi_{\text{FL}} = 1.2 \%$ betrug und in HFIP zu gering zur Bestimmung war. In den sehr polaren Lösungsmitteln HFIP, DMSO, DMF, Acetonitril und Methanol befand sich das Fluoreszenzmaximum zwischen $\lambda_{\text{FL}} = 525 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{FL}} = 545 \text{ nm}$, während es in H₂O bei $\lambda_{\text{FL}} = 465 \text{ nm}$ lag. Dies kann durch die Aggregation der Verbindung in H₂O erklärt werden, welche zur hypsochromen Verschiebung des Emissionsmaximums führt. Die Lebensdauern der Fluoreszenz lagen zwischen $\tau_{\text{avg}} = 3.74 \text{ ns}$ in Methanol und $\tau_{\text{avg}} = 12.4 \text{ ns}$ in THF.

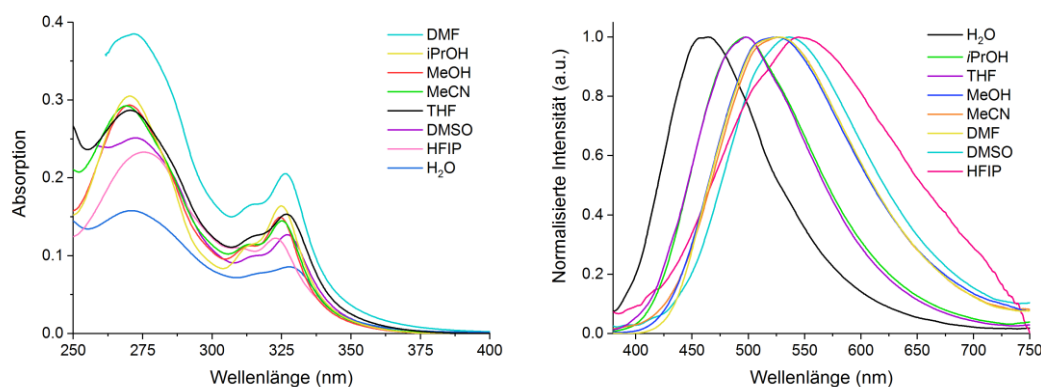


Abbildung 32. (Links) UV-vis Absorptionsspektrum des von Lysin-abgeleiteten DKPs **137** in verschiedenen Lösungsmitteln. (Rechts) Normalisierte Fluoreszenzspektren von **137** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$). $c = 10 \mu\text{M}$.^[184]

142 besaß sehr ähnliche Fluoreszenzeigenschaften wie **137** in Lösung, wobei die Quantenausbeuten leicht unterschiedlich waren und **142** in THF die höchste Quantenausbeute von $\Phi_{FL} = 5.4\%$ zeigte. Die Fluoreszenz-Maxima der Verbindungen unterschieden sich kaum (Unterschiede ≤ 5 nm), außer im Falle des Lösungsmittels Acetonitril. In diesem Lösungsmittel zeigte **142** ein Maximum von $\lambda_{FL} = 497$ nm und **137** ein Maximum von $\lambda_{FL} = 528$ nm. Der große Unterschied kann durch eine Aggregation aufgrund einer unterschiedlichen Löslichkeit der verschiedenen ionischen Seitenketten erklärt werden. **142** ist deutlich polarer und besitzt durch das Kation mehr H-Brücken-Donoren als **137**, wodurch die Löslichkeit der ionischen Seitenkette in Acetonitril verringert ist, was wiederum zu (mehr) Aggregation führen könnte. Ein unterstützendes Argument hierfür ist die Wirkung der Lösungsmittel H₂O und THF. Von allen getesteten Lösungsmitteln war H₂O aufgrund seiner hohen Polarität das schlechteste Lösungsmittel für eine Solvatisierung des heterocyclischen Teils der Gelatoren, aber eines der besten für die Solvatisierung der ionischen Seitenketten der Gelatoren. Im Gegensatz dazu war THF das beste Lösungsmittel zum Solvatisieren des heterozyklischen Teils der Gelatoren und eines der schlechtesten Lösungsmittel zum Solvatisieren der ionischen Seitenketten der Gelatoren.

Tabelle 8. Photophysikalische Daten des von Asparaginsäure-abgeleiteten DKPs **142** in verschiedenen Lösungsmitteln ($c = 10 \mu\text{M}$).^[184]

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{FL}} / \text{nm}^a$	$\Delta\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Phi_{\text{FL}} / \%$	$\tau_{\text{avg}} / \text{ns}^b$	$k_r / 10^8 \text{s}^{-1} c$	$k_{\text{nr}} / 10^8 \text{s}^{-1} c$
HFIP	324	547	12583	≤ 0.1	-	-	-
DMSO	327	542	12131	2.1	6.05	0.035	1.62
DMF	327	536	11924	2.4	6.41	0.037	1.52
MeOH	325	529	11866	0.9	2.89	0.031	3.43
iPrOH	325	502	10849	2.8	6.75	0.041	1.44
THF	326	502	10755	5.4	12.6	0.043	0.75
MeCN	326	497	10554	2.3	6.10	0.038	1.60
H ₂ O	329	464	8843	3.4	7.81	0.044	1.24

[a] $\lambda_{\text{ex}} = 335$ nm. [b] $\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm. [c] k_r und k_{nr} wurden wie folgt berechnet: $k_r = \Phi_{\text{FL}}/\tau_{\text{avg}}$ und $k_{\text{nr}} = (1-\Phi_{\text{FL}})/\tau_{\text{avg}}$.

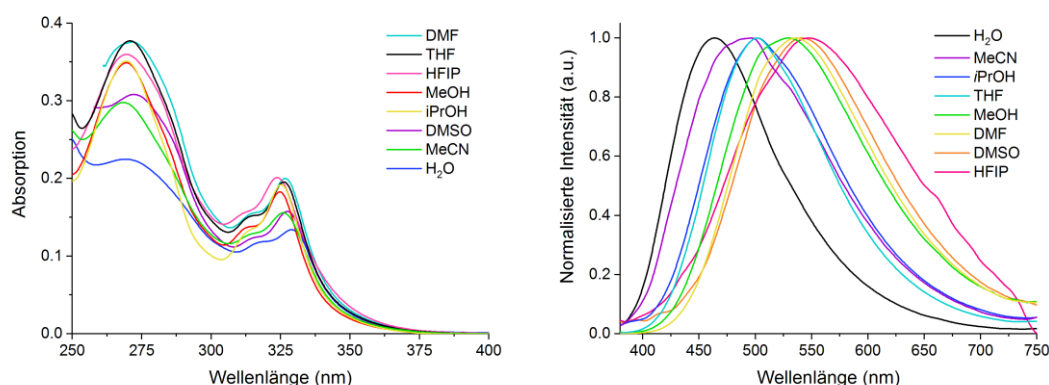


Abbildung 33. (Links) UV-vis Absorptionsspektrum des von Asparaginsäure-abgeleiteten DKPs **142** in verschiedenen Lösungsmitteln. (Rechts) Normalisierte Fluoreszenzspektren von **142** in verschiedenen Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{ex}} = 335$ nm). $c = 10 \mu\text{M}$.^[184]

Im Falle von H₂O würde die Aggregation dann durch die extrem schlechte Löslichkeit der heterozyklischen Systeme verursacht, was zur hypsochromen Emission ($\lambda_{\text{FL}} = 464/465$ nm) führt. Im Falle von THF wurde die Aggregation durch die schlechte Löslichkeit der ionischen Seitenketten

und/oder der DKP-Ringe verursacht, was ebenfalls zu einer hypsochromen Emission ($\lambda_{FL} = 502/498 \text{ nm}$) führte, die jedoch aufgrund der solvatisierenden Wirkung auf das heterozyklische System nicht so stark ist. Auf der Grundlage der Fluoreszenzmaxima können die Lösungsmittel in drei "Aggregations"-Kategorien eingeteilt werden: A) H_2O , $\lambda_{FL} = 464/465 \text{ nm}$; B) THF, iPrOH, MeCN (nur **142**), $\lambda_{FL} = 497 \text{ nm} - 502 \text{ nm}$; C) DMF, DMSO, HFIP, MeOH, MeCN (nur **137**), $\lambda_{FL} = 525 \text{ nm} - 547 \text{ nm}$. Das Lösungsmittel H_2O (A) solvatisiert nur den nicht-aromatischen Teil der Gelatoren, während Lösungsmittel der Kategorie B nur das heterozyklische System gut solvatisieren. In der Kategorie C hingegen solvatisieren alle aufgeführten Lösungsmittel die gesamten Gelatoren (für $c = 10 \mu\text{M}$). Für die Fluoreszenz von **142** wurde gefunden, dass diese in H_2O über mindestens fünf Größenordnungen praktisch unabhängig von der Konzentration war (Abbildung 103, Anhang). Dies deutete darauf hin, dass die Verbindung in jeder getesteten Konzentration bereits aggregiert vorlag.

Um die Aggregationseigenschaften der Gelatoren in Lösung genauer zu untersuchen, wurden beide Gelatoren in Konzentrationen von $c = 100 \mu\text{M}$ zu verschiedenen Teilen jeweils in HFIP oder DMSO gelöst, mit H_2O verdünnt und die Fluoreszenzspektren gemessen (Abbildung 34, Abbildung 35).

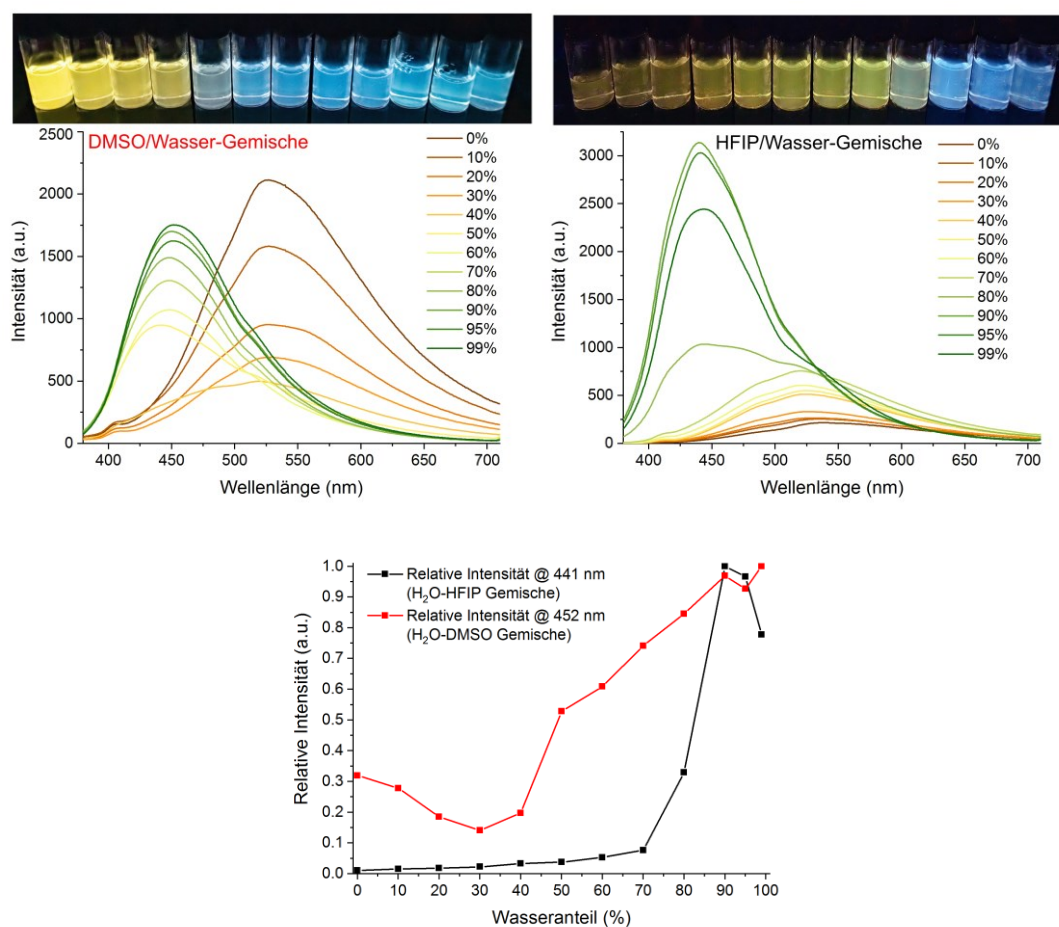


Abbildung 34. AIBSE-Verhalten von **137** in DMSO/ H_2O und HFIP/ H_2O Gemischen mit steigendem Wasseranteil.^[184] (Oben links) Fluoreszenzspektren von DMSO/ H_2O Gemischen (Wasseranteil in Legende). (Oben rechts) Fluoreszenzspektren von HFIP/ H_2O Gemischen (Wasseranteil in Legende). (Unten) Vergleich der normalisierten Fluoreszenzintensitäten an den respektiven Aggregationsmaxima. $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$, $c = 100 \mu\text{M}$ in allen Fällen.

Hier zeigte sich deutlich die aggregationsbedingte, hypsochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums durch Erhöhung des Wasseranteils in den Gemischen. Aufgrund der stark unterschiedlichen Quantenausbeuten in H₂O und HFIP ergab sich dort zudem eine Art pseudo-AIE Effekt (pseudo, da AIE mit keiner Verschiebung des Emissionsmaximums verbunden ist^[14]). In beiden Fällen wird der beobachtete Effekt als AIBSE (*aggregation-induced blue-shifted emission*) bezeichnet.^[206]

Die geringe Quantenausbeute der Gelatoren in HFIP und zuvor auch in Methanol kann unter Zunahme der Verdünnungsreihen mit einer für die Fluoreszenz störenden Ausbildung von H-Brücken zwischen dem Lösungsmittel und den Triazin-Stickstoffen erklärt werden. Diese zeigt sich in den Verdünnungen durch die anfänglich abnehmende Fluoreszenzintensität im DMSO/H₂O-Gemisch (= mehr H-Brücken durch Wasser) und durch den sprunghaften Anstieg der Emissionsintensität unter gleichzeitiger Verschiebung des Emissionsmaximums in der HFIP-Reihe. Wird eine kritische H₂O-Konzentration im jeweiligen Lösungsmittel erreicht, aggregieren die aromatischen Systeme der Gelatoren und eine Ausbildung von H-Brücken des Lösungsmittels mit den Triazin-Stickstoffen wird unterbunden, wodurch sprunghaft die Fluoreszenz-Quantenausbeute

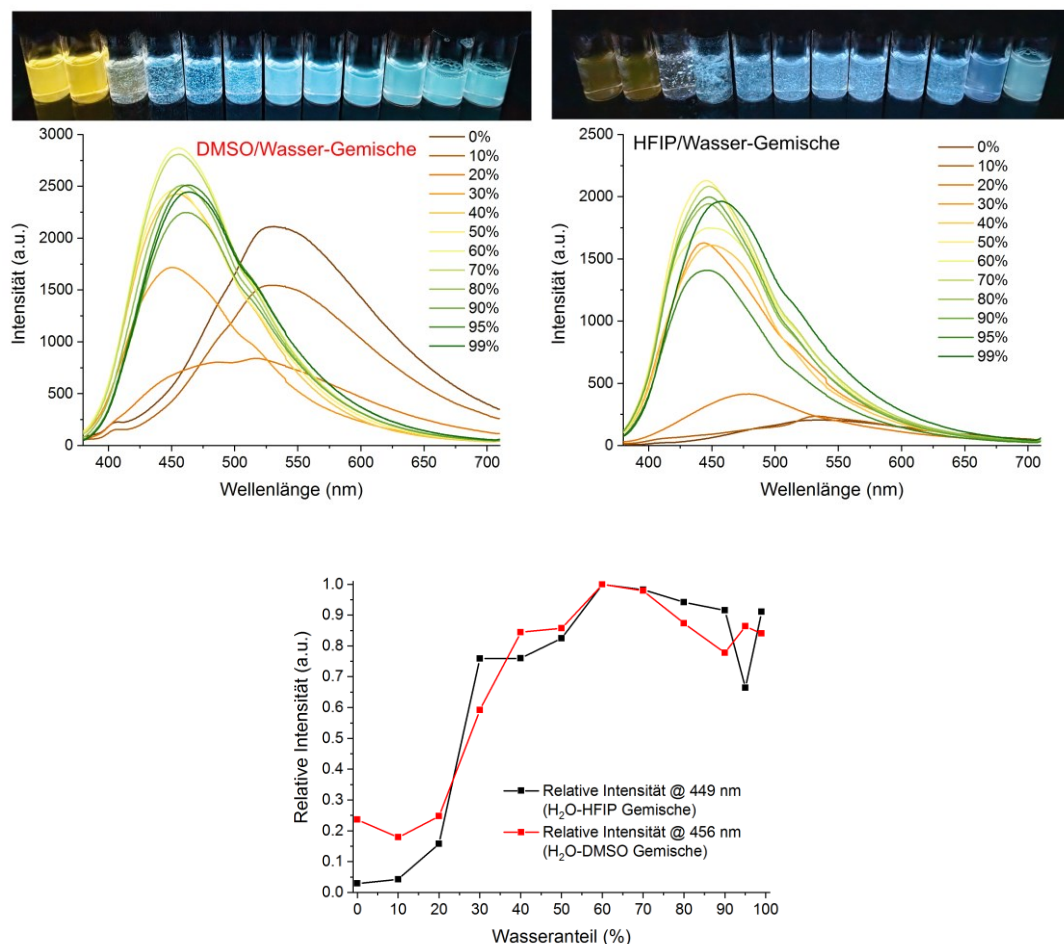


Abbildung 35. AIBSE-Verhalten von **142** in DMSO/H₂O und HFIP/H₂O Gemischen mit steigendem Wasseranteil.^[184] (Oben links) Fluoreszenzspektren von DMSO/H₂O Gemischen (Wasseranteil in Legende). (Oben rechts) Fluoreszenzspektren von HFIP/H₂O Gemischen (Wasseranteil in Legende). (Mitte) Vergleich der normalisierten Fluoreszenzintensitäten an den respektiven Aggregationsmaxima. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$, $c = 100 \text{ } \mu\text{M}$ in allen Fällen.

steigt. Für den Asparaginsäure-abgeleiteten Gelator **142** zeigte sich ein ähnliches Bild. Hier fand die Aggregation, verdeutlicht durch die blaue Fluoreszenz, jedoch schon bei deutlich kleineren Wasseranteilen statt als bei **137**. Zudem kam es zu Präzipitaten, welche in geringem Maße die Messungen störten.

3.2.4.2 Gelierungsexperimente mit dem Lysinderivat **137**

Für das Lysinderivat **137** wurde eine exzellente Löslichkeit durch Zugabe von TFA zu Suspensionen der Verbindung in organischen Lösungsmitteln gefunden. Im Nachhinein wurde dieselbe Löslichkeit durch TFA für alle synthetisierten **DPhCzT (38)**-Derivate gefunden. In jedem Fall ging das Lösen mittels TFA auch mit einer Gelbfärbung der Lösung einher, welche sich als zusätzliche, breite Absorption im UV-Spektrum bei ca. 375 nm zeigte. Da dies auf eine Interaktion von TFA und Luminophor zurückzuführen sein musste, sprach dies weiter für die Ausbildung von H-Brücken zwischen Triazin-Stickstoffen und TFA. Die TFA-vermittelte Löslichkeit wurde schließlich genutzt, um mit **137** Gele aus HFIP durch H₂O-Zugabe herzustellen (Abbildung 36).

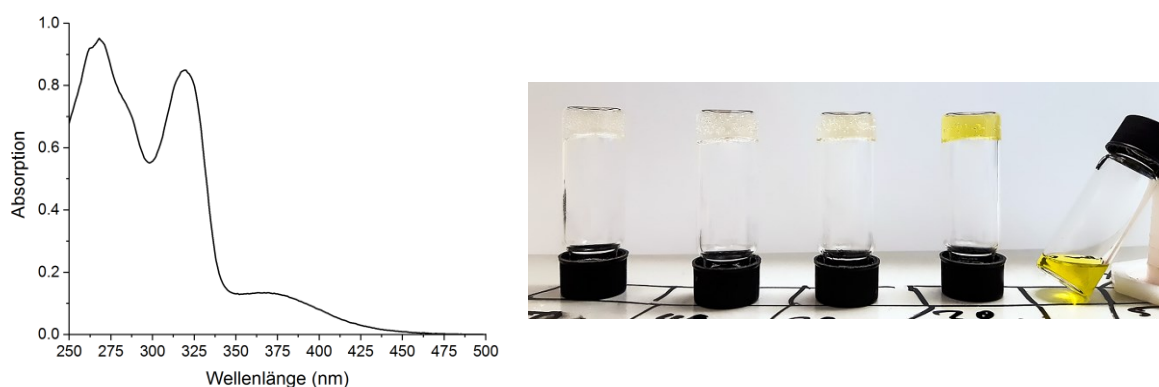


Abbildung 36. (Links) UV-vis Absorptionsspektrum von **137** in DCM ($c = 10 \mu\text{M}$) mit 1 % TFA. (Rechts) Gele aus **137** (0.5 wt%) und HFIP/TFA Gemischen mit verschiedenen Wasseranteilen, 24 h nach Wasserzugabe.^[184] Von links nach rechts: (50, 40, 30, 20, 10) vol% H₂O. Der TFA-Anteil betrug jeweils ca. 7.6 Äq. bezogen auf **137**.

Dabei setzte eine stärkere Entfärbung der Lösung ein, je höher der Wasseranteil im Gel war. Aufgrund der löslichkeitsvermittelnden TFA-Triazin Wechselwirkung kann die Gelbfärbung als Indikator für de-aggregierte, aromatische Systeme angesehen werden. Dies bedeutet, dass im sichtbar gelben Gel mit 20 vol% H₂O entweder teils noch gelöster Gelator vorlag, oder eine Aggregation der DKP-Ringe stattfand und die aromatischen Systeme teilweise de-aggregiert vorlagen. In diesem Fall wären Gelstruktur und -stabilität vor allem durch Aggregation der DKP-Ringe bedingt, und die aromatischen Systeme würden möglicherweise nur in untergeordneter Rolle hierzu beitragen. Das zugegebene Wasser kann auf zwei verschiedene Arten eine Gelierung induzieren: Auf der einen Seite kann es durch den hydrophoben Effekt zu einer Aggregation der aromatischen Systeme führen und so die Gelierung einleiten, auf der anderen Seite könnte es durch kompetitive H-Brücken mit HFIP und TFA die löslichkeitsvermittelnden H-Brücken dieser beiden Stoffe mit dem Heterozyklus sowie dem DKP-Ring stören.^[184]

Es war aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht möglich, reine Hydrogele aus **137** (mit oder ohne TFA Zugabe) herzustellen. Stattdessen wurde gefunden, dass die Verbindung aus Lösungen in

TFA und DCM oder HFIP durch Zugabe eines weiteren Lösemittels leicht Gele formte. Aufgrund der guten Mischbarkeit von HFIP mit Lösungsmitteln verschiedenster Polarität wurde daraufhin die Gelierbarkeit von **137** aus HFIP/TFA-Gemischen getestet (Abbildung 37). Es zeigte sich, dass die Verbindung von allen getesteten Lösungsmittelgemischen nur mit den Co-Solvenzien DCM und Toluol keine Gele formte (Nr. 11, 12), sondern gelöst blieb. Mit den Co-Solvenzien Aceton, Acetonitril und Ethylacetat (Nr. 4, 5, 10) wurden zunächst keine Gele gebildet. Erst nach längerem Stehen bildeten sich diese innerhalb von 3 Tagen. Mit den Co-Solvenzien Methanol, Isopropanol, THF und 1,4-Dioxan wurden opake Gele erhalten (Nr. 2, 3, 8, 9), während mit den Co-Solvenzien Wasser, Aceton, Acetonitril, DMF und DMSO fast klare bis klare Gele erhalten wurden (Nr. 1, 4-7). Die Gele mit den Co-Solvenzien Wasser, Acetonitril und 1,4-Dioxan (Nr. 1, 5, 9) zeigte darüber hinaus eine leichte, dunkelgelbe Verfärbung. Diese lässt sich im Falle von 1,4-Dioxan vermutlich auf eine Lichtempfindlichkeit und den daraus resultierenden Zersetzungsprodukten zurückführen. Interessanterweise zeigten fast alle Gele die Tendenz, mit längerem Stehen klarer zu werden. Die Ergebnisse zeigten, dass das Lysinderivat **137** zwar ein potenter Gelator war, die Bedingungen für Gelierungen jedoch eher exotisch waren. Da das eigentliche Ziel ein Hydrogelator war, wurde der Fokus im Folgenden auf das Asparaginsäurederivat **142** gelegt.

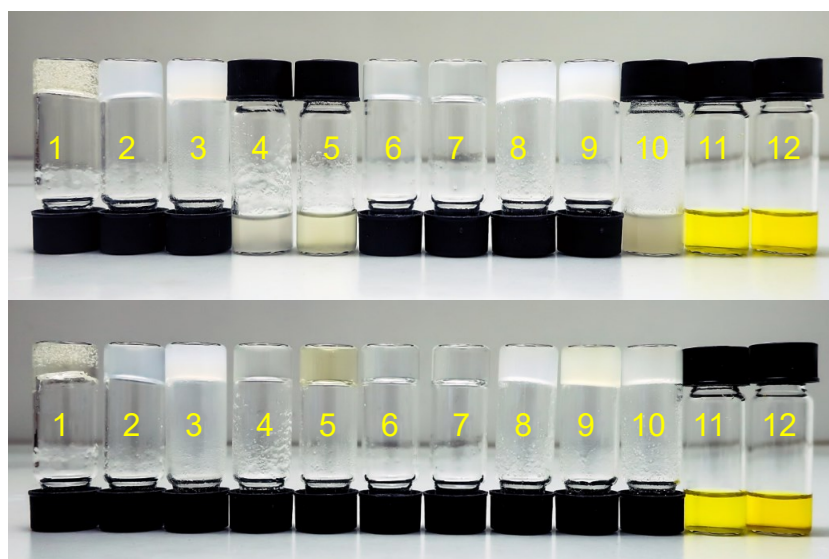


Abbildung 37. Gele und Gemische aus **137** (10 mg/mL), HFIP+TFA (500 μ L + 15 μ L) und einem Co-Solvens (500 μ L).^[184] (Oben) Gemische 1 h nach Zugabe des Co-Solvens. (Unten) Gemische 3 d nach Zugabe des Co-Solvens. Co-Solvens: 1) H₂O; 2) MeOH; 3) *i*-PrOH; 4) Aceton; 5) CH₃CN; 6) DMF; 7) DMSO; 8) THF; 9) 1,4-Dioxan; 10) EtOAc; 11) Toluol; 12) DCM.

3.2.4.3 Gelierungsexperimente mit dem Asparaginsäure-Derivat **142**

Das Asparaginsäure-abgeleitete DKP **142** war zunächst in Wasser unlöslich. Es konnte jedoch, nachdem es mittels eines Vortexers fein suspendiert wurde, durch Erhitzen auf 80 °C in ein klares Sol überführt werden.⁵ Dieses Sol zeigte eine blaue Fluoreszenz und eine merkbar erhöhte Viskosität im Vergleich zu reinem Wasser. Weiterhin konnte es mittels Glucono- δ -lacton (**138**)^[207] in klare Hydrogele überführt werden. Diese zeigten ebenfalls blaue Fluoreszenz (Abbildung 38).

⁵ Dass es sich beim Sol um keine Lösung handelte, zeigte ein einfaches Experiment. Das Sol wurde mittels eines Spritzenfilters (Partikelgröße < 0.3 μ m) filtriert, woraufhin die filtrierte Lösung praktisch keine Fluoreszenz mehr aufwies.

Die geringste Konzentration, bei der noch eine Gelierung stattfand (CGC), betrug mit GdL nur 0.3 wt% (3.9 mM). Es fand keine Gelierung statt, wenn GdL im Unterschuss hinzugegeben wurde.



Abbildung 38. Sol und Hydrogelierung von **142**.^[184]
1) Suspension von **142** in Wasser (1 wt%) nach dem Vortex-Mixer; 2) Sol, nach Erhitzen der Suspension auf 80 °C für 10 min; 3) Sol unter 365-nm UV Licht; 4) Hydrogel nach Zugabe von Glucono- δ -lacton (5.0 Äq.); 5) Hydrogel unter 365 nm UV-Licht.

Die Temperatur während der Überführung der Suspension zum Sol, sowie die Verweildauer bei dieser Temperatur, haben vermutlich starke Einflüsse auf die anschließende Hydrogelierung und die Eigenschaften des resultierenden Gels. Dies zeigten DRAPER *et al.* bereits für einige peptidbasierte Hydrogelatoren.^[208] Daher wurde dieser Schritt vor allen Gelierungsversuchen immer gleich durchgeführt. Da neben Säuren häufig auch Metallionen eine Hydrogelierung induzieren können und die so hergestellten Hydrogele dramatisch in ihren Eigenschaften variieren können,^[209,210] wurde getestet, welche ionischen Additive eine Hydrogelierung von **142** induzieren konnten (Abbildung 39).

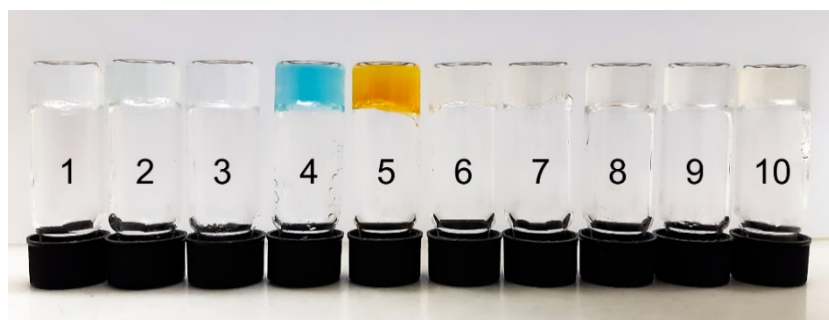


Abbildung 39. Hydrogele aus **142** (1 wt% in H₂O) und unterschiedlichen Additiven (3.0 Äq. jeweils), 24 h nach Zugabe des Additivs.^[184]
1) Zn(OAc)₂ · 2 H₂O; 2) Ni(OAc)₂ · 3 H₂O; 3) MgSO₄ · 7 H₂O; 4) CuSO₄ · H₂O; 5) FeSO₄ · 7 H₂O; 6) AcOH; 7) TFA; 8) Glucono- δ -lacton (**138**); 9) (*n*-Bu)₄N⁺BF₄⁻; 10) Ph₂I⁺(OTf)⁻.

In allen Fällen wurden klare Hydrogele erhalten. Alle getesteten, zweiwertigen Metallionen (Zn²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺) führten zur Hydrogelierung von **142** (Nr. 1-5). Ebenso die verschiedenen Säuren Essigsäure, TFA und GdL (Nr. 6-8) und das quartäre Ammoniumsalz (*n*-Bu)₄N⁺BF₄⁻ (Nr. 9). Das Iodoniumsalz Ph₂I⁺(OTf)⁻ sollte eigentlich als Photosäure getestet werden,^[211] führte jedoch allein durch dessen Zugabe bereits zur Gelierung von **142**. Eine UV-Bestrahlung dieses Gels führte zu dessen rascher Zersetzung unter Gelbfärbung und der Bildung von Präzipitaten.

Leider war die Gelierung in keinem Fall reversibel (getestet wurde ein Erhitzen bis 95 °C). Daher wurde weiter getestet, ob, wie im Falle des Lysinderivats **137**, eine Gelierung auch durch Lösungsmittelgemische möglich ist. Dazu wurde das wässrige Sol von **142** mit dem gleichen Volumen eines Co-Solvens versetzt. Die Proben wurden nach 1 h und 17 h (Abbildung 40, nur nach 17 h) jeweils auf den Zustand der Mischungen (Sol, Flüssig, Gel, Präzipitat) hin untersucht

und anschließend auf 80 °C erhitzt (Abbildung 41). 1 h und 17 h (Abbildung 42, nur nach 17 h) nach dem Erhitzen wurde der Zustand erneut festgestellt und das Erhitzen wiederholt. Das gesamte Experiment wurde zudem mit zusätzlichem Meglumin (**141**) wiederholt, da hier ein positiver Einfluss auf die Gelierbarkeit festgestellt wurde. Eine detaillierte, tabellarische Auflistung der Zustände befindet sich im Anhang dieses Kapitels.

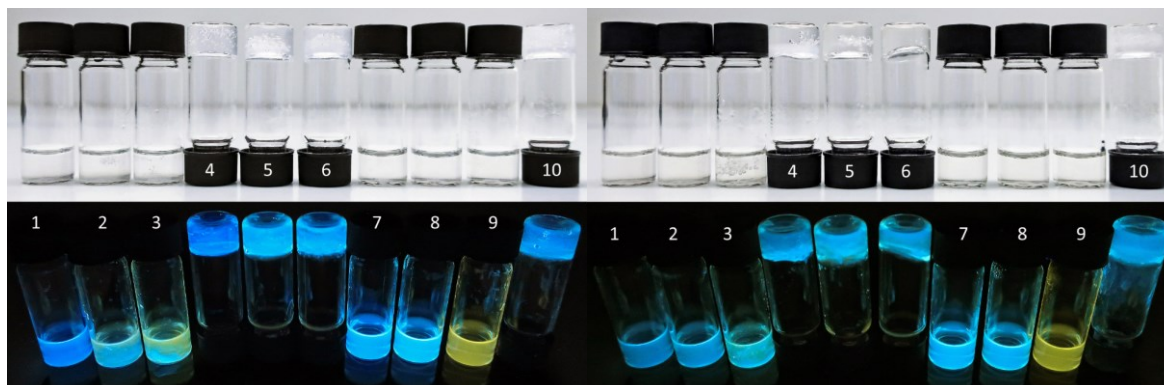


Abbildung 40. Wasser/Co-Solvens Mischungen von **142** (10 mg/mL, links) und **142** + Meglumin (**141**, je 10 mg/mL, rechts).^[184] Unter Tageslicht (oben) und 365 nm UV-Licht (unten). 17 h nach Zugabe des Co-Solvens. Co-Solvenzien: 1) MeOH; 2) EtOH; 3) *i*-PrOH; 4) HFIP; 5) Aceton; 6) CH₃CN; 7) DMSO; 8) DMF; 9) THF; 10) 1,4-Dioxan.

Aus Abbildung 40 wird deutlich, dass nur die H₂O/THF-Mischung (Nr. 9) den Gelator vollständig löste, was anhand der gelben Fluoreszenz sichtbar ist. In allen anderen Fällen lag entweder ein Sol vor (Nr. 1-3, 7-9), oder ein Gel (Nr. 4-6, 10). Direkt nach dem Erhitzen auf 80 °C konnte hingegen beobachtet werden, dass sich fast alle Gemische in der Wärme lösten. Nur die Gemische Nr. 4 & 10 verblieben als Gele (Co-Solvenzien HFIP & 1,4-Dioxan, beide ohne zusätzliches Meglumin (**141**)).

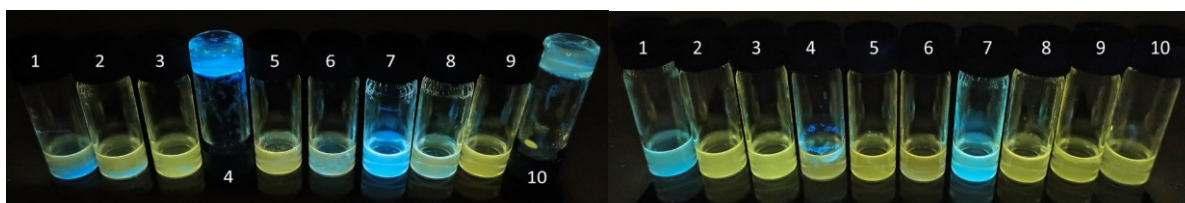


Abbildung 41. Wasser/Co-Solvens Mischungen von **142** (10 mg/mL, links) und **142** + Meglumin (**141**, je 10 mg/mL, rechts).^[184] Unter 365 nm UV-Licht. 20 - 100 s nach Erhitzen der Proben der vorherigen Abbildung auf 80 °C für 10 min. Co-Solvenzien: 1) MeOH; 2) EtOH; 3) *i*-PrOH; 4) HFIP; 5) Aceton; 6) CH₃CN; 7) DMSO; 8) DMF; 9) THF; 10) 1,4-Dioxan. Die Proben Nr. 1, 2 und 3 des linken Bildes sowie die Proben Nr. 1 und 7 des rechten Bildes waren unmittelbar nach Entnahme aus dem Heizblock ebenfalls vollständig gelb fluoreszierend.

Bei den Versuchen ohne zusätzliches **141** lösten sich die Proben mit Acetonitril und DMF nicht vollständig in der Wärme (Nr. 6, 8), während die Probe mit DMSO (Nr. 7) weiterhin ein blaufluoreszierendes Sol bildete. Unter den Proben mit zusätzlichem **141** hingegen enthielt allein die Probe mit HFIP (Nr. 4) ungelöste Feststoffe. 17 h nach dem Abkühlen zeigte sich ein gänzlich anderes Bild als nach dem Stehenlassen nach Zugabe der Co-Solvenzien. In fast allen Fällen hatten sich Gele gebildet. Nur unter den Proben mit den Co-Solvenzien Methanol, DMSO und THF (Nr. 1, 7, 9) ohne zusätzliche Gabe von **141** bildeten sich keine Gele, während unter zusätzlicher Gabe von **141** sich nur mit den Co-Solvenzien HFIP und THF keine Gele bildeten (Nr. 4, 9) (bzw.

im Falle von HFIP nur teilweise). Darüber hinaus waren fast alle Gele, welche unter zusätzlicher Meglumin (**141**)-Gabe hergestellt wurde, durchsichtig. Nur das Gel mit Co-Solvens 1,4-Dioxan (Nr. 10) war leicht opak.

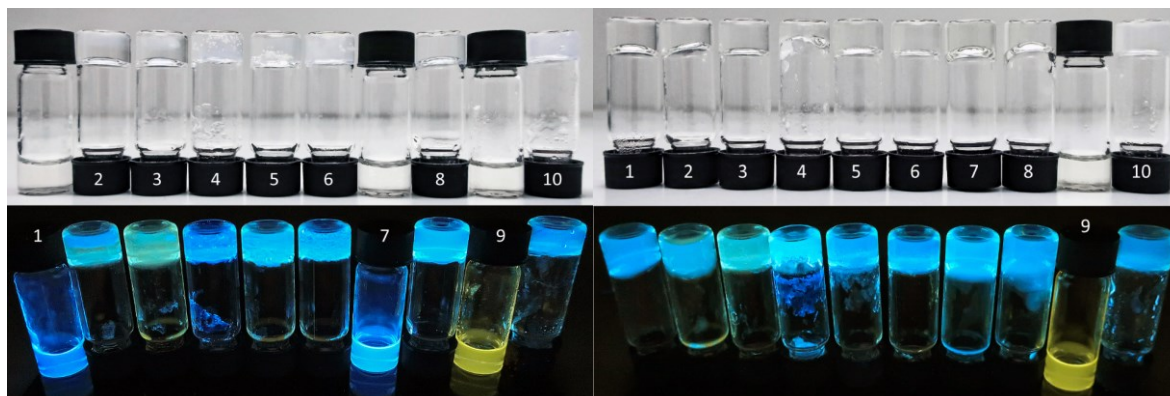


Abbildung 42. Wasser/Co-Solvens Mischungen von **142** (10 mg/mL, links) und **142** + Meglumin (**141**, je 10 mg/mL, rechts). Unter Tageslicht (oben) und 365 nm UV-Licht (unten). 24 h nach Erhitzen auf 80 °C.^[184]
Co-Solvenzien: 1) MeOH; 2) EtOH; 3) *i*-PrOH; 4) HFIP; 5) Aceton; 6) CH₃CN; 7) DMSO; 8) DMF; 9) THF; 10) 1,4-Dioxan.

Insgesamt zeigten die Experimente, wie durch die Wahl geeigneter Co-Solvenzien und Additive die Gelierbarkeit von **142** bedeutend beeinflusst werden kann. Weiterhin bestätigen sie die zuvor erwähnten Ergebnisse von DRAPER *et al.*, wonach bereits das einfache Erwärmen der Gelator-Lösung (bzw. des Sols) die Gelierbarkeit stark beeinflusst.^[208]

Im Folgenden wurden noch Experimente zur Kinetik der Gelierung und zum Einfluss der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches durchgeführt (Abbildung 43). Der Luminophor fungierte dabei als intrinsischer Fluoreszenzfarbstoff, um die zeitliche Entwicklung der Aggregation zu verfolgen. Mittels GdL konnten H₂O/THF-Gemische von **142** zur Gelierung gebracht werden. Bereits eine kleine Änderung in der Komposition der Lösungsmittel zeigte große Wirkung auf die zeitliche Änderung der Fluoreszenzintensität am Aggregationsmaximum. Beide Kurven (für 33 % und 40 % THF/H₂O) zeigten eine leichte „Delle“, eine kurzzeitige Verlangsamung des Anstiegs der Fluoreszenzintensität. Nach CHEN *et al.* entspricht dies einer Annäherung des pH-Wertes der Lösung an den pK_s-Wert der Säure.^[212] Die Autoren untersuchten die Selbstassemblierung eines Naphthalin-basierten Dipeptides und fanden die gleiche Kurvenform wie für die 33 % THF-Kurve. Sie verfolgten die Gelierung mittels Thioflavin T, einem Fluoreszenzfarbstoff, dessen Quantenausbeute sich durch Einschränkung der intramolekularen Rotation erhöht (zum Beispiel durch Einbau in eine Gel-Matrix).^[213] Die eingeschränkte, intramolekulare Rotation ist nach einer quantenchemischen Studie ein Erklärungsansatz für das AIBSE Phänomen.^[20] Zusammengefasst bedeutet dies, dass das beobachtete AIBSE-Phänomen für die Gelatoren durch die Einschränkung der intramolekularen Rotation der **DPhCzT (38)**-Systeme erklärt werden kann. Im Falle eines 50:50 Gemisches von H₂O und THF konnte nach initialer Gelierung kein Gel erhalten werden, sondern nur ein Niederschlag. Bei einer Reduktion der GdL-Äquivalente zeigte sich, dass kurz nach dem Abflachen des Anstiegs der Fluoreszenzintensität am Aggregationsmaximum (mit pH = pK_s) ein Abfall der Intensität begann, welcher mit einer

Präzipitation des Gelators einherging. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Durch Protonierung des Carboxylates sinkt die Löslichkeit des Gelators rapide und es kommt zur Aggregation. Die **DPhCzT (38)**-Reste des Gelators sind durch den hohen THF-Anteil des Lösemittels noch so „beweglich“ sind, dass deren Aggregation möglich ist und in Konkurrenz zur Formung des Hydrogels (= Aggregation der DKP-Ringe) steht. Der Gelzustand, der nur einen metastabilen Zustand, bzw. eine kinetische „Falle“, darstellt, kann überwunden werden und das thermodynamische Minimum (Niederschlag) erreicht werden.^[109]

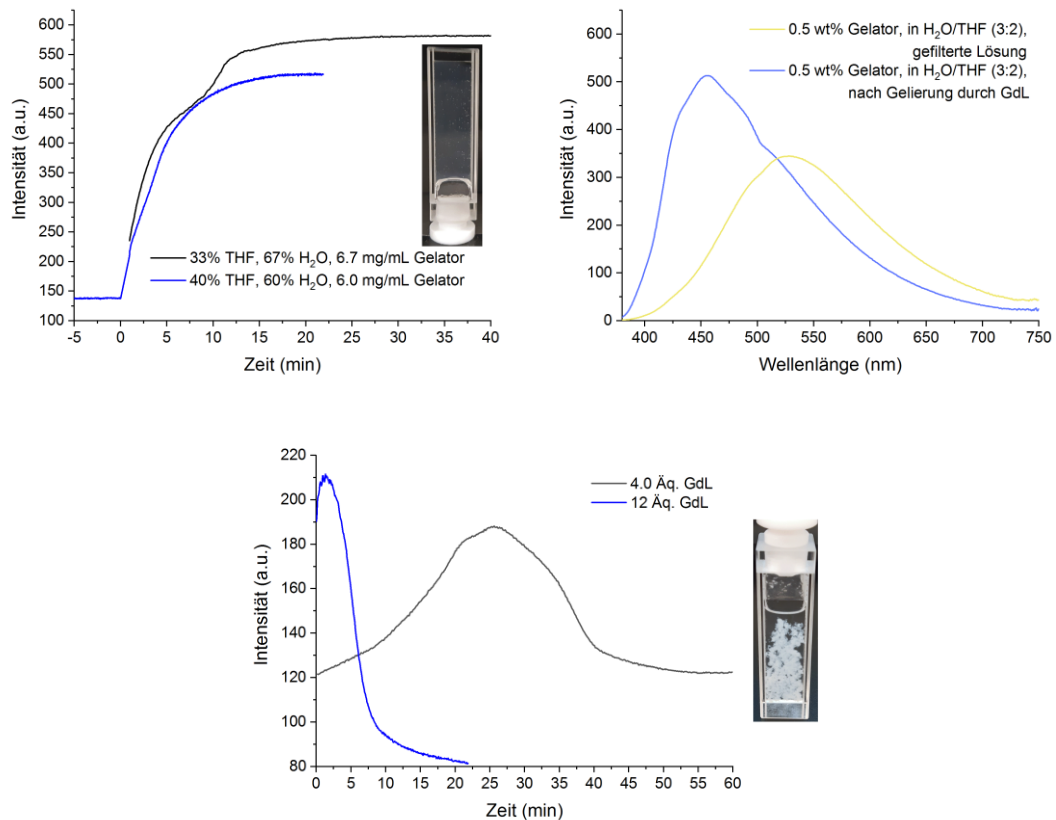


Abbildung 43. Gelierungen aus Wasser/THF-Gemischen von **142** durch GdL sowie Fluoreszenzspektren vor und nach der Gelierung.^[184]
 (Links) Entwicklung der Fluoreszenz-Intensität des Aggregationsmaximums (456 nm) einer gefilterten H₂O/THF-Lösung von **142** nach Zugabe von GdL (12 Äq.) und Bild des entstandenen Hydrogels. (Rechts) Fluoreszenzspektren vor und nach Gelierung der zur blauen Kurve des linken Bildes gehörenden Lösung. (Unten) Entwicklung der Fluoreszenz-Intensität des Aggregationsmaximums (456 nm) einer gefilterten H₂O/THF-(1:1)-Lösung von **142** nach Zugabe von GdL und Bild der entstandenen Suspension. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ in allen Fällen.

3.2.4.4 Fluoreszenz- und Materialeigenschaften der Gelatoren und Gele

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigen diverse Carbazol-Derivate nur deswegen bei Raumtemperatur Phosphoreszenz, da sie in Spuren mit Derivaten des Carbazol-Konstitutionsisomers **49** verunreinigt sind. Keines der synthetisierten Derivate zeigte RTP, weder sichtbar, noch messbar. Im Rahmen der Synthese der Gelatoren wurde Carbazol (**36**) im ersten Schritt iodiert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass **49** bereits unter den oxidativen Bedingungen der Iodierung von Carbazol (**36**) vollständig oxidiert wurde und daher keine Phosphoreszenz in den synthetisierten Verbindungen, oder im Gel, möglich war. Die Veröffentlichung über RTP-aktive Derivate von **49** wurde erst im September 2020 publiziert,^[83] als die synthetischen Arbeiten zu diesem Kapitel bereits praktisch vollständig abgeschlossen waren.

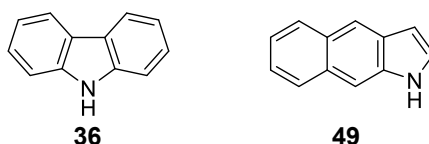


Abbildung 44. Carbazol (**36**) und Phosphoreszenz-auslösende Benzoindol-Verunreinigung **49**.

Das GdL-Gel, für welches die Gelierung durch Erhitzen nicht reversibel war, sowie das H₂O/MeCN + Meglumin (**141**)-Gel mit reversibler Gelierung, wurden durch temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen untersucht. Für das H₂O/MeCN + Meglumin (**141**)-Gel von **142** zeigte sich dabei eine signifikante, bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzemission mit steigender Temperatur (Abbildung 45). Verdeutlicht wurde dies durch einen schrittweisen Farbwechsel der

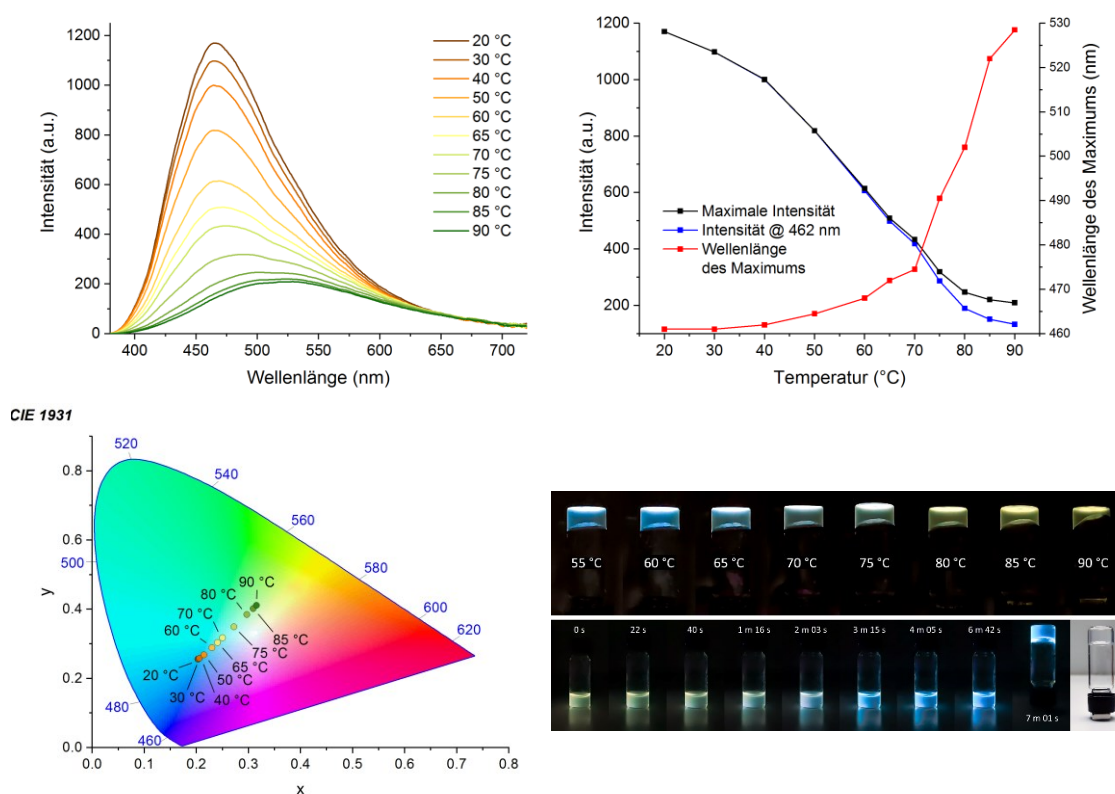


Abbildung 45. Temperaturabhängige Fluoreszenz des Gels von **142** (10 mg/mL) und Meglumin (**141**, 10 mg/mL) aus H₂O:CH₃CN (1:1).^[184] (Oben links) Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren. (Oben rechts) Entwicklung verschiedener Charakteristika der Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von der Temperatur. (Unten links) CIE 1931 Farbraum der Fluoreszenz-Farben bei den verschiedenen Temperaturen. (Unten rechts) Bilder des Gels während des Erhitzens und Abkühlens unter UV-Licht. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ in allen Fällen.

beobachteten Fluoreszenz von Blau über fast Weiß hin zu Gelb. Das Gel zeigte dabei bereits vor Erreichen der Sol-Gel Temperatur eine gelbe Fluoreszenz, was auf de-aggregierte, bzw. solvatisierte, Arylreste hindeutete. Dies verdeutlicht, komplementär zu den vorherigen Ergebnissen, dass die Arylreste des Gelators eher sekundär zur Stabilisierung des Gels beitragen und es primär durch das H-Brücken-Netzwerk der DKP-Ringe zusammengehalten wird. Beim Abkühlen konnte die erneute Gelierung ebenfalls durch den umgekehrten Farbwechsel beobachtet werden. Für das GdL-Gel von **142** zeigte sich keine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzemission mit steigender Temperatur, es wurde lediglich eine fast lineare Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet (Abbildung 46). Eine Abweichung von der Linearität der Abnahme kann dabei vor allem durch ein temperaturbedingtes Aufklaren oder eine Bewegung des Gels in der Küvette während der Messung erklärt werden.

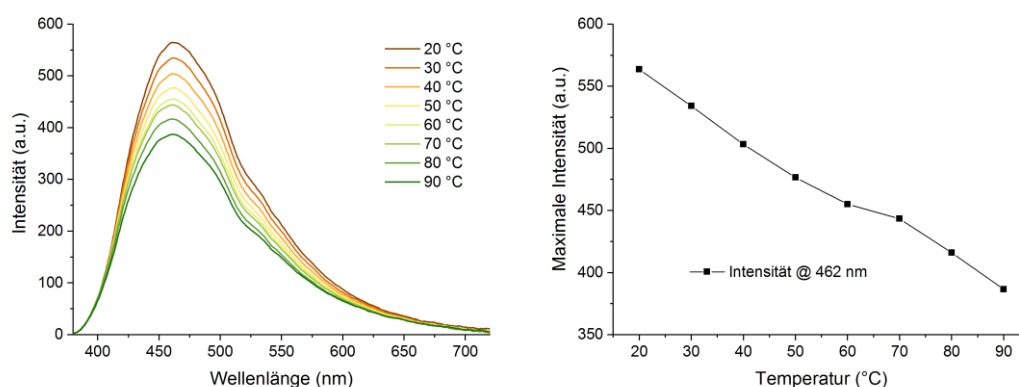


Abbildung 46. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz des Hydrogels von **142** (1 wt%) mit GdL (5.0 Äq.).^[184] (Links) Temperaturabhängige Fluoreszenzspektren. (Rechts) Entwicklung der maximalen Intensität der Fluoreszenzspektren mit steigender Temperatur. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$.

Die fehlende bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzemission mit steigender Temperatur verdeutlicht vor allem den stabilisierenden Effekt der Arylgruppen für das Gel durch deren praktische Unlöslichkeit in H_2O . Weiterhin zeigt sie, dass die temperaturbedingten Änderungen im Fluoreszenzspektrum des $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ + Meglumin (**141**)-Gels von **142** kein reiner Temperatureffekt sind, sondern auf de-Aggregation der Arylreste beruhen.

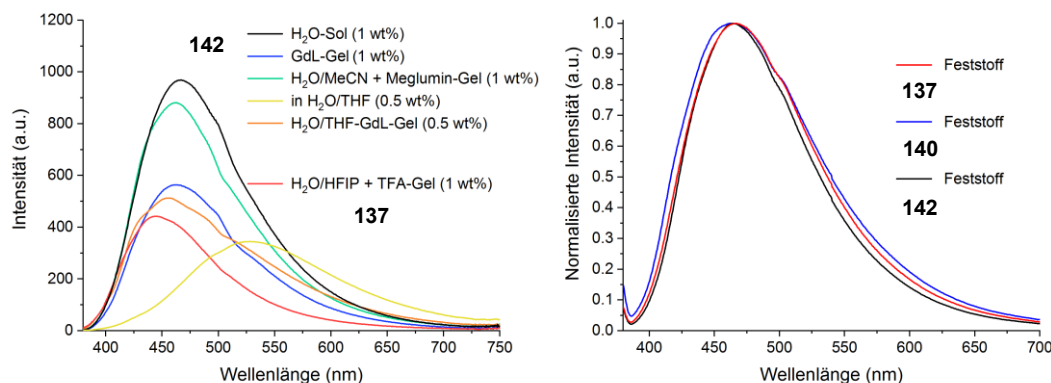


Abbildung 47. Übersicht über die Fluoreszenzspektren von **137**, **140** und **142** in verschiedenen Formulierungen und als Feststoffe.^[184]

Ein Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften der Gele und Feststoffe sollte weitere Erkenntnisse über die hergestellten Gele erbringen (Tabelle 9). Die Quantenausbeuten der Verbindungen waren insgesamt niedrig. Im festen Zustand und im H₂O-Sol von **142** lagen sie insgesamt zwischen $\Phi_{FL} = (3.0 - 3.9) \%$ (Einträge 1-3, 5), während sie im Gelzustand in allen Fällen abnahmen und bei $\Phi_{FL} = (1.9 - 2.7) \%$ lagen (Einträge 6-9). **142** besaß eine Fluoreszenz-Lebensdauer von $\tau_{avg} = 6.30$ ns als Feststoff (Eintrag 1) und als H₂O-Sol eine nur leicht kürzere Lebensdauer von $\tau_{avg} = 5.93$ ns (Eintrag 5). Interessanterweise zeigte das H₂O/GdL-Gel von **142** zwar eine signifikant erhöhte durchschnittliche Fluoreszenz-Lebensdauer nach vier Wochen Alterung, jedoch keine signifikant veränderte Quantenausbeute ($\Phi_{FL} = 2.5 \%$ vor der Alterung und 2.3% danach, Einträge 6 & 7). Die niedrigste Quantenausbeute zeigte die Lösung von **142** in H₂O/THF mit $\Phi_{FL} = 1.2 \%$ (Eintrag 4). Für **137** wurde nach der Gelierung eine Verringerung der Fluoreszenz-Lebensdauer im Vergleich zum Feststoff beobachtet ($\tau_{avg} = 4.37$ ns, Eintrag 9).

Tabelle 9. Übersicht über die Fluoreszenzeigenschaften der Gelatoren **137** und **142** als Feststoffe und Gele, sowie der freien Säure **140**.^[184]

Nr.	Verbindung	Form (Konzentration)	λ_{FL} [nm] ^a	τ_{avg} [ns] ^b	Φ_F [%]	k_r [10^8 s ⁻¹] ^c	k_{nr} [10^8 s ⁻¹] ^c
1	142	Feststoff	465	6.30 ± 0.16	3.9	0.062	1.53
2	137	Feststoff	466	5.54 ± 0.13	3.8	0.069	1.74
3	140	Feststoff	463	5.46 ± 0.17	3.0	0.055	1.78
4	142	Lösung in THF/H ₂ O (2:3) (6.0 mg/mL)	527	4.67 ± 0.35	1.2	0.026	2.12
5	142	H ₂ O-Sol (1 wt%)	466	5.93 ± 0.13 (10.3 ± 0.1) ^d	3.5	0.059	1.63
6	142	GdL/H ₂ O-Gel, 17 h gealtert (1 wt%)	462	4.37 ± 0.14	2.5	0.057	2.23
7	142	GdL/H ₂ O-Gel, 4 Wochen gealtert (1 wt%)	462	6.61 ± 0.08	2.3	0.035	1.48
8	142	H ₂ O/MeCN + Meglumin-Gel, 17 h gealtert (10 mg/mL)	462	6.45 ± 0.24	2.7	0.042	1.51
9	137	H ₂ O/HFIP + TFA-Gel, 17 h gealtert (10 mg/mL)	445	4.37 ± 0.11	1.9	0.043	2.24

[a] $\lambda_{ex} = 365$ nm. [b] $\lambda_{ex} = 373$ nm; mittlere Fluoreszenz-Lebensdauer. [c] k_r und k_{nr} wurden nach den Gleichungen $k_r = \Phi_F/\tau_{avg}$ und $k_{nr} = (1-\Phi_F)/\tau_{avg}$ berechnet. [d] Sauerstoff-frei, unter N₂-Atmosphäre. Zugehörige Fluoreszenzspektren in Abbildung 47.

Die Fluoreszenz-Lebensdauern von **142** als Lösung in H₂O/THF und als als 17 h altes H₂O-GdL-Gel waren ebenfalls deutlich herabgesetzt mit $\tau_{avg} = 4.67$ ns und $\tau_{avg} = 4.37$ ns (Einträge 4, 6). Die unterschiedliche Lebensdauer des H₂O/GdL-Gels 17 h nach der Gelierung und vier Wochen danach ($\tau_{avg} = 6.61$ ns, Eintrag 7) lässt sich durch eine konkurrierende Wechselwirkungen zwischen den **DPhCzT (38)**-Resten auf der einen Seite und den H-Brücken der DKP-Ringsysteme auf der anderen Seite, erklären.^[184] Zunächst bildet sich die Gelstruktur durch Aggregation der DKP-Ringsysteme über H-Brücken, so dass die Aggregation der **DPhCzT (38)**-Reste im Vergleich zum Sol gestört wird. Mit der Zeit erfolgt eine Reorganisation der Gelstruktur in einen Zustand, in dem sowohl hydrophile als auch hydrophobe Wechselwirkungen maximiert sind. Diese kinetische Stabilisierung der **DPhCzT (38)**-Reste führt schließlich zu stabilisierten angeregten Zuständen und erklärt die längere Lebensdauer des gealterten Gels.^[184] Bestärkt wird diese Argumentation durch Betrachtung der nichtstrahlenden Zerfallsraten, da diese in nicht-aggregierter Lösung (in H₂O/THF)

und in den 17 h alten Gelen am höchsten und etwa ähnlich hoch waren, während sie in allen Feststoffen und gealterten Gelen signifikant kleiner waren.

Im Gegensatz hierzu zeigte das H₂O/MeCN-Gel von **142** mit zugesetztem Meglumin (**141**) bereits 17 h nach der Gelbildung eine ähnliche Fluoreszenz-Lebensdauer ($\tau_{avg} = 6.45$ ns, Eintrag 8) wie **142** im Feststoff ($\tau_{avg} = 6.30$ ns, Eintrag 1). Für diese Diskrepanz existieren mehrere Erklärungsansätze: Durch eine kompaktere Gelstruktur könnte mehr Sauerstoff aus dem Gel verdrängt werden und so angeregte Zustände stabilisiert werden. Der Effekt von Sauerstoff auf die Fluoreszenz-Lebensdauer wurde für den H₂O-Sol von **142** untersucht, unter Schutzgas ergab sich eine beinahe Verdopplung der Fluoreszenz-Lebensdauer (Eintrag 5). DEBNATH *et al.* zeigten, dass bei der Gelierung von Fmoc-Tyrosyl-Leucin bei höheren Temperaturen die π - π -Wechselwirkungen gegenüber der Ausbildung von H-Brücken dominieren.^[110] So könnten die durch das Erhitzen dominierenden π - π -Wechselwirkungen während der Gelierung in diesem Fall schneller zu einer energetisch günstigeren Konformation der Luminophore im Gel führen.^[184] Dies erklärt ebenfalls die relativ hohe Fluoreszenz-Lebensdauer des H₂O-Sols von **142**, wo durch Erhitzen ein ähnlicher Effekt eingetreten sein dürfte. Eine dritte, sehr einfache Erklärung beruht auf einer Erhöhung der Löslichkeit der **DPHCzT** (**38**)-Reste durch Acetonitril. Durch löslichkeitsvermittelnde Wechselwirkungen können kinetische Rotationsbarrieren verringert werden und es wird eine deutlich schnellere Einstellung des kinetischen Gleichgewichts erreicht. Dies steht zwar im Widerspruch zum H₂O/HFIP/TFA-Gel von **137** (Eintrag 9), bei dem ein ähnlicher Effekt zu erwarten gewesen war. Diese Probe wurde jedoch nicht erhitzt, was letztlich für einen Temperatureffekt spricht..

Mit dem GdL-Gel von **142**, dem H₂O/MeCN-Gel von **142** und dem H₂O/HFIP/TFA-Gel von **137** wurden rheologische Experimente durchgeführt, um zu bestätigen, dass es sich um echte Hydrogele handelte (Abbildung 48). Für die am Rheometer vermessen Gele zeigte sich eine beeindruckende Langzeitstabilität. Die Proben dieser Gele lagen (lichtgeschützt, bei Raumtemperatur) während des gesamten Beobachtungszeitraumes (ca. 3 Jahre) unverändert als Hydrogele vor.

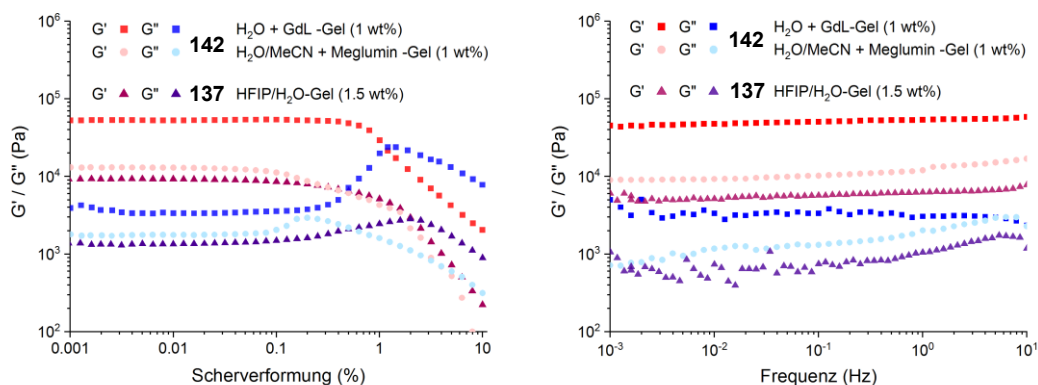


Abbildung 48. Rheologische Untersuchungen zu ausgewählten Gelen.^[184] Amplitudentests (links) und Frequenztests (rechts) folgender Gele. 1) Hydrogel von **142** (1,5 wt%) mit GdL (12 Åq.); 2) Gel von **142** und Meglumin (**141**) (beide 10 mg/mL) aus H₂O/MeCN (1:1); 3) Gel von **137** (15 mg/mL) und TFA (1 %) aus H₂O/HFIP (1:1). Alle Gele wurden für 7 d vor den Messungen gealtert.

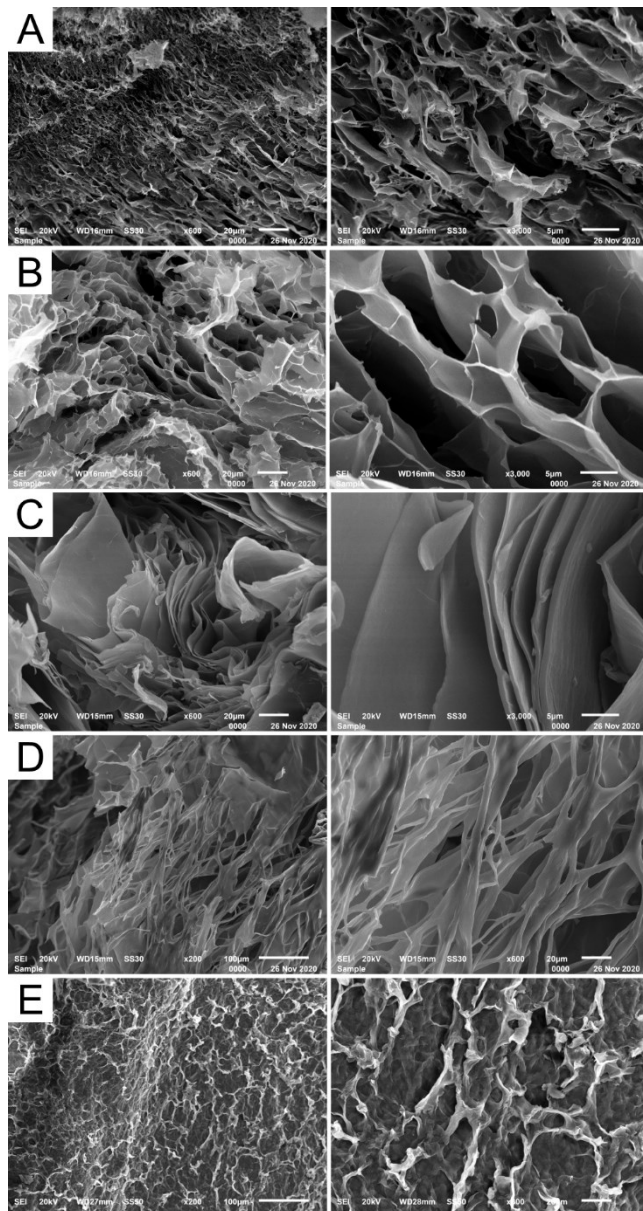


Abbildung 49. REM-Aufnahmen ausgesuchter Formulierungen.^[1] Alle Proben wurden vor der Messung gefriergetrocknet. (A) Sol von **142** (1 wt% in H₂O). (B) (n-Bu)₄N⁺BF₄⁻ (3.0 Äq.)-Hydrogel von **142** (1 wt%). (C) Hydrogel von **142** (1 wt%) mit GdL (12 Äq.). (D) Gel von **142** und Meglumine (**141**) (beide 10 mg/mL) aus H₂O/MeCN (1:1). (E) Gel von **137** (15 mg/mL) und TFA (1 %) aus H₂O/HFIP (1:1). Länge des weißen Balkens: A-C 20 µm (links), 5 µm (rechts). D,E 100 µm (links), 20 µm (rechts).

Die zuvor gemessene Verringerung der Fluoreszenz-Lebensdauer im GdL-Gel von **142** spiegelte sich in der Probenvorbereitung für das Rheometer wider: Das Gel war nach 17 h noch zu instabil, um auf das Rheometer überführt zu werden, weswegen alle Gele für sieben Tage vor der Messung stehen gelassen wurden. Dies kann ein Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen der Gelfestigkeit und der Fluoreszenz-Lebensdauer darstellen. Amplitudentests ergaben für die vermessenen Gele eine mechanische Stabilität bis zu einer Scherbelastung von etwa 0.1 %, wobei das GdL-Gel von **142** geringfügig stabiler war als die anderen beiden Gele. Frequenztests zeigten nur eine schwache Abhängigkeit von G' und G'', welche beide in einem üblichen Bereich für DKPs mit aromatischen Resten lagen.^[166,167,171,184,214] Die Experimente bestätigten, dass es sich bei allen Gelen um physikalische Hydrogele und nicht um viskoelastische Flüssigkeiten handelte, da das Speichermodul G' in allen Fällen um eine Größenordnung höher war als das Verlustmodul G''.^[184]

Die materialwissenschaftlichen Untersuchungen wurden durch REM-Vermessung ausgewählter Gele und des

H₂O-Sols von **142** abgeschlossen (Abbildung 49). Das gefriergetrocknete Sol von **142** bestand aus einem hochporösen Netzwerk dünner Bänder, was auf seine Aggregation vor und/oder während der Gefrierdrying zurückzuführen war (Abbildung 49A).^[184] Die Bänder waren ca. 60 – 200 nm breit, die meisten davon etwa 100 nm. Das (n-Bu)₄N⁺BF₄⁻-Gel desselben Sols zeigte im Vergleich dazu deutlich breitere Bänder (ca. 100 – 400 nm) mit sichtbaren Fasern, die ein Gel-Netzwerk bildeten (Abbildung 49B).^[184] Das GdL/H₂O-Gel von **142** war dagegen durch sehr lange, lamellare Blätter gekennzeichnet, die ca. 0.1 µm – 1 µm breit waren (im Durchschnitt etwa 0.4 µm, Abbildung 49C).^[184] Das H₂O/MeCN-Gel von **142** und das H₂O/HFIP/TFA-Gel von **137** bestanden jeweils aus

einem Netzwerk deutlich breiterer Fasern, mit einer Dicke von über 1 μm und bis zu 4 μm für das Gel von **137** und bis zu 10 μm für das Gel von **142** (Abbildung 49D & E).^[184]

3.2.5 Kapitel-Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Hydrogelator auf Basis des Luminophors **DPhCzT (38)** und einem Diketopiperazin, synthetisiert. Dafür wurden zuerst die drei Aminosäurederivate **110**, **111** und **112** hergestellt (Abbildung 50).

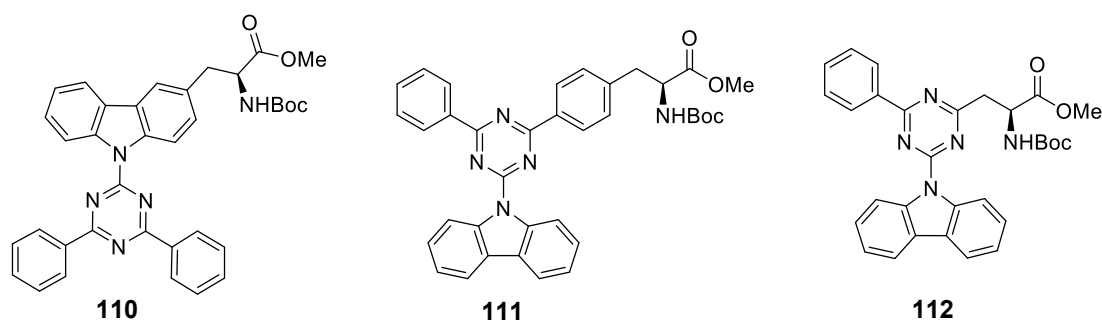


Abbildung 50. Für die Synthese der Gelatoren benötigte, DPhCzT (**38**)-abgeleitete Aminosäurederivate. (Identisch mit Abbildung 30).

Aufgrund der gut zugänglichen Synthese wurde anschließend mit **110** versucht, Diketopiperazin-basierte Hydrogelatoren zu synthetisieren. Dabei wurden mehrere Ansätze verfolgt, um den extrem hydrophoben Charakter des Luminophors durch möglichst polare, ionische Reste aufzuwiegen und die Wasserlöslichkeit zu erhöhen. Schließlich konnten zwei Gelatoren, das von L-Lysin abgeleitete Diketopiperazin **137** und das von L-Asparaginsäure abgeleitete Diketopiperazin **142**, über konvergente Synthesen dargestellt werden (Abbildung 51). Insgesamt gelang die Synthese von **137** mit einer Ausbeute von 19.5 % über sieben Stufen, während die Synthese von **142** mit einer Ausbeute von 14.1 % über acht Stufen gelang. Beide Synthesen gingen von L-Serin aus.

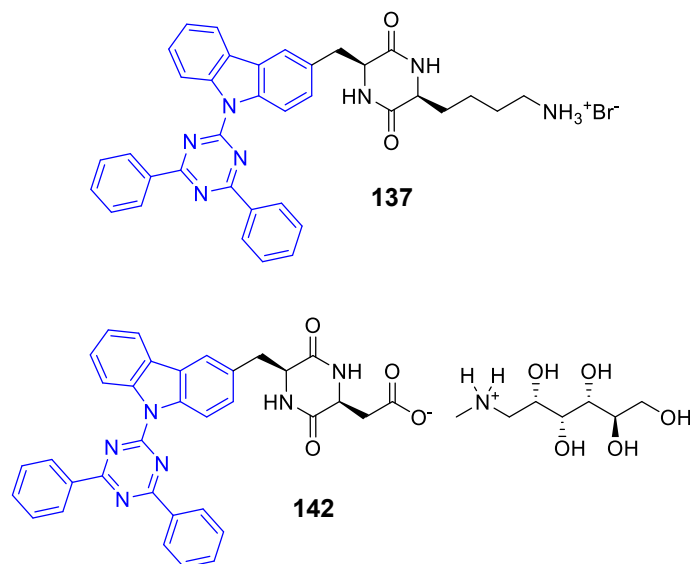


Abbildung 51. Synthetisierte, DPhCzT (**38**, blau markiert)-abgeleitete Gelatoren **137** und **142**.

Ursprünglich war der Luminophor für das Induzieren von Raumtemperatur-Phosphoreszenz im Gel vorgesehen, welche bei keinem synthetisiertem **DPhCzT (38)**-Derivat beobachtet wurde. Eine Publikation, welche erst gegen Abschluss des Projektes erschien, bewies jedoch, dass der Luminophor nur mit Derivaten einer Spurenverunreinigung aus kommerziell erhältlichem Carbazol (**36**) RTP-aktiv war, welche in dieser Synthese wahrscheinlich früh zu inaktiven

Verbindungen oxidiert wurden. Stattdessen zeigten beide Gelatoren das bisher eher selten beobachtete Phänomen der aggregationsinduzierten, blau-verschobenen Fluoreszenz (*aggregation induced blue-shifted emission*, AIBSE) (Abbildung 52, beispielhaft für **137**).

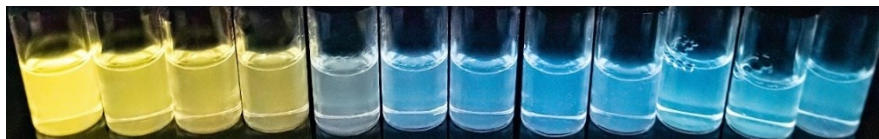


Abbildung 52. AIBSE-Verhalten von **137** in DMSO/H₂O Gemischen mit steigendem Wasseranteil von links nach rechts. Unter UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$, $c=100 \mu\text{M}$). Wasseranteile von links nach rechts (in %): 0-10-20-30-40-50-60-70-80-90-95-99.^[184]

Während es mit **137** zwar nicht möglich war, Hydrogele herzustellen, gelang zumindest die Herstellung von Gelen aus Gemischen von HFIP und verschiedenen anderen Lösungsmitteln. Die Gelierung war jedoch nicht reversibel. Im Gegensatz dazu gelang mit **142** als Gelator die Herstellung von Hydrogelen. Nach der Überführung von **142** in einen wässrigen Sol gelang es, klare Hydrogele durch eine säurevermittelte Gelierung oder durch Zugabe verschiedener Salze mit einer Mindestkonzentration von 0.3 wt% herzustellen (Abbildung 53).



Abbildung 53. (Links) Gele und Gemische aus **137** (10 mg/mL), HFIP+TFA (500 μL + 15 μL) und einem organischen Co-Solvens (500 μL), 3 d nach Zugabe des Co-Solvens. Co-Solvens von links nach rechts: H₂O; MeOH; *i*-PrOH; Aceton; CH₃CN; DMF; DMSO; THF; 1,4-Dioxan; EtOAc; Toluol; DCM.^[184]
(Rechts) Hydrogele aus **142** (1 wt% in H₂O) und unterschiedlichen Additiven (3.0 Äq. jeweils), 24 h nach Zugabe des Additivs. Additive von links nach rechts: Zn(OAc)₂ · 2 H₂O; Ni(OAc)₂ · 3 H₂O; MgSO₄ · 7 H₂O; CuSO₄ · H₂O; FeSO₄ · 7 H₂O; AcOH; TFA; Glucono- δ -lacton; (*n*-Bu)₄N⁺BF₄⁻; Ph₂I⁺(OTf)⁻.^[184]

Die Gelierung war hier ebenfalls nicht reversibel. Erst unter Hinzunahme verschiedener organischer Lösungsmittel als Co-Solvens und unter Zusatz des Zuckeralkohols Meglumin (protoniert als Kation in **142**) gelang es in vielen Fällen, die Gelierung reversibel zu gestalten (Abbildung 54; Tabelle 19 im Anhang). Unter diesen Bedingungen wurden darüber hinaus mit fast allen getesteten, organischen Co-Solvenzien klare Gele erhalten.

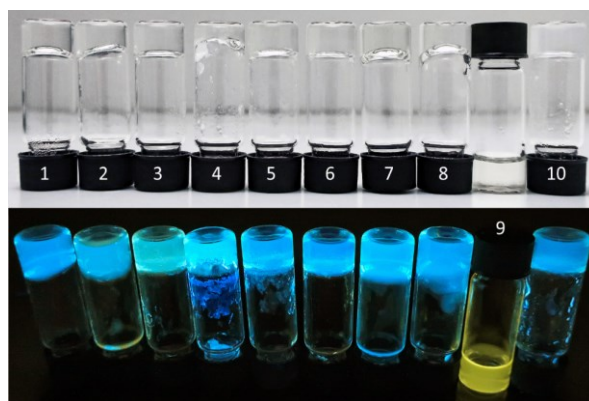


Abbildung 54. Wasser/Co-Solvens Mischungen von **142** (10 mg/mL, links) und **142** + Meglumin (**141**, je 10 mg/mL). Unter Tageslicht (oben) und 365 nm UV-Licht (unten). 24 h nach Erhitzen auf 80 °C.^[184]
Co-Solvenzien: 1) MeOH; 2) EtOH; 3) *i*-PrOH; 4) HFIP; 5) Aceton; 6) CH₃CN; 7) DMSO; 8) DMF; 9) THF; 10) 1,4-Dioxan.

Über verschiedene Temperatur- und Kinetik-Experimente gelang es, Einsichten in den Mechanismus der Gelierung zu gewinnen. Dabei wurde vor allem die Eigenschaft des Luminophors genutzt, durch Aggregation eine blaue, und durch De-Aggregation eine gelbliche Fluoreszenz zu emittieren (Abbildung 55).

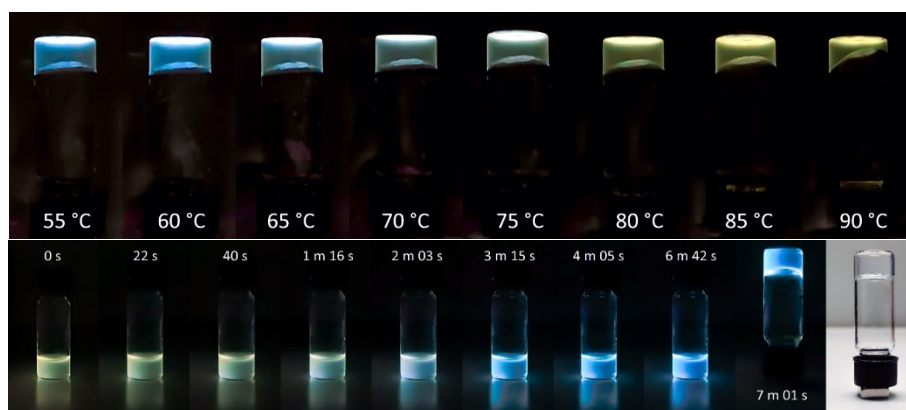


Abbildung 55. Temperaturabhängige Fluoreszenz des H₂O:CH₃CN (1:1)-Gels von **142** (10 mg/mL) und Meglumin (**141**, 10 mg/mL). Bilder des Gels während des Erhitzens und Abkühlens unter UV-Licht. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$.^[184]

So konnte gezeigt werden, dass bei einer Gelierung bei Raumtemperatur, in Einklang mit der Literatur, die Ausbildung von H-Brücken des DKPs gegenüber den π - π -Wechselwirkungen des Luminophors dominiert. Es findet eine Konkurrenz dieser beiden Wechselwirkungen, bzw. der Aggregation der beiden Gruppen im Gelator, statt, welche über Gelierung und Stabilität des Gels entscheiden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Gelstruktur primär durch H-Brücken zusammengehalten wird und sekundär durch π - π -Wechselwirkungen.

Die Ergebnisse bestätigen zudem theoretische Vorhersagen aus der Literatur über den Mechanismus der AIBSE, wonach diese durch Restriktion intermolekularer Rotation des Luminophors hervorgerufen wird. Weiterhin konnte durch rheologische Untersuchungen das Vorhandensein physikalischer Hydrogele bestätigt werden, wobei Speichermodul G' und Verlustmodul G'' , der jeweiligen untersuchten Gele in ähnlichen Bereichen lagen wie die in der Literatur beschriebener, ähnlicher Diketopiperazine. Zuletzt wurden durch REM Aufnahmen ausgewählter Gele Informationen über deren Feinstruktur ermittelt.

Insgesamt bewies das Projekt erfolgreich, dass es möglich ist, auch extrem hydrophobe, aromatische Reste durch Substitution an Diketopiperazine mit hydrophilen Seitenketten in potente, minimalistische Hydrogelatoren mit interessanten Lumineszenz-Eigenschaften zu überführen.

3.3 Dibenzyl Isophthalate als *hosts* für rein organische *host-guest* Phosphoreszenz-Systeme

3.3.1 Vorbemerkungen

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits zu großen Teilen als *preprint* veröffentlicht, für welchen das *peer-review* Verfahren zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch ausstand.^[215] Der II. Ergebnisteil weist daher große inhaltliche Überschneidungen mit dem *preprint* auf. Viele Grafiken und Tabellen wurden auf Deutsch übersetzt und teilweise leicht- oder unverändert übernommen. Dies betrifft die Kapitel 3.3.4.2, 3.3.4.3, 3.3.4.7 und 3.3.4.8 sowie im Anhang die Kapitel 5.2.2.1 und 5.2.2.3. Die übernommenen Grafiken und Tabellen wurden entsprechend zitiert. Alle experimentellen Arbeiten wurden eigenständig von mir durchgeführt und sie und das Thema zu ca. 90 % von mir konzipiert. Alle Grafiken, Tabellen und Schemata wurden eigenständig angefertigt, mit Ausnahme von Abbildung 57 in Kapitel 3.3.2.2 und Abbildung 78 in der Kapitel-Zusammenfassung. Der Eigenanteil am Verfassen des Manuskriptes betrug ca. 85 %.

3.3.2 Ergebnisse I: Konzeption und Vorversuche

3.3.2.1 Ursprünglicher Ansatz

Gleichzeitig zu den in Kapitel 3.2 beschriebenen Aminosäure-Synthesen wurden alternative Luminophore zu den dort beschriebenen Carbazol-substituierten Triazinen gesucht. Ziel war es, durch eine größere strukturelle Vielfalt des Luminophors eine höhere Erfolgswahrscheinlichkeit für das Finden RTP-aktiver Verbindungen zu erreichen. Als Alternativen hierzu wurden *N*-Benzoyl-Carbazole ausgemacht, für die es bereits Berichte über RTP mit langen Lebensdauern im ms - s Bereich gab.^[76,80,216,217] Die in Abbildung 56 gezeigten Verbindungen **143** und **144** sollten dazu als Ausgangsverbindungen für eine Kupplung mit Aminosäurederivaten dienen, um so entsprechende Derivate für die Synthese von DKPs zu erhalten. **143** sollte über eine Ester- oder Amidkupplung mit der Seitenkette einer entsprechend geschützten Aminosäure (zum Beispiel Serin oder Lysin) verknüpft werden, während **144** mit dem Iodalanin-Derivat **114** per NEGISHI-Kupplung verknüpft werden würde.

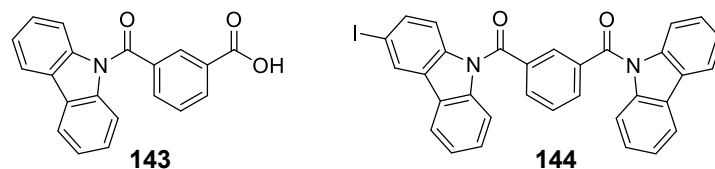
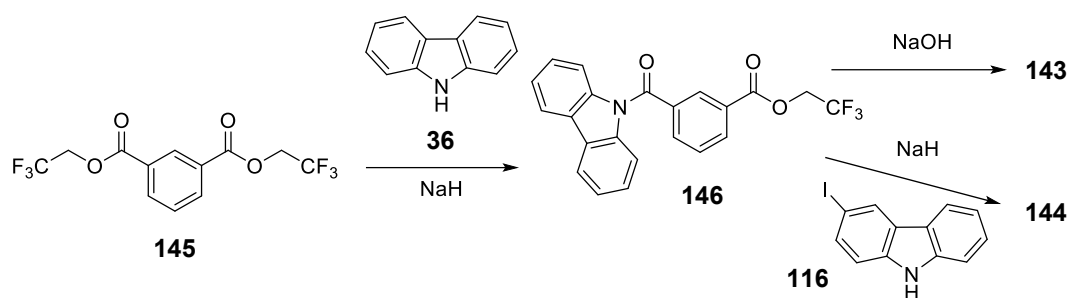


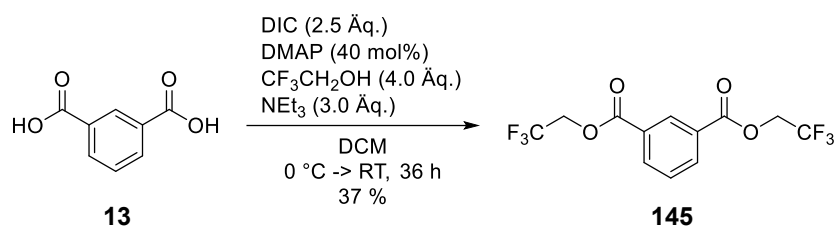
Abbildung 56. Ursprünglich konzipierte Ausgangsverbindungen für die Synthese von Aminosäurederivaten mit *N*-Benzoyl-Carbazol Substituenten.

Erste Vorversuche, die Verbindungen direkt aus Isophthalsäure (**13**) zu synthetisieren, scheiterten jedoch an großen Löslichkeitsproblemen von sowohl Edukten als auch Produkten. Daher sollte zuerst der elektronenarme Ester **145** als gut lösliches Derivat synthetisiert werden, um diesen mittels deprotoniertem Carbazol (**36**) zu substituieren. Anschließend sollte der Ester entweder verseift, oder ein zweites Mal substituiert werden, um zu den Zielverbindungen **143** und **144** zu gelangen (Schema 22).



Schema 22. Geplante Synthese von **143** und **144**, ausgehend von **145**.

145 konnte zunächst in einer DIC-vermittelten Veresterung in 37 % Ausbeute aus Isophthalsäure (**13**) dargestellt werden (Schema 23).

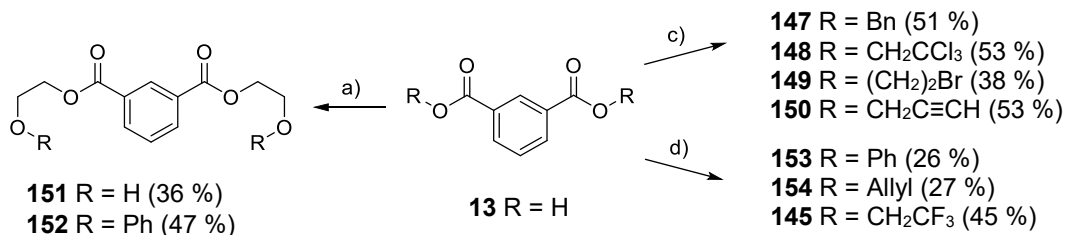


Schema 23. Darstellung des bis-(2,2,2-trifluoroethyl)esters **145**.

Interessanterweise zeigte **145** als kristalliner Feststoff eine mit bloßem Auge sichtbare, grüne RTP. Die weitere Synthese zu den in Schema 22 abgebildeten Verbindungen wurde an dieser Stelle gestoppt. Stattdessen wurde geplant, die RTP weiterer Isophthalate zu untersuchen, da hier möglicherweise neue, leicht verfügbare und potente RTP-Luminophore gefunden werden können.

3.3.2.2 Phosphoreszierende Isophthalate

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Jonas Bentrup wurde die Phosphoreszenz von **145** weiter untersucht und von ihm die Synthese weiterer Isophthalate durchgeführt. Ziel war es, weitere phosphoreszierende Verbindungen zu finden und so Rückschlüsse über Struktur-Phosphoreszenz Beziehungen ziehen zu können (Schema 24).



Schema 24. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Jonas Bentrup von ihm durchgeführte Synthesen von Isophthalaten. Reagenzien und Bedingungen: (a) TsOH (50 mol%), Ethylenglycol (60 Äq.), 140 °C, 1 h. (b) DIAD (2.6 Äq.), PPh₃ (2.6 Äq.), PhOH (2.6 Äq.), THF, 0 °C, 20 h. (c) R-OH (4.0 Äq.), DMAP (20 mol%), DIC (3.2 Äq.), DCM, 0 °C, 19 h. (d) 1) SOCl₂ (5.0 Äq.), 1-Formylpiperidin (10 mol%), 80 °C, 90 min; 2) R-OH (2.5 Äq.), NaH (2.3 Äq.), THF, -10 °C – RT, 20 h.

Die synthetisierten Verbindungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit rein qualitativ auf das Vorhandensein von Phosphoreszenz hin untersucht. Dazu wurden sie mit einer 365 nm UV-Taschenlampe bestrahlt und nach Abschalten der Lampe Bilder der Phosphoreszenz aufgenommen (Abbildung 57). **154** war nicht phosphoreszierend und wurde aus Platzgründen nicht abgebildet. **13** wurde als Referenz mit aufgenommen. Vor allem die halogenierten Ethylester **145** und **148** sowie das Benzylderivat **147** zeigten lange RTP-Lebensdauern. Letzteres erwies sich aufgrund der einfachen Möglichkeiten, vielfältig substituierte Dibenzyl Isophthalate (DBIs)

herzustellen, als besonders interessant. Aus diesem Grund sollten substituierte Dibenzyl Isophthalate anschließend als neue Zielverbindungen fungieren, um über Substitution am Benzolring die Auswirkungen auf die Phosphoreszenz-Eigenschaften zu erforschen.

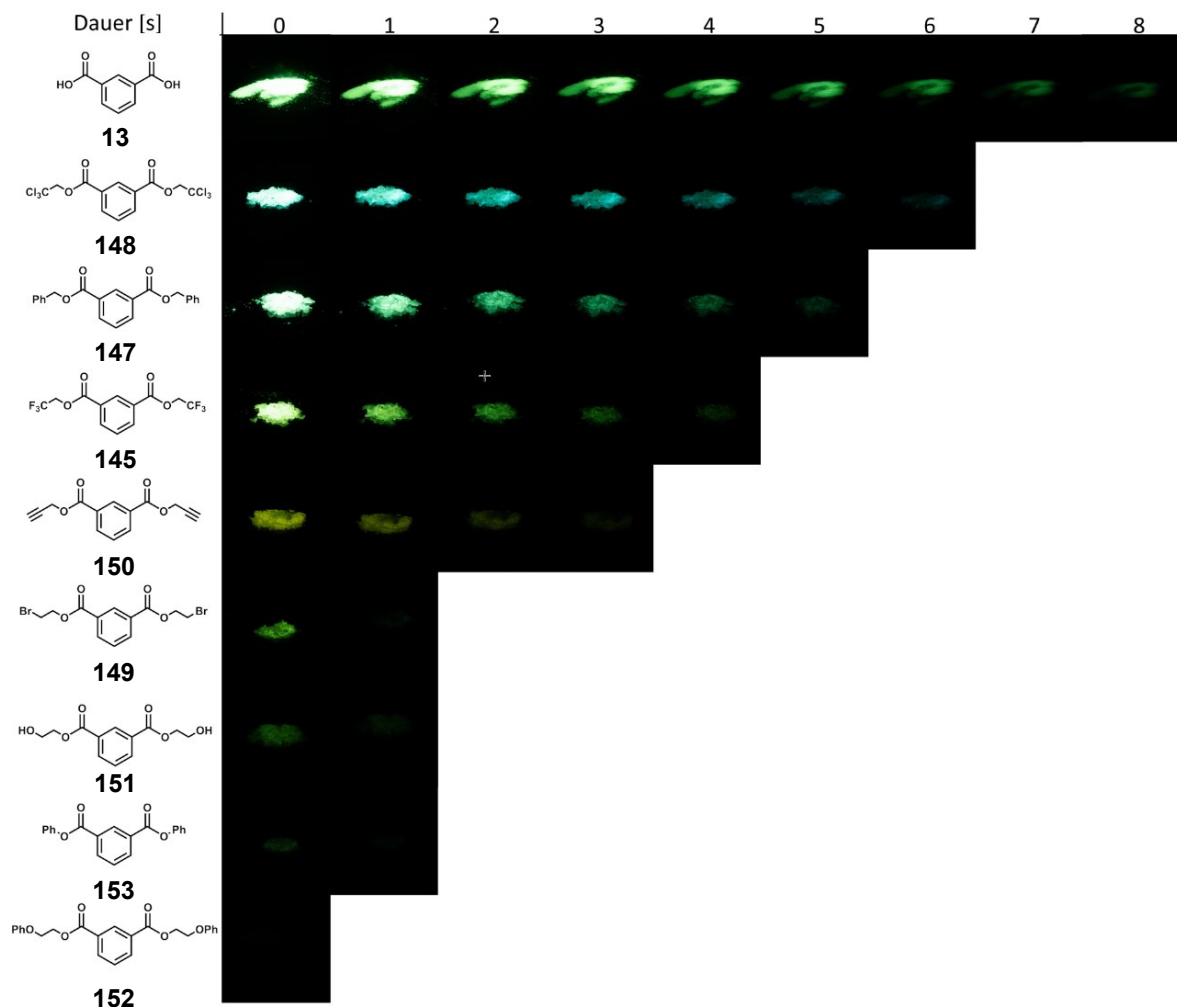
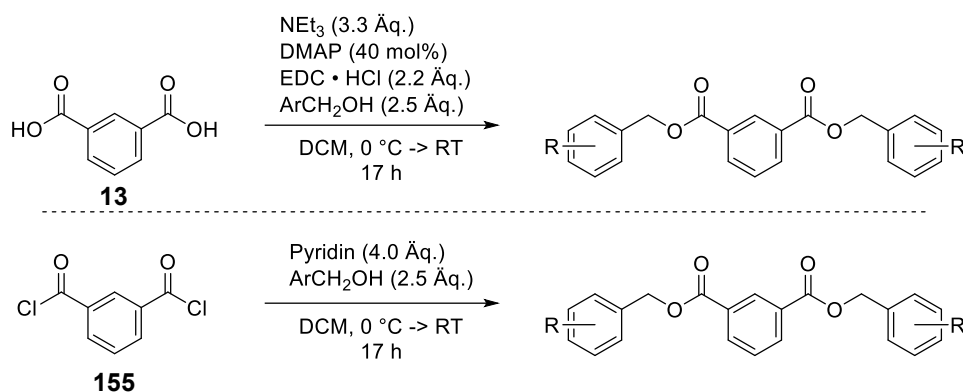


Abbildung 57. Qualitative Übersicht über die Phosphoreszenz der in Schema 24 synthetisierten Ester. Alle Ester wurden vor Aufnahme der Bilder auskristallisiert. Anfertigung der Grafik durch Jonas Bentrup im Rahmen seiner Bachelorarbeit. Die Grafik wurde mit seiner Erlaubnis verwendet. Die Bilder wurden gemeinsam aufgenommen. Die angegebene Zeit entspricht der Zeit nach Ausschalten der 365 nm UV-Taschenlampe. Alle Bilder wurden nach dem Ausschalten der Taschenlampe aufgenommen.

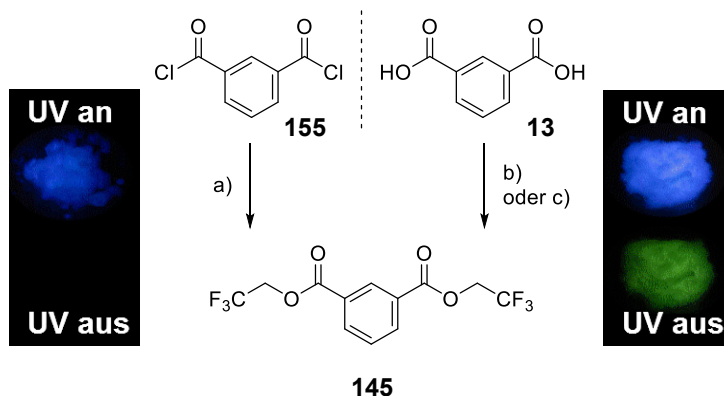
3.3.2.3 Synthese weiterer Benzylester; Verunreinigungen in Isophthalsäure

Um die Darstellung der Benzylester zu vereinfachen, wurde das Kupplungsreagenz für die Veresterung von DIC auf EDC • HCl gewechselt (Schema 25). Dies erlaubte eine besonders einfache Aufreinigung durch Umkristallisation und vermied so in den meisten Fällen eine säulenchromatographische Aufreinigung, da der aus dem Reagenz entstehende Harnstoff sehr leicht wasserlöslich ist. Neben der EDC • HCl vermittelten Darstellung wurde gleichzeitig eine Darstellung über (kommerziell erhältliches) Isophthalsäuredichlorid (**155**) für einige Derivate durchgeführt (Schema 25). Bei dieser äußerst simplen Methode wurde das eingesetzte Pyridin gleichzeitig als Base und als nukleophiler Katalysator genutzt.



Schema 25. Synthesewege für Dibenzyl Isophthalate. (Oben) EDC · HCl vermittelte Synthese der Dibenzyl Isophthalate. (Unten) Synthese mittels Isophthalsäuredichlorid (**155**). Ar: Aryl.

Während der Synthesearbeiten ergab sich jedoch ein unerwarteter Trend: Während fast alle Ester phosphoreszierten, die aus **13** dargestellt wurden, war dies bei fast keinem Ester der Fall, welcher aus dem Säurechlorid **155** dargestellt wurde (Beispiel für **145** in Schema 26).



Schema 26. Phosphoreszenz von **145**, abhängig vom verwendeten Edukt. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$. Reagenzien und Bedingungen: (a) CF₃CH₂OH (4.0 Äq.), Pyridin (4.0 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 19 h, 85 %. (b) EDC · HCl (2.5 Äq.), DMAP (40 mol%), CF₃CH₂OH (4.0 Äq.), NEt₃ (3.0 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 36 h, 37 %. (c) 1) SOCl₂ (5.0 Äq.), 1-Formylpiperidin (10 mol%), 80 °C, 90 min; 2) CF₃CH₂OH (2.5 Äq.), NaH (2.3 Äq.), THF, -10 °C - RT, 20 h, 45 %.

145 zeigte Phosphoreszenz, egal ob es direkt aus der freien Säure **13**, oder über den Umweg des Säurechlorids **155**, dargestellt wurde. Die Schlussfolgerung war, dass in **13** eine Verunreinigung vorhanden sein musste, welche in den dargestellten Estern Phosphoreszenz auslöste. Es handelte sich also in Wirklichkeit um *host-guest* Systeme, bei denen die Ester die Rolle des *hosts* einnahmen. Die Vermutung wurde dadurch bestärkt, dass **13** durch Lösen in einer Lösung von NaOH in H₂O/MeOH bei pH 12 und anschließendem Ausfällen mittels HCl bei pH 1 immer noch eine deutliche RTP besaß, während **155** nach Hydrolyse im gleichen Gemisch und anschließendem Ausfällen mittels HCl bei pH 1 keine RTP zeigte. Weitere, experimentelle Details zur Verunreinigung und Versuche, diese zu identifizieren, werden in Kapitel 3.4 beschrieben.

3.3.3 Zielsetzung und Ansatz

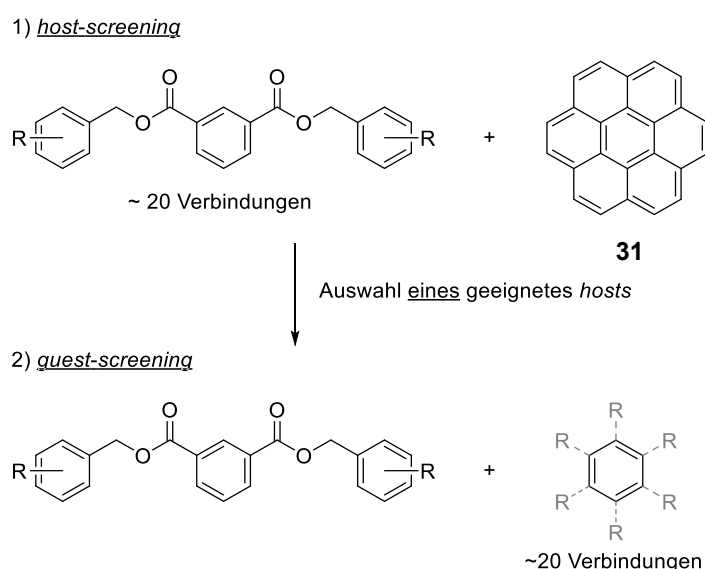
3.3.3.1 Vorüberlegungen

Da bei vielen strukturell unterschiedlichen Isophthalaten Phosphoreszenz aufgrund von Verunreinigungen gefunden wurde, bedingte dies die simple Folgerung: Isophthalate eignen sich gut als *hosts* für *host-guest* RTP-Systeme. Dies machte dies die Verbindungsklasse für die Suche nach neuen *hosts* interessant. Insbesondere Dibenzyl Isophthalate (DBIs) sollten dabei aufgrund ihrer leichten synthetischen Zugänglichkeit und Funktionalisierbarkeit interessante Verbindungen zur Erforschung neuer RTP-*hosts* darstellen.

3.3.3.2 Zielsetzung

Zuerst sollte eine Reihe unterschiedlich substituierter Dibenzyl Isophthalate dargestellt werden. Diese sollten aus Isophthalsäuredichlorid (**155**) dargestellt werden, da die entstehenden Ester keine Phosphoreszenz-auslösenden Verunreinigungen enthielten. Mit dem literaturbekannten *guest* Coronen (**31**) sollte anschließend eine Reihe vergleichbarer *host-guest* Systeme dargestellt werden, um Beziehungen zwischen der Struktur der *hosts* und den Phosphoreszenz-Eigenschaften des jeweiligen Systems zu untersuchen (Schema 27). Zudem ließ dieser *guest* einen Vergleich mit der Literatur zu, um die Qualität der DBIs als *hosts* insgesamt einschätzen zu können.

Im zweiten Schritt sollte dann ein einziger, geeigneter *host* gewählt werden, um *host-guest* RTP-Systeme mit verschiedenen *guests* zu bilden. Dies sollte einen Aufschluss über die Vielseitigkeit des *hosts* und damit über dessen generelle Nützlichkeit zur Untersuchung von *guests* geben, da in der Literatur häufig *host-guest* Systeme mit nur wenigen verschiedenen *guests* oder *hosts* beschrieben waren.

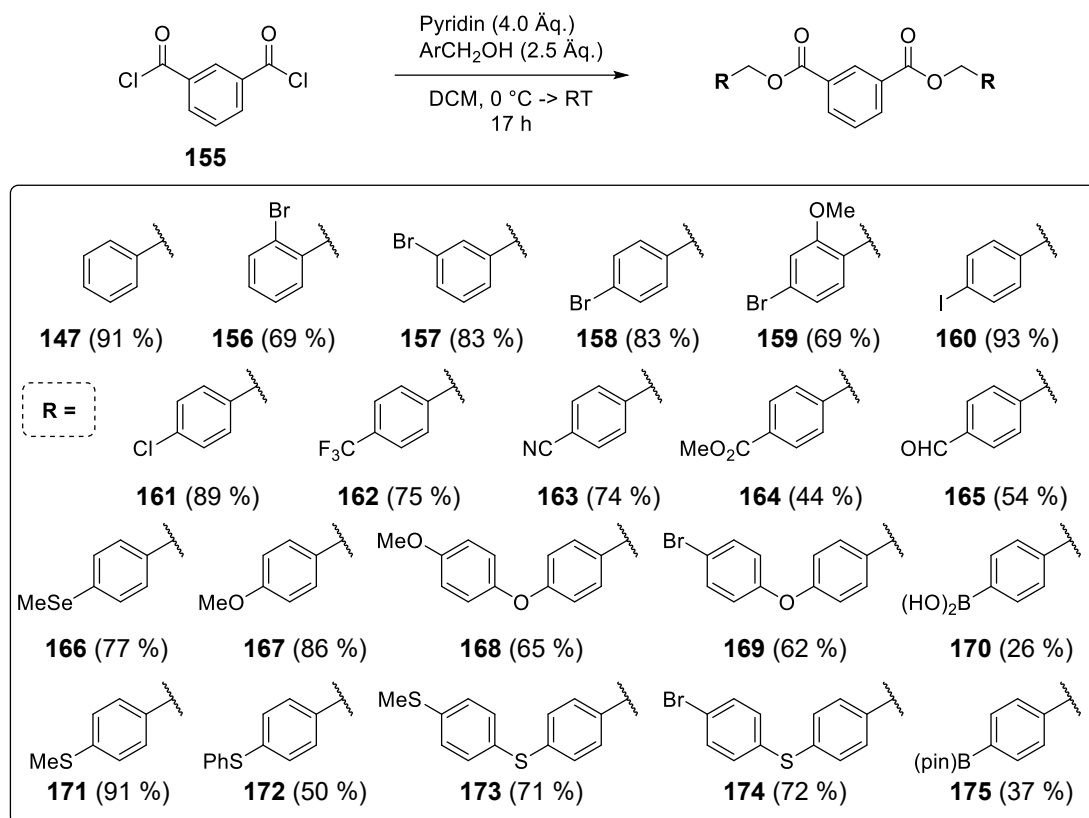


Schema 27. Zielsetzung für phosphoreszierende *host-guest* Systeme auf Basis der DBIs.

3.3.4 Ergebnisse II: Host-guest Systeme mit DBI-hosts und aromatischen guests

3.3.4.1 Synthese der DBI-hosts

Die Synthese der DBIs gelang nach der Säurechlorid-Methode aus Schema 25 in den meisten Fällen in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 28). Da nicht unter inerten Bedingungen gearbeitet wurde und das Säurechlorid **155** in Lösung hydrolyseempfindlich ist, wären die Ausbeuten wahrscheinlich noch um einige Prozentpunkte steigerbar. Aufgrund der Menge an Reaktionen und den akzeptablen Ausbeuten, erwies sich die Zeitersparnis durch das „nasse“ Arbeiten jedoch als deutlich vorteilhafter.

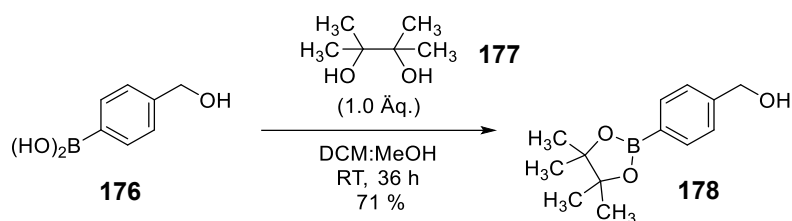


Schema 28. Dargestellte Dibenzyl Isophthalate aus dem Säurechlorid **155**. Isolierte Ausbeuten in Klammern. **Ar:** Aryl-.

In allen Fällen, in denen die Ausbeute <70 % betrug, war dies auf Probleme während der Aufarbeitung zurückzuführen. Das Hauptproblem war die Tendenz der DBIs, vor allem als Rohprodukte, als schlecht kristallisierbare Öle vorzuliegen. In diesen Fällen musste entweder unter teils großen Ausbeuteverlusten auskristallisiert oder gefällt werden (**165**, **168**, **169**, **170**, **172**), es kam zu großen Verlusten durch Zersetzung beim Umkristallisieren (**164**), oder durch signifikante Verluste während der Säulenchromatographie (**175**). So wurde auch versucht, **168** ohne Methoxygruppen darzustellen. Dies scheiterte jedoch daran, dass die Zielverbindung nicht kristallisiert oder ausgefällt werden konnte und immer als Öl vorlag.

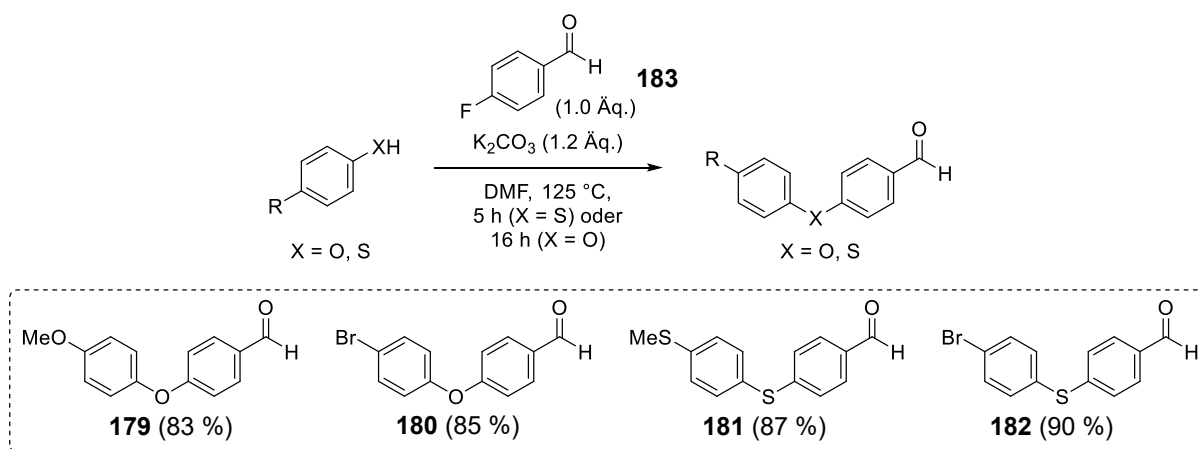
Die große Mehrzahl der Benzylalkohole für die Veresterungen wurde entweder gekauft, oder direkt aus den entsprechenden Benzaldehyden durch Reduktion mit NaBH_4 dargestellt. Nur vereinzelt mussten Verbindungen anderweitig synthetisiert werden:

Der Pinakolboran-substituierte Benzylalkohol **178** wurde aufgrund der schlechten Ausbeute an **170** dargestellt und für die Veresterung eingesetzt, anstatt **170** direkt zu **175** umzusetzen (Schema 29).



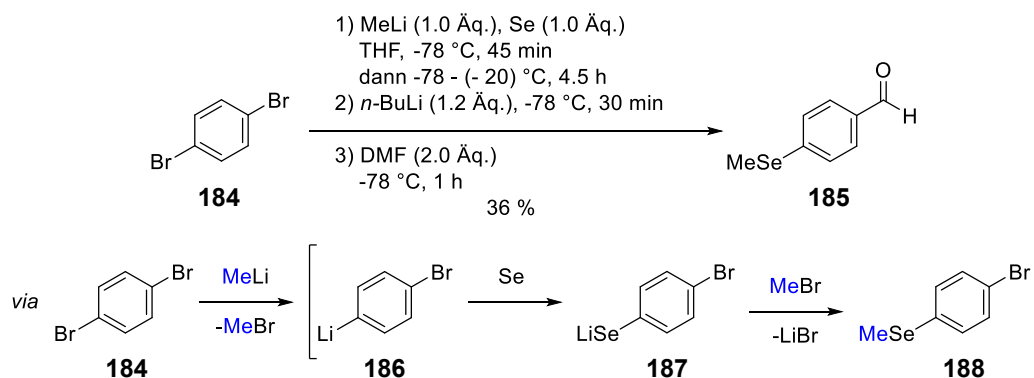
Schema 29. Darstellung des Benzylalkohols **178**.

Die für die Veresterungen benötigten Phenylthio- und Phenylthio-substituierten Benzylalkohole wurden aus den entsprechenden Aldehyden dargestellt. Die Aldehyde konnten in sehr guten Ausbeuten nach Literaturvorschriften^[218] per S_NAr -Reaktion dargestellt werden (Schema 30).



Schema 30. Darstellung der Phenylthio- und Phenylthio-substituierten Aldehyde.

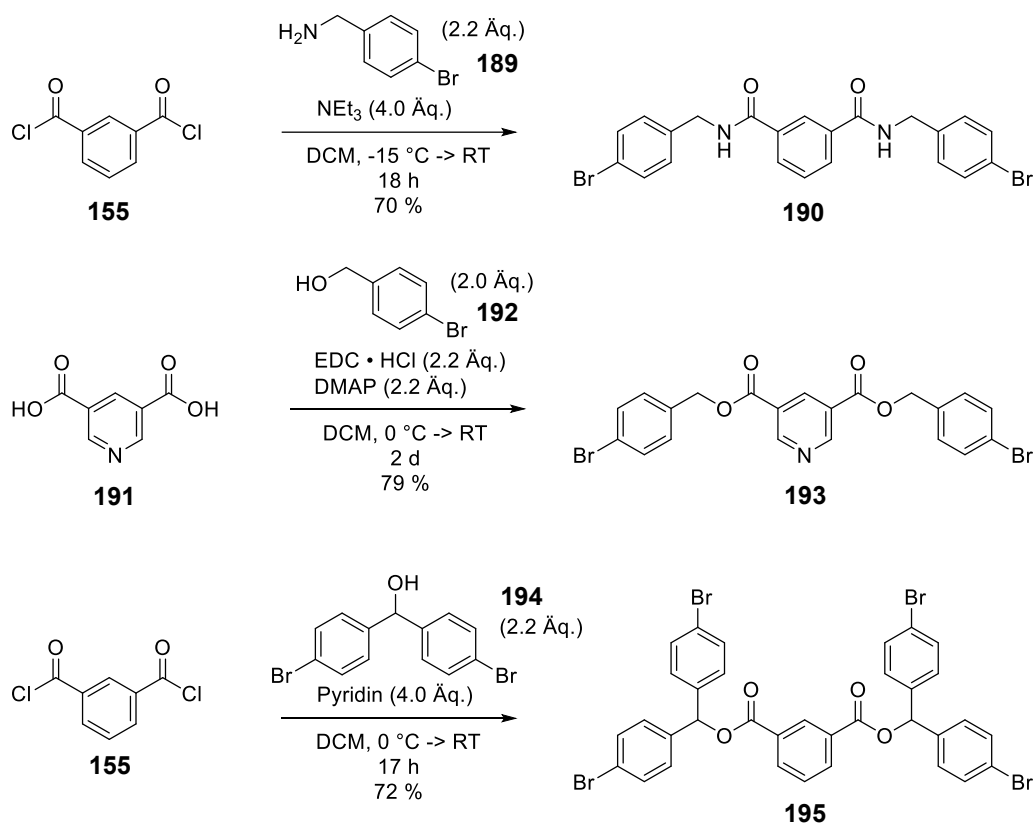
Der für das Methylselenyl-substituierte DBI **166** benötigte Aldehyd **185** konnte durch eine Eintopf-Reaktion mit doppelter Abfolge von Lithierung und Reaktion mit Elektrophil aus 1,4-Dibrombenzol (**184**) dargestellt werden (Schema 31). Für die erste Abfolge wurde dabei Methylolithium als Lithierungsreagenz eingesetzt, da nach Halogen-Lithium-Austausch direkt Methylbromid als Elektrophil zur Methylierung zur Verfügung stand, wodurch sich eine gute Atomökonomie ergab. Hierfür wurde auch ausgenutzt, dass die Selen-Insertion in die entstandene Aryl-Lithium Spezies **186** schneller ablaufen sollte als die Reaktion von **186** mit dem entstandenen Methylbromid.



Schema 31. Darstellung des Methylselenenyl-substituierten Aldehyden **185**.

In der zweiten Abfolge wurde mit *n*-Butyllithium lithiiert und anschließend mit DMF umgesetzt, um nach der Aufarbeitung **185** zu erhalten. Während der Aufarbeitung konnte **185** intermediär als Bisulfit-Addukt gefällt werden und die Aufarbeitung dadurch stark vereinfacht werden. Der im nächsten Schritt synthetisierte, selenhaltige Ester **166** zeigte jedoch schon ohne *guest* sichtbare, mehrfarbige Phosphoreszenz (gelb und grün mit sichtbar unterschiedlichen Lebensdauern), was auf das Vorhandensein von gleich mehreren, RTP-aktiven Verunreinigungen hindeutete. Daraufhin wurde es als ‚zu kontaminiert‘ von den *host-guest* Proben ausgeschlossen.

Weitere, DBI-ähnliche Verbindungen, wurden ebenfalls durch Veresterungen dargestellt (Schema 32). Das aus dem 4-Br DBI (**158**) abgeleitete bis-Amid **190** konnte unter leicht abgeänderten Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute von 70 % dargestellt werden. Um eine Reaktion des Produktes mit **155** zu vermeiden, wurde auf einen nukleophilen Katalysator verzichtet und Triethylamin als Base eingesetzt sowie die Reaktionstemperatur zu Beginn deutlich auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesenkt.

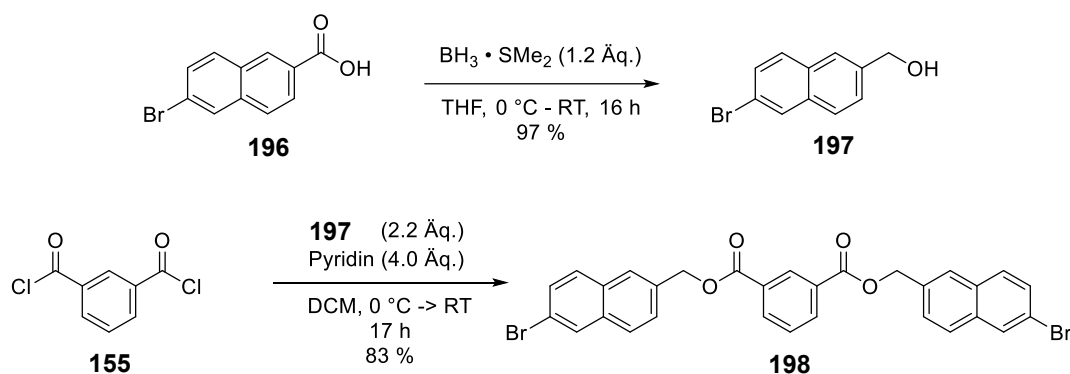


Schema 32. Weitere dargestellte, dem 4-Br DBI (**158**) ähnliche, Verbindungen.

Als einziger Ester, welcher aus einer freien Säure hergestellt wurde, konnte das Pyridinderivat **193** in guter Ausbeute von 79 % durch die EDC \cdot HCl vermittelte Veresterung dargestellt werden. Die Verbindung zeigte ohne *guest* keine Phosphoreszenz. Weiterhin konnte der Diphenylmethanol-abgeleitete, tetrabromierte Ester **195** in 72 % Ausbeute dargestellt werden. Obwohl **195** mit Coronen (**31**) im *host-guest* System intensive RTP zeigte, wurde die Verbindung im Folgenden nicht weiter berücksichtigt, da sich zu große Probleme beim Kristallisieren der Verbindung ergaben. Die Verbindung kristallisierte zwar aus verschiedenen Lösungsmitteln aus, jedoch so ungleichmäßig, dass immer auch ein Teil als Lösung oder Öl neben dem kristallisierten Feststoff

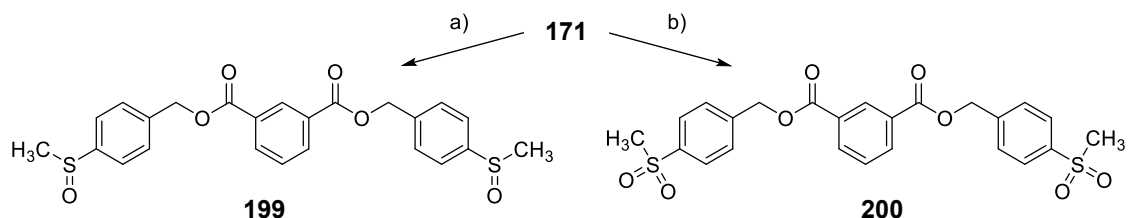
verblieb. Durch reines Schmelzen und Abkühlen entstand eine Art Harz, welches auch bei höheren Temperaturen nur teilweise und sehr ungleichmäßig kristallisierte. Beides führte letztlich zu nicht-reproduzierbaren Phosphoreszenz-Eigenschaften.

Als ein Derivat mit erweitertem π -System konnte das Naphthalin-abgeleitete DBI **198** in guter Ausbeute von 83 % dargestellt werden. Der für **198** benötigte Benzylalkohol **197** konnte durch Boran-vermittelte Reduktion der Carbonsäure **196** fast quantitativ dargestellt werden (Schema 33).



Schema 33. Boran-vermittelte Reduktion der Carbonsäure **196** und Darstellung des Naphthalin-abgeleiteten Esters **198**.

Zuletzt konnten aus dem 4-SMe DBI (**171**) durch Oxidation am Schwefel das Methylsulfoxid-substituierte DBI **199** und das Sulfoxon-substituierte DBI **200** dargestellt werden. Die Synthese von **199** gelang dabei selektiv durch H_2O_2 -vermittelte Oxidation in HFIP,^[219] während **200** durch Oxidation mit *m*CPBA dargestellt wurde (Schema 34).



Schema 34. Aus dem (4-Thiomethyl)benzylester **171** dargestellte, am Schwefel oxidierte Ester **199** und **200**. Bedingungen und Reagenzien: (a) 30 % H_2O_2 (2.2 Äq.), HFIP, 0 °C, 20 min, 58 %. (b) *m*CPBA (4.2 Äq.), CHCl_3 , 0 °C - RT, 16 h, 47 %.

Von allen synthetisierten DBIs fielen neben dem selenhaltigen DBI **166** zwei weitere durch intensive, sichtbare Phosphoreszenz auf: das 4-(Thiomethyl) DBI (**171**) sowie das 4-((4-Bromphenyl)thio) DBI (**174**). Im Falle der Verunreinigung von **171** ließ sich diese weder durch Säulenchromatographie, noch durch Umkristallisation, hohe Temperaturen mit angelegtem Vakuum, oder einem Wechsel des Händlers der Chemikalie entfernen.

Es konnte jedoch schnell gefunden werden, dass die Phosphoreszenz-auslösende Verunreinigung aus dem Edukt, dem Aldehyd **201**, stammen musste. Daraufhin wurde der Aldehyd durch Reaktion mit einem großen Überschuss $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{DCM}$ Gemisch zum größten Teil als NaHSO_3 -Addukt ausgefällt. Die Suspension wurde filtriert und die orga. Phase per GC-MS und per 15 cm langer DC-Platte mit dem Laufmittel DCM untersucht. Per DC zeigte sich ein Spot (R_f ca. 0.5), welcher nach Abkratzen und Extraktion zusammen mit dem 4-Br DBI (**158**) wieder die

gesuchte Phosphoreszenz auslöste. Die zugehörige Verbindung konnte eindeutig als der Aldehyd **201** identifiziert werden (Abbildung 58).

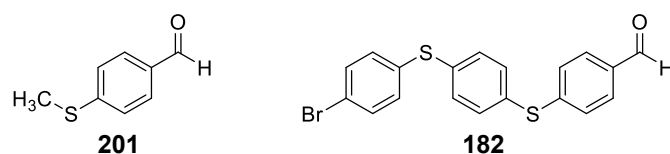


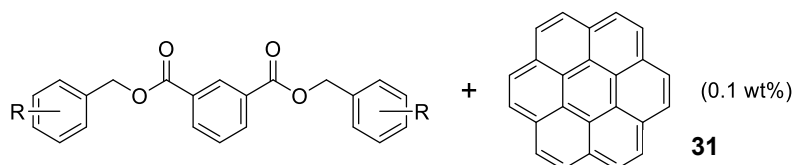
Abbildung 58. Strukturen der als intrinsische *guests* agierenden Aldehyde **201** und **182**.

Analog dazu wurde darauf geschlossen, dass es sich im Falle des 4-((4-Bromphenyl)thio) DBIs (**174**) bei der phosphoreszierenden Verunreinigung um den Aldehyd **182** handeln musste. Für das Vorhandensein der Verbindungen lassen sich mehrere, mögliche Erklärungen finden. Nach der Estersynthese könnten geringe Mengen der Aldehyd-Edukte oder der Benzylalkohole noch im Produkt verbleiben, wobei die Alkohole in geringen Mengen durch Luftsauerstoff zu den Aldehyden oxidiert werden könnten. Eine weitere Erklärung könnte eine geringe Zersetzung der Benzylester nach Peroxidbildung mit Luftsauerstoff unter Lichteinfluss sein. Die benzyliche Methylengruppe sollte dabei besonders leicht Peroxide bilden können, da an ihr Radikale durch π -Konjugation stabilisiert sind.

3.3.4.2 Dibenzyl Isophthalate mit Coronen (**31**) als *guest*

Mit den synthetisierten DBIs konnten nun *host-guest* Systeme hergestellt werden, um den Einfluss der Reste auf die Phosphoreszenz-Eigenschaften zu untersuchen und einen allgemeinen Überblick über die „Leistungsfähigkeit“ der DBIs als *hosts* zu erhalten. Dazu wurden die DBIs mit einer Lösung von Coronen (**31**) versetzt, das Lösungsmittel entfernt und die Probe im Vakuum geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurden die *host-guest* Systeme als Feststoffe erhalten (für Details siehe den *preprint*).^[215] Für den Vergleich wurden die Quantenausbeuten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz, sowie die RTP-Lebensdauer, bestimmt (Tabelle 10).

Tabelle 10. Überblick über die Phosphoreszenz-Eigenschaften verschiedener *host-guest* Systeme aus DBIs und Coronen (**31**) (0.1 wt%).^[215]



Nr.	DBI/ <i>host</i>	$\lambda_{\text{ex, phos}}$ [nm] ^a	Φ_{Fl} [%]	$\lambda_{\text{em, phos}}$ [nm] ^b	Φ_{Phos} [%]	τ_{Phos} ^c
1	4-H (147)	309 , 345	12.8	532, 569 , 616	0.4	5.11 ± 0.06 s
2	4-Cl (161)	323 , 347	11.6	534, 571 , 619	6.2	6.20 ± 0.01 s
3	2-Br (156)	313 , 348	5.8	522 , 569, 619	13.6	1.58 ± 0.05 s
4	3-Br (157)	310 , 345	7.2	523 , 570, 618	3.0	1.77 ± 0.01 s
5	4-Br (158)	322 , 347 , 385, 414, 431	6.0	523, 570 , 618	10.5	3.61 ± 0.01 s
6	4-Br-2-OMe (159)	325, 344 , 412	4.5	523 , 569, 617	26.5	1.29 ± 0.01 s
7	4-I (160)	312, 347 , 413, 431	≈ 0	523 , 569, 618	42.5	65.4 ± 0.2 <u>ms</u>
8	4-OMe (167)	319 , 345 , 413	22.2	522, 533, 569 , 617	2.4	5.70 ± 0.09 s
9	4-(OPh(4-OMe)) (168)	322, 345	9.9	533, 570 , 617	1.1	3.08 ± 0.06 s
10	4-(OPh(4-Br)) (169)	315, 348	9.2	523 , 570, 618	9.7	0.94 ± 0.01 s

11	4-SMe (171)	348 , 413	8.8	524, 570 , 617	4.2	5.13 ± 0.02 s
12	4-SPh (172)	348 , 415, 432	19.6	532, 569 , 617	3.7	6.46 ± 0.01 s
13	4-(SPh(4-SMe)) (173)	350 , 414, 431	20.7	523 , 570, 617	1.0	2.12 ± 0.04 s
14	4-(SPh(4-Br)) (174)	333, 348 , 415, 433	3.8	524 , 570 , 619	19.8	1.95 ± 0.03 s
15	4-S(O)Me (199)	315 , 348	31.9	523, 534, 570 , 618	1.9	5.36 ± 0.02 s
16	4-SO ₂ Me (200)	315 , 349, 415	6.9	534, 570 , 618	1.5	4.91 ± 0.15 s
17	4-CHO (165)	318 , 351 , 415, 433	2.6	535, 572 , 619	1.0	4.57 ± 0.10 s
18	4-CN (163)	316 , 349	13.2	535, 571 , 619	2.8	6.39 ± 0.01 s
19	4-CO ₂ Me (164)	322 , 347 , 414	19.0	534, 571 , 618	4.8	5.17 ± 0.06 s
20	4-CF ₃ (162)	308 , 353, 413	42.3	534, 571 , 618	<< 0.1	3.27 ± 0.06 s
21	4-B(OH) ₂ (170)	358 , 391, 414, 432	11.5	534, 571 , 618	1.0	6.32 ± 0.07 s
22	4-Bpin (175)	-	9.0	-	-	-
23	198	-	n.d. ^d	-	-	-
24	190	313, 331, 347	12.5	523 , 570, 618	7.9	0.55 ± 0.01 s
25	193	312, 345 , 412	3.7	522 , 569, 617	1.8	1.46 ± 0.02 s

[a] Maxima des Phosphoreszenz-Anregungsspektrums des Maximums der Phosphoreszenz. [b] Phosphoreszenz-Maxima. [c] Durchschnittliche Lebensdauer der Phosphoreszenz bei 571 nm. [d] Nicht gemessen. Fettgedruckte Wellenlängen entsprechen Maxima mit ca. 95 % - 100 % der höchsten Intensität des jeweiligen Spektrums. $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm. Ein Strich bedeutet, dass keine Messung möglich war, da keine Phosphoreszenz vorhanden war oder die Quantenausbeute zu gering war.

Im Allgemeinen fielen die Phosphoreszenzspektren von 0.1 wt% Coronen (**31**) mit den verschiedenen DBI-*hosts* in zwei Kategorien: die jener *hosts* mit einer Brom- oder Iodsubstitution, und die solcher *hosts* ohne. Bei den *hosts* ohne Halogene, oder mit Chlorsubstitution, lag das Maximum der Phosphoreszenz im Allgemeinen bei 569 – 572 nm. Waren Brom- oder Iodsubstituenten im *host* vorhanden, lag das Maximum im Allgemeinen bei 522 – 524 nm (Beispiele in Abbildung 59). Die einzigen beiden Ausnahmen bildeten das 4-Br DBI (**158**, $\lambda_{\text{max, Phos}} = 570$ nm) und das 4-(SPh(4-SMe)) DBI (**173**, $\lambda_{\text{max, Phos}} = 523$ nm, 570 nm) (Einträge 5 & 13). In allen Fällen erhöhte das Vorhandensein eines Brom- oder Iodsubstituenten die RTP-Quantenausbeute durch den Schweratomeffekt stark, da diese den Prozess des *intersystem-crossing* (ISC) stark beschleunigen.^[11,220] So betrug im unsubstituierten Dibenzyl Isophthalat (**147**) $\Phi_{\text{Phos}} = 0.4$ %, während die Anwesenheit eines Cl-, Br- oder I-Substituenten in para-Position Φ_{Phos} sukzessive auf 6.2 % (4-Cl; **161**), 10.5 % (4-Br; **158**) bzw. sogar 42.5 % (4-I; **160**) erhöhte. Die höheren Quantenausbeuten gingen mit einem erwarteten Rückgang der RTP-Lebensdauer einher, von 6.20 s (**161**) über 3.61 s (**158**) auf nur 65 ms für den iodierten *host* **160** (Einträge 2, 5, 7). Die RTP-Quantenausbeute des **31**@4-I DBI (**160**) *host-guest* Systems stellte die zu diesem Zeitpunkt neue, höchste bekannte RTP-Quantenausbeute von **31** in einem *host-guest* System dar.

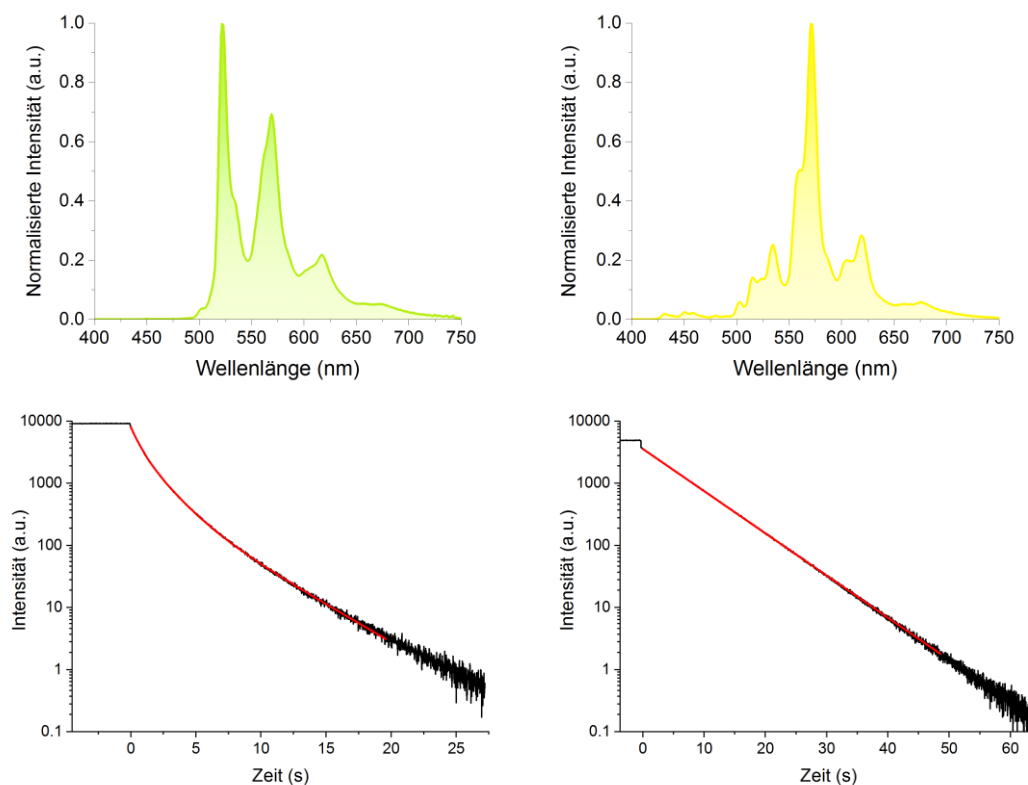


Abbildung 59. (Oben) Phosphoreszenzspektren des 4-Br-2-OMe DBIs (**159**; links) und des 4-CN DBIs (**163**; rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%).^[215] (Unten) Phosphoreszenz-Lebensdauerkurven (schwarz) mit exponentiellen Anpassungskurven (rot) des 4-Br-2-OMe DBIs (**159**; links) und des 4-CN DBIs (**163**; rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$.^[215]

Die höhere Lebensdauer des 4-Cl DBIs (**161**) im Vergleich zum unsubstituierten 4-H DBI (**147**; 6.20 s vs. 5.11 s; Einträge 1 & 2) könnte durch eine bessere Stabilisierung des Triplett-Zustandes von Coronen (**31**) durch Halogenbindungen oder eine leichte Abnahme der Triplett-Energie des DBIs erklärt werden.^[220,221] Unter den *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten Isomeren der Br-substituierten DBIs zeigte das 3-Br DBI (**157**) nur $\Phi_{\text{Phos}} = 3.0 \%$, während das 2-Br DBI (**156**) und das 4-Br DBI (**158**) beide $\Phi_{\text{Phos}} > 10 \%$ erzielten (Einträge 3-5). Dies deutet auf eine ineffektive Komplexierung des *guests* durch den 3-Br DBI (**157**) *host* hin.

Das 4-Br-2-OMe DBI (**159**) besaß durch die beiden zusätzlichen Methoxygruppen die zweithöchste RTP-Quantenausbeute mit $\Phi_{\text{Phos}} = 26.5 \%$, was mehr als einer Verdoppelung von Φ_{Phos} im Vergleich zum 4-Br DBI (**158**) entspricht. Die Lebensdauerkurve dieses *host-guest* Systems konnte nur durch einen tri-exponentiellen Zerfall modelliert werden, dennoch waren die RTP-Spektren identisch, welche mit dem kürzesten und längsten Zeitversatz des Spektrometers gemessen wurden (ca. 13 ms vs. 190 ms).^[215] Dies deutet darauf hin, dass keine phosphoreszierenden Verunreinigungen den multiexponentiellen Zerfall verursacht haben. Die multiexponentielle Zerfallskurve dieser Verbindung, wie auch die der meisten anderen DBIs, könnte durch Polymorphismus innerhalb der Kristalle erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit stellen unterschiedliche Formen der *host-guest* Komplexierung dar.^[222,223]

Die drastische Auswirkung von Schweratomen auf die RTP-Quantenausbeuten war auch beim 4-OMe DBI (**167**) im Vergleich mit dem 4-SMe DBI (**171**) zu beobachten (Einträge 8 & 11). Während

171 im Vergleich zum leichteren **167** aufgrund der schwereren Schwefelatome bereits ein erhöhtes Φ_{Phos} aufwies (4.2 % vs. 2.4 %), erhöhte eine weitere Substitution des Methylethers, bzw. des Methylthioethers, durch einen (*p*-Brom-)phenyl- bzw. (*p*-Brom-)phenylthioether die Quantenausbeuten auf $\Phi_{\text{Phos}} = 9.7$ % im 4-(OPh(4-Br)) DBI (**169**) und $\Phi_{\text{Phos}} = 19.8$ % im 4-(SPh(4-Br)) DBI (**174**) (Einträge 10 & 14). Der Wechsel vom Methylthioether in **171** zu einem Phenylthioether (4-SPh DBI, **172**; Eintrag 12) allein hatte keinen großen Einfluss auf Φ_{Phos} , welche im Vergleich leicht auf 3.7 % sank, während sich die RTP-Lebensdauer auf 6.46 s erhöhte. Dies war die (zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit) längste gemessene RTP-Lebensdauer von Coronen (**31**) in einem rein organischen *host-guest* RTP-System, länger als **31** in einer PMMA (**30**)-Matrix^[66] oder in β -Estradiol,^[67] für die beide $\tau_{\text{Phos}} = 6.0$ s gemessen wurde.

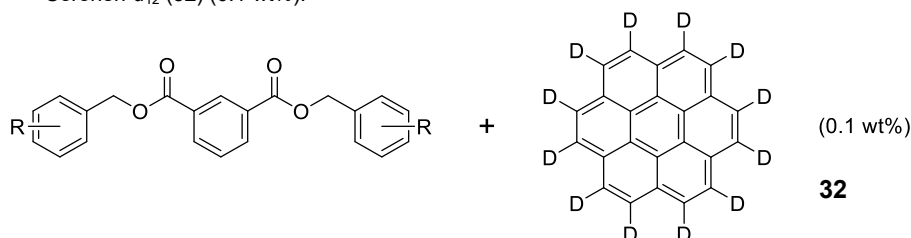
Im Gegensatz zum 4-(OPh(4-Br)) DBI (**169**) und zum 4-(SPh(4-Br)) DBI (**174**), zeigten das 4-(OPh(4-OMe)) DBI (**168**) und das 4-(SPh(4-SMe)) DBI (**173**) beide deutlich geringere RTP-Quantenausbeuten von nur 1.1 % bzw. 1.0 %. Die RTP-Lebensdauern waren ebenfalls auf $\tau_{\text{Phos}} = 3.08$ s (für **168**) bzw. $\tau_{\text{Phos}} = 2.12$ s (für **173**) verkürzt, was auf eine gleichzeitig erhöhte ISC-Rate hindeutete. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die sterische Hinderung der DBI-Coronen (**31**)-Interaktion durch den zusätzlichen Substituenten, welche zu einer erhöhten nicht-radiativen Emissionsrate führt. Dies erklärt auch die extrem niedrige RTP-Quantenausbeute des 4-CF₃ DBIs (**162**) von unter 0.1 %.

Die DBIs mit elektronenziehenden Substituenten besaßen im Allgemeinen aufgrund des Fehlens von Schweratomen niedrige RTP-Quantenausbeuten. Die einfach und zweifach am Schwefel oxidierten 4-S(O)Me DBI (**199**) und 4-SO₂Me DBI (**200**) besaßen im Vergleich zu ihrem nicht-oxidierten Gegenstück **171** beide deutlich geringere RTP-Quantenausbeuten (**199**: $\Phi_{\text{Phos}} = 1.9$ %; **200**: $\Phi_{\text{Phos}} = 1.5$ %), während die RTP-Lebensdauer im Vergleich einmal leicht erhöht war (**199**: $\tau_{\text{Phos}} = 5.36$ s) und einmal leicht verringert war (**200**: $\tau_{\text{Phos}} = 4.91$ s). Eine Aldehyd-Substitution verringerte die Fluoreszenz-Quantenausbeute des *host-guest*-Systems stark und erhöhte die RTP-Quantenausbeute kaum (**165**: $\Phi_{\text{FL}} = 2.6$ %; $\Phi_{\text{Phos}} = 1.0$ %), was auf einen starken Einfluss nicht-radiativer Prozesse in diesem DBI hinweist. Eine Nitril- oder Methylester-Substitution führte dagegen zu wesentlich besseren RTP-Quantenausbeuten (4-CN DBI, **163**: $\Phi_{\text{Phos}} = 2.8$ %; 4-CO₂Me DBI, **164**: $\Phi_{\text{Phos}} = 4.8$ %). Verbindung **163** zeigte dabei die zweithöchste Lebensdauer ($\tau_{\text{Phos}} = 6.39$ s) aller getesteten DBIs. In ähnlicher Weise führte eine Boronsäure-Substitution zu einem *host-guest* System mit der dritthöchsten RTP-Lebensdauer, jedoch bei einer geringen RTP-Quantenausbeute (4-B(OH)₂ DBI, **170**: $\tau_{\text{Phos}} = 6.32$ s; $\Phi_{\text{Phos}} = 1.0$ %). Die langen Lebensdauern können wie folgt erklärt werden: Das 4-CN DBI (**163**) besitzt planare Substituenten an den Benzylresten, was ein planares *stacking* von *host* und *guest* begünstigt, während das 4-B(OH)₂ DBI (**170**) starke Wasserstoffbrückenbindungen oder sogar Anhydride ausbilden kann, wodurch seine Matrixeigenschaften als *host* drastisch verbessert werden.^[69,71] Das 4-Bpin DBI (**175**) zeigte kaum messbare Phosphoreszenz im *host-guest* System (Eintrag 22), möglicherweise spielten auch hier sterische Effekte eine Rolle.

Kleinere Tests zur Veränderbarkeit des Systems zeigten gemischte Resultate. Eine Erweiterung des π -Systems der Benzylreste zu einem Naphthalin-System mit Bromsubstituenten (**198**, Eintrag 23) führte zum vollständigen Ausbleiben der Phosphoreszenz. Der Wechsel von 4-Brombenzylestern hin zu 4-Brombenzylamiden (**190**, Eintrag 24) führte im Vergleich zu **158** zu einer deutlich verringerten RTP-Lebensdauer, bei vergleichbarer RTP-Quantenausbeute ($\tau_{\text{Phos}} = 7.9 \text{ s}$; $\Phi_{\text{Phos}} = 1.0 \%$). Ein Wechsel vom Isophthalat-Grundgerüst hin zu einem Pyridin-Dicarbonsäure-basierten Grundgerüst (**193**, Eintrag 25) führte hingegen zu einer deutlich verringerten RTP-Quantenausbeute und einer ebenfalls erniedrigten Lebensdauer. ($\tau_{\text{Phos}} = 1.46 \text{ s}$; $\Phi_{\text{Phos}} = 1.8 \%$). Die Ergebnisse verdeutlichen, wie empfindlich die Phosphoreszenzeigenschaften bereits auf kleine Veränderungen der Grundstruktur reagieren.

3.3.4.3 Dibenzyl Isophthalate mit Coronen- d_{12} (**32**) als *guest*

Tabelle 11. Überblick über die Phosphoreszenz-Eigenschaften verschiedener *host-guest* Systeme aus DBIs und Coronen- d_{12} (**32**) (0.1 wt%).^[215]



Nr.	DBI/ <i>host</i>	$\lambda_{\text{ex, phos}}$ [nm] ^a	Φ_{Fl} [%]	$\lambda_{\text{em, phos}}$ [nm] ^b	Φ_{Phos} [%]	$\tau_{\text{Phos}}^{\text{c}}$
1	4-Cl (161)	327, 344, 393, 409, 431	19.1	532, 569 , 616	15.7	18.8 ± 0.1 s
2	4-Br (158)	328, 344, 392, 408, 431	7.3	522, 568 , 616	25.9	5.90 ± 0.02 s
3	4-I (160)	322, 346 , 386, 392, 407, 430	0.5	523, 567 , 616	76.7	96.3 ± 0.3 <u>ms</u>
4	4-CN (163)	326, 347 , 392, 414, 431	13.5	533, 569 , 616	7.3	21.0 ± 0.1 s
5	4-OMe (167)	318, 345 , 392, 408, 429	25.9	513, 531, 544, 567 , 614	8.6	19.8 ± 0.1 s
6	4-SPh (172)	352, 392, 414, 431	21.8	531, 567 , 614	9.4	20.0 ± 0.1 s
7	4-B(OH) ₂ (170)	310, 353 , 417, 437	17.5	532, 569 , 616	2.0	16.6 ± 0.2 s

[a] Maxima des Phosphoreszenz-Anregungsspektrums des Maximums der Phosphoreszenz. [b] Phosphoreszenz-Maxima. [c] Durchschnittliche Lebensdauer der Phosphoreszenz bei 571 nm. Fettgedruckte Wellenlängen entsprechen Maxima mit 95 % - 100 % der höchsten Intensität des jeweiligen Spektrums. $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$.

Aufgrund der teils außergewöhnlich hohen Lebensdauern einiger Coronen (**31**)-basierter *host-guest* Systeme mit den DBI *hosts* wurde noch der Einfluss der Deuterierung von Coronen (**31**) auf die RTP-Lebensdauern und RTP-Quantenausbeuten ausgewählter *host-guest* Systeme untersucht (Tabelle 11). Durch Deuterierung von *guests* können deren RTP-Lebensdauern und -Quantenausbeuten teils drastisch erhöht werden,^[63,224,225] wobei Coronen- d_{12} (**32**) als einer der potentesten bekannten *guests* in der Literatur beschrieben wurde. In einigen *host-guest* Systemen der Verbindung konnten RTP-Lebensdauern $\geq 20 \text{ s}$ realisiert werden.^[65,66,226] Für die Untersuchung wurden die fünf DBIs mit den längsten RTP-Lebensdauern aus Tabelle 10 ausgewählt, sowie das 4-Br DBI (**158**) wegen seiner ausgewogenen Mischung aus hoher RTP-Lebensdauer und -Quantenausbeute. Das 4-I DBI (**160**) wurde aufgrund seiner sehr hohen RTP-Quantenausbeute ausgewählt.

Das 4-CN DBI (**163**) wies mit **32** als *guest* $\tau_{\text{Phos}} = 21.0$ s die längste RTP-Lebensdauer aller in dieser Arbeit dargestellten *host-guest* Systeme auf (Eintrag 4), die mit bloßem Auge etwa 2 Minuten lang im Dunkeln zu sehen war (Abbildung 60). Sie war länger als die bisherige Rekordlebensdauer eines rein organischen, nicht-polymeren *host-guest* Systems (**32**@ β -Estradiol mit $\tau_{\text{Phos}} = 17.0$ s)^[65] und war nur geringfügig kürzer als die anderer Rekordhalter (**32** in PMMA (**30**) mit $\tau_{\text{Phos}} = 23$ s^[66] und **32** in der metallorganischen Gerüstverbindung ZIF-8 mit $\tau_{\text{Phos}} = 22.4$ s^[226]).

Für das 4-Br DBI (**158**) und das 4-I DBI (**160**) führte die Deuterierung des *guests* zu einer Erhöhung der RTP-Lebensdauer um 50 - 60 % (Einträge 2, 3). Bei allen anderen DBIs wurde die RTP-Lebensdauer jeweils um einen Faktor von ca. 2.5 erhöht. (Abbildung 60).

Die RTP-Quantenausbeuten erhöhten sich durch die Deuterierung ebenfalls deutlich. Während das 4-B(OH)₂ DBI (**170**) den geringsten absoluten Anstieg von Φ_{Phos} , von 1.0 % auf 2.0 % aufwies (Tabelle 10, Eintrag 7), erzielte das 4-I DBI (**160**) eine außergewöhnlich hohe RTP-Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 76.7$ % (Eintrag 3). Das 4-CN DBI (**163**), das 4-Cl DBI (**161**), das 4-Br DBI (**158**) und das 4-SPh DBI (**172**) wiesen alle einen Anstieg der RTP-Quantenausbeute um den Faktor 2.5 auf, das 4-OMe DBI (**167**) sogar um den Faktor 3.6.

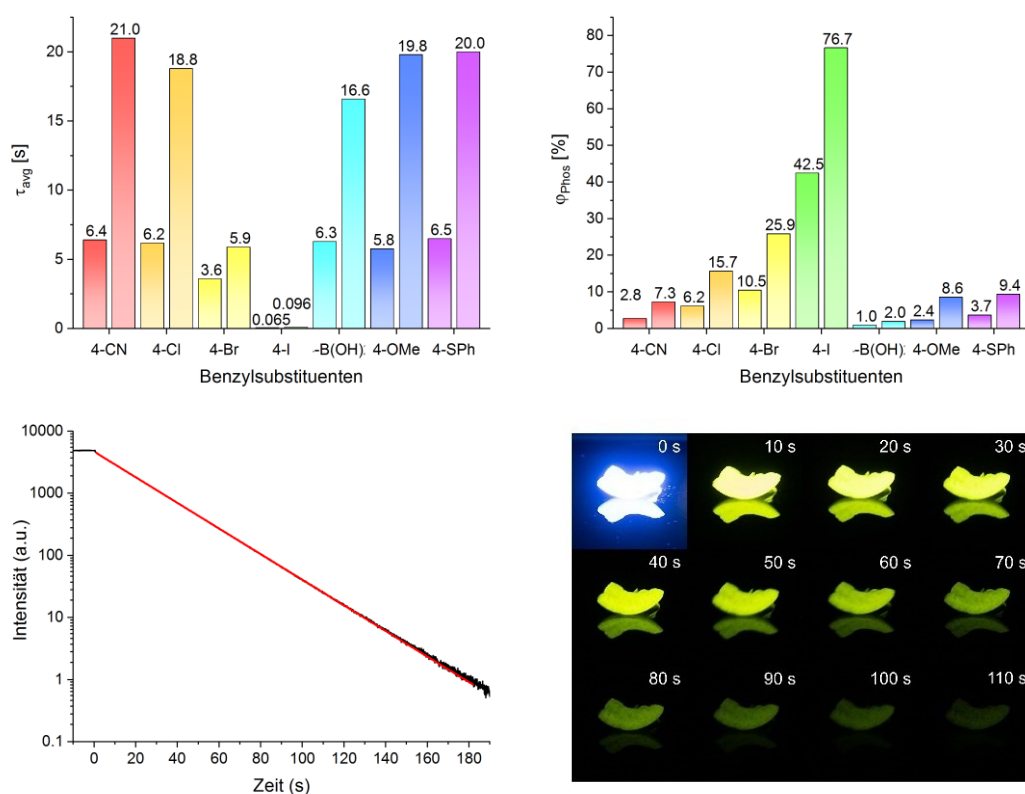


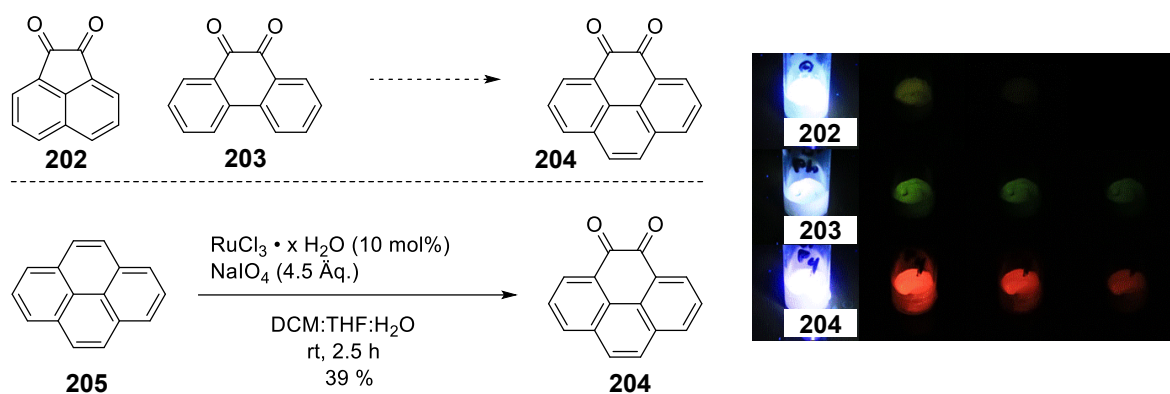
Abbildung 60.

Auswirkungen auf der Deuterierung des *guests* in verschiedenen DBI-basierten *host-guest* Systemen. Vergleich von Coronen (**31**) und Coronen-*d*₁₂ (**32**) als *guests* (0.1 wt%).^[215] (Oben links) Vergleich der durchschnittlichen Phosphoreszenz-Lebensdauern und (oben rechts) Vergleich der RTP-Quantenausbeuten; mit Coronen (**31**) jeweils links und Coronen-*d*₁₂ (**32**) jeweils rechts. (Unten links) Phosphoreszenz-Lebensdauerkurve des 4-CN DBI (**163**) mit Coronen-*d*₁₂ (**32**). (Unten rechts) Kamerabilder der Phosphoreszenz desselben *host-guest* Systems. Die Zeit beschreibt den Zeitpunkt nach Ausschalten der UV-Taschenlampe ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm); das erste Bild wurde direkt vor dem Ausschalten aufgenommen. $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm für die oberen Grafiken und $\lambda_{\text{em}} = 571$ nm für die Lebensdauerkurve.

In Bezug auf eine ausgewogene Kombination aus RTP-Quantenausbeute und Lebensdauer stachen sowohl das 4-Cl-DBI (**161**) als auch das 4-Br-DBI (**158**) als *hosts* hervor, mit $\Phi_{\text{Phos}} = 15.7\%$, $\tau_{\text{Phos}} = 18.8$ s für **161** und $\Phi_{\text{Phos}} = 25.9\%$, $\tau_{\text{Phos}} = 5.9$ s für **158** (Einträge 1, 2).

3.3.4.4 Vorversuche zur Phosphoreszenz der DBIs durch gezieltes *doping* mit *guests*

Nach den positiven Ergebnissen der DBIs als *hosts* mit Coronen (**31**) und Coronen- d_{12} (**32**) als *guests*, wurde nach weiteren, phosphoreszierenden *guests* gesucht, um das ganze Farbspektrum mittels RTP abdecken zu können. Dazu wurden zuerst per *trial and error*-Verfahren verschiedenste aromatische Verbindungen des Arbeitskreises zu verschiedenen DBIs hinzugefügt, um phosphoreszierende *host-guest* Systeme zu erhalten. Dieser Ansatz erwies sich jedoch als äußerst wenig erfolgreich. Dennoch wurden zwei Verbindungen gefunden, die Diketone **202** und **203**, welche zumindest in Ansätzen Phosphoreszenz auslösten. Daraufhin wurde das strukturell verwandte, leicht zugängliche Diketon **204** dargestellt und erprobt (Schema 35).



Schema 35. (Oben) Per *trial and error* gefundene, phosphoreszierende *guests* (**202**, **203**) für das 4-Br DBI (**158**) und das Diketon **204** als Zielverbindung. (Unten) Darstellung des Diketons **204** aus Pyren (**205**) nach Literaturbedingungen. (Rechts) Qualitative Bilder der *host-guest* Systeme mit dem 4-Br DBI (**158**) als *host* (0.1 wt% *guest*). $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm. Unter und nach UV-Bestrahlung; Zeit zwischen den Bildern ca. 13 ms.

Nach einer erneuten Darstellung des Diketons **204** zeigte die neue Charge jedoch praktisch keine Phosphoreszenz im gleichen System mehr. Folglich musste die rote Phosphoreszenz durch eine Verunreinigung im *guest* ausgelöst worden sein. Per Säulenchromatographie und Literaturrecherche konnte die phosphoreszierende Verunreinigung schließlich eindeutig als das Startmaterial Pyren (**205**) identifiziert werden. Von allen Diketonen als *guests* wurde daraufhin abgelassen, da nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob die gefundene Phosphoreszenz von den Verbindungen selbst, oder von Verunreinigungen darin stammte.

Interessanterweise konnte während der säulenchromatographischen Aufreinigung von **204** ebenfalls eine blau-fluoreszierende Fraktion erhalten werden, welche eine lang-anhaltende und intensiv grüne Phosphoreszenz im *host-guest* System mit den DBIs auslöste. Eine GC-MS Analyse der Fraktion zeigte, dass in ihr vier Hauptverbindungen enthalten waren, von denen zwei in deutlich größerer Menge vorhanden waren als die anderen beiden (Abbildung 106, Kapitel 5.2.2.2). Die Massen der Verbindungen nach GC-MS waren $M = 202$ u, $M = 220$ u, $M = 236$ u (mit Cl-Isotopenmuster) sowie $M = 240$ u (Spektren siehe Kapitel 5.2.2.2). Die Moleküle mit Massen $M = 202$ u und $M = 236$ u konnten leicht über einen Abgleich mit der NIST-Datenbank identifiziert

werden. Es handelte sich dabei um Pyren (**205**) und 1-Chlorpyren (**206**). Das Molekül mit Masse $M = 240$ u wies bei genauerer Sicht ein Schwefel-Isotopenmuster im GC-MS Spektrum auf.

Laut $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Gemisches zeigte sich für die Verbindungen der verbleibenden Massen einmal eine symmetrische und einmal eine unsymmetrische Molekülstruktur unter Annahme eines Phenanthren-Grundgerüsts (siehe Kapitel 5.5.3). Beide Moleküle mussten zudem 8 Wasserstoffatome besitzen. Da im Edukt Pyren (**205**) im GC-MS Spektrum der Thioether **209** als geringe Verunreinigung gefunden wurde, welcher unter den Reaktionsbedingungen oxidiert werden sollte, wurde die Verbindung mit der Masse $M = 240$ u als Sulfon **207** identifiziert. Aufgrund der Molekülmasse und unter der Annahme eines Phenanthren-Grundgerüsts ergab sich für die letzte Verbindung als Strukturvorschlag nur das Laktone **208** (Abbildung 61).

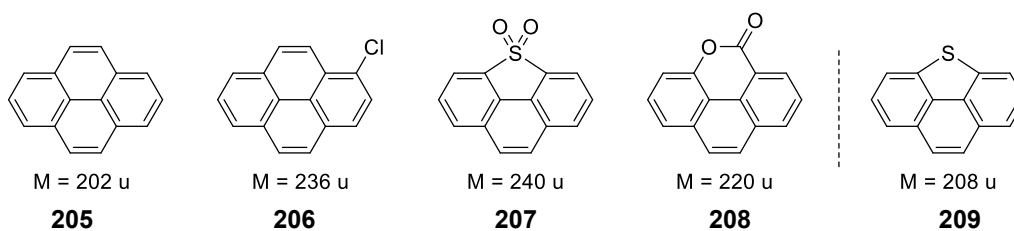
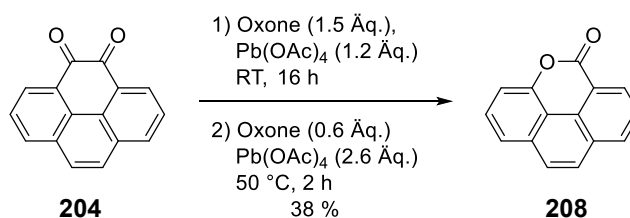


Abbildung 61. Gefundene Moleküle in einer blau-fluoreszierenden Säulenfraktion nach der Oxidation von Pyren (**205**) und Thioether **209**.

In der Literatur wurde **208** als Nebenprodukt der Blei(II)-Oxid vermittelten Oxidation von **204** beschrieben.^[227] Das Laktone konnte schließlich gezielt über eine Oxone[®]-vermittelte Oxidation des Diketons **204** zur Dicarbonsäure unter gleichzeitiger, Blei(IV)-vermittelter, KOCHI-artiger Decarboxylierung, dargestellt werden (Schema 36).



Schema 36. Darstellung des Laktone **208** aus dem Diketon **204**.

Dass es sich bei dem Laktone **208** definitiv um die grün-phosphoreszierende Verunreinigung handeln musste, zeigte ein einfaches Experiment: Die Verbindung wurde mittels 1 N NaOH aus einer DCM-Lösung unter Verseifung des Esters in Spuren in die wässrige Phase extrahiert, diese dann 5 x mit DCM gewaschen und anschließend durch Zugabe von 1 N HCl auf pH 4 eingestellt. Eine erneute Extraktion mit DCM führte zur Rückextraktion der Verbindung, deren DCM-Lösung mit dem 4-Br DBI (**158**) nach gemeinsamer Evaporation ein grün-phosphoreszierendes *host-guest* System ergab. Die DCM-Phase nach dem 5. Waschen der wässrigen Phase führte bei gleicher Vorgehensweise zu keiner sichtbaren Phosphoreszenz. Somit standen mit Pyren (**205**) und dem Laktone **208** bereits zwei *guests* für weitere *host-guest* Systeme zur Verfügung.

3.3.4.5 Auswahl der weiteren *guests* und ORCA-Rechnungen

Für die Auswahl der weiteren *guests* ergaben sich drei grundlegende Probleme, die es zu klären galt:

- Die Schwierigkeit der Vorhersage von phosphoreszierenden *guests* für *host-guest* RTP Systeme
- Die Ineffizienz des *trial and error*-Ansatzes
- Die Validierung unbekannter *guests*: Verursacht ein *guest* selbst die Phosphoreszenz, oder doch eine Spurenverunreinigung in der Verbindung?

LIU *et al.* postulierten 2022 einen Zusammenhang zwischen HOMO-LUMO Energien von *host* und *guest* und dem Entstehen von RTP, und entwickelten darauf basierend einfache Auswahlregeln für beide.^[228] Ein ähnlicher Ansatz wurde auch in dieser Arbeit gewählt: Ziel war es, die oben genannten Punkte bereits *in silico* durch möglichst simple und schnelle TDDFT-Rechnungen mit dem ORCA-Programm^[229] beantworten zu können. Mit diesem besteht die Möglichkeit, relativ einfach Energien von Triplett-Zuständen von Molekülen per TDDFT-*input* zu berechnen. Eine Limitierung der Methode ist die Voraussetzung, dass die Geometrie der Triplett-Zustände sich nicht von der des Grundzustandes unterscheiden darf. Dies ist jedoch bei aromatischen Molekülen ohne komplexe Reste häufig annähernd der Fall, so dass die Methode für viele polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe gut anwendbar ist. Für eine genauere, jedoch deutlich aufwendigere Methode, müssten sowohl die Geometrie des Grundzustandes als auch die Geometrie des ersten angeregten Triplett-Zustands optimiert werden und deren Energien voneinander abgezogen werden, um so die T_1 -Energie zu erhalten.^[230]

An die Rechnungen wurden drei Ansprüche gestellt, um Komplexität und Aufwand gering zu halten:

- Eine vertretbare oder kurze Rechenzeit mit den zur Verfügung stehenden Rechnern
- Eine möglichst genaue Beschreibung der HOMO-LUMO Energien
- Eine möglichst genaue Beschreibung der T_1 -Energie

Mit einer möglichst genauen T_1 -Energie sollte so schnell entschieden werden können, ob die Phosphoreszenz eines unbekanntes *guests* wirklich von diesem stammte, oder von einer darin enthaltenen Verunreinigung. Über HOMO-LUMO Energien sollte versucht werden, Rückschlüsse über die Eignung einer Verbindung als *guest* zu ziehen. Um ein geeignetes Funktional für die Rechnungen zu finden, wurden Testrechnungen für Pyren (**205**) durchgeführt (Tabelle 12). Dazu wurden für eine bereits voroptimierte Struktur von Pyren (**205**) per TDDFT-Rechnung die Anregungsenergien der ersten zehn Singulett- und Triplettzustände berechnet.

Tabelle 12. Durchgeführte TDDFT-Testrechnungen zu Pyren (205). Rechnungen mit ORCA 4.1.0.

TDA a (+/-)	Funktional	Basissatz	E(T ₁) (eV)	Rechenzeit b	E(HOMO) (eV)	E(LUMO) (eV)	ΔE (eV)
+	B3LYP ^[231-233]	TZVP ^[234]	2.403	6 min	-5.55	-1.73	3.81
+	TPSSh ^[235]	TZVP	2.363	6 min ^c	-5.33	-2.00	3.33
+	TPSS0 ^[236]	TZVP	2.389	6 min	-5.78	-1.59	4.19
+	TPSS ^[237]	TZVP	2.334	2 min ^c	-5.03	-2.26	2.76
+	PBE0 ^[238]	TZVP	2.389	7 min	-5.83	-1.71	4.12
+	PBE ^[239]	TZVP	2.326	- ^d	-5.09	-2.41	2.67
-	B3LYP	aug-cc-pVTZ ^[240]	2.139	41 min	-5.57	-1.77	3.80
-	B3LYP	TZVPD ^[234,241]	2.136	23 min	-5.57	-1.76	3.81
-	B3LYP	ma-def2-TVZP ^[234,242]	2.136	21 min	-5.56	-1.76	3.81
-	B3LYP	TZVPP ^[234]	2.137	8 min	-5.55	-1.74	3.81
-	B3LYP	TZVP	2.137	5.5 min ^c	-5.55	-1.73	3.81
-	B3LYP	6-311++G** ^[243]	2.143	7.5 min	-5.58	-1.77	3.81
-	PBE0	TZVP	2.001	8 min	-5.55	-1.73	3.81
-	PBE	TZVP	2.219	2 min	-5.09	-2.41	2.67
-	M06 ^[244]	TZVP	2.078	7 min	-5.85	-1.69	4.16
-	M06-L ^[245]	TZVP	2.194	4.5 min ^e	-5.07	-2.22	2.85
-	TPSS0	TZVP	1.878	9 min ^c	-5.78	-1.59	4.19
-	TPSS	TZVP	2.162	6.5 min ^c	-5.03	-2.26	2.76
-	TPSSh	6-311++G**	2.100	6.5 min	-5.35	-2.03	3.33
-	TPSSh	6-311+G** ^[243]	2.100	5.5 min	-5.36	-2.03	3.33
-	TPSSh	6-311G** ^[243]	2.100	2.5 min ^f	-5.29	-1.95	3.34
-	TPSSh	6-31G(d,p) ^[246]	2.086	1 min ^f	-5.08	-1.73	3.35
-	TPSSh	TZVP	2.087	9.5 min ^c	-5.33	-2.00	3.33
Experiment:			2.1 ^[247]		-5.63 ^[248]	-2.31 ^[248]	3.32

[a] TDA: Tamm-Dancoff-Näherung (+ = eingesetzt; - = nicht eingesetzt). [b] Rechnung mit 8 Kernen, wenn nicht anders angemerkt. [c] Rechnung mit 10 Kernen. [d] Rechnung nach Berechnung der Triplet-Energien abgestürzt. [e] Rechnung mit 12 Kernen. [f] Rechnung mit 15 Kernen.

Für die Rechnungen wurde das CPCM-Lösungsmittelmodell eingesetzt und CHCl₃ als Lösungsmittel ausgewählt, da dessen relative Dielektrizitätskonstante mit 4.8 (20 °C) identisch ist mit der von Benzylbenzoat,⁶ welches den DBIs strukturell sehr ähnlich ist und eine ähnliche chemische Umgebung wie im *host-guest* System simulieren sollte. Es zeigte sich, dass mit TDA-Näherung keine Rechnung eine gute Näherung an die T₁-Energie ergab. Ohne die Näherung hingegen ergaben sich bereits mit fast allen benutzten Funktionalen T₁-Energien, welche sehr nahe am experimentell-gemessenen Wert von 2.1 eV lagen. Der verwendete Basissatz hatte nur sehr geringe Auswirkungen auf die errechnete T₁-Energie. Am besten schnitt das TPSSh-Funktional ab, welches sowohl die T₁-Energie als auch die HOMO-LUMO-Lücke genau beschrieb. Dieses Funktional wurde im Weiteren für die Berechnungen benutzt, zusammen mit dem robusten TZVP-Basissatz, da es mit anderen Basissätzen teilweise zu Abstürzen der Rechnungen kam.

⁶ <https://prod-edam.honeywell.com/content/dam/honeywell-edam/pmt/hps/products/pmc/field-instruments/smartline-level-transmitters/smartline-guided-wave-level-transmitters/pmt-hps-dielectric-constant-table.pdf>, abgerufen am 17.08.23.

Als Nächstes wurde eine Auswahl an (käuflichen) PAKs getroffen, zusammen mit den bereits bekannten *guests*, um diese qualitativ auf RTP mit dem 4-Br DBI (**158**) im *host-guest* System zu untersuchen. Es ergab sich eine kleine Auswahl an Molekülen, deren vorhanden-sein oder nichtvorhanden-sein von RTP im *host-guest* System die Aussagekraft der Rechnungen beurteilen sollte (Abbildung 62).

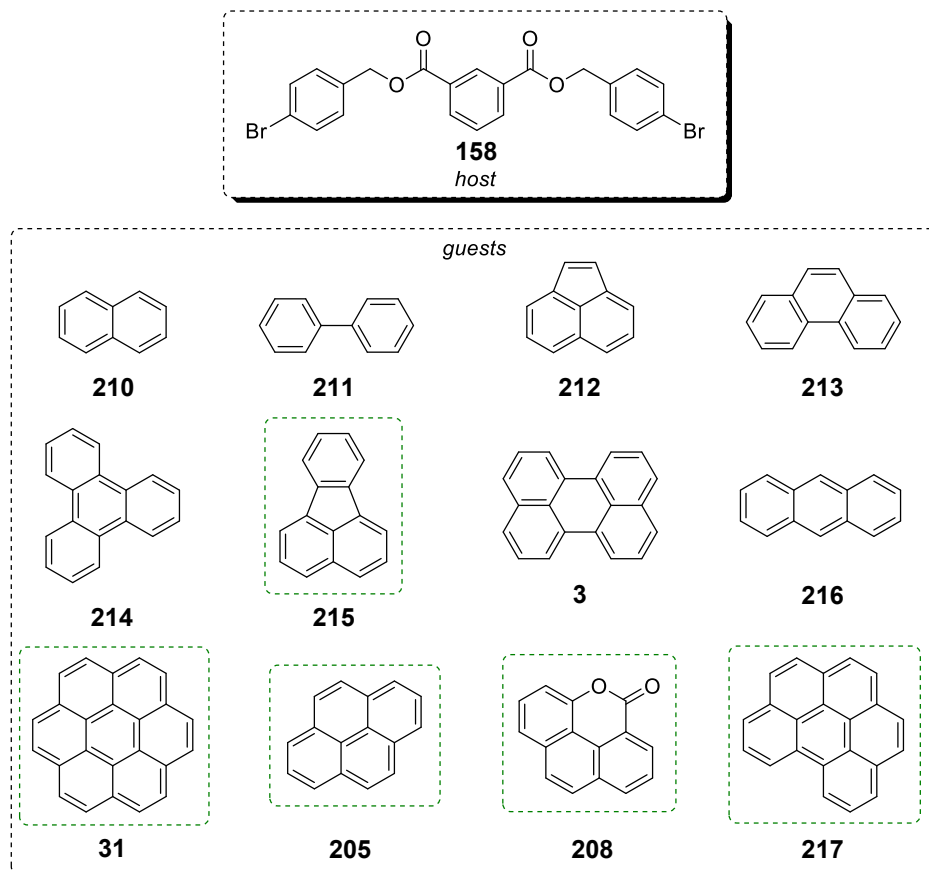


Abbildung 62. Auswahl an PAKs für Rechnungen und Phosphoreszenz-Tests im *host-guest* System mit dem 4-Br DBI (**158**).

Für die Auswahl der *guests* von Abbildung 62 ergab sich, dass nur die *guests*, welche grün umrandet sind, Phosphoreszenz im *host-guest* System mit dem 4-Br DBI (**158**) zeigten. Zur gleichen Auswahl, inklusive des *hosts* **158**, wurden ORCA-Rechnungen durchgeführt (Abbildung 63). Der 4-Br DBI (**158**) *host* wurde mittels *crest*-Funktion des xtb-Programms von GRIMME^[249,250] in seiner Konformation voroptimiert, um so schnell ein energetisch möglichst günstiges Konformer der Verbindung für die ORCA-Rechnungen zu erhalten.

LIU *et al.* formulierten folgende einfache Auswahlregeln für effektive *host-guest* RTP Systeme: $\Delta E(\text{LUMO}[\text{host}] - \text{HOMO}[\text{host}]) > \{ [\Delta E(\text{LUMO}[\text{host}] - \text{HOMO}[\text{guest}]) \text{ oder } \Delta E(\text{LUMO}[\text{guest}] - \text{HOMO}[\text{host}])] \} > \Delta E(\text{LUMO}[\text{guest}] - \text{HOMO}[\text{guest}])$.^[228] Diese Regeln waren für die hier vorliegenden *host-guest* Systeme jedoch nicht aussagekräftig. Es zeigte sich hingegen, dass in allen Fällen, in denen Phosphoreszenz im *host-guest* System beobachtet wurde, auch fast direkte Überschneidungen zwischen LUMO+*n* Energien von *host* und *guest* vorhanden waren ($\Delta E < 0.04$ eV).

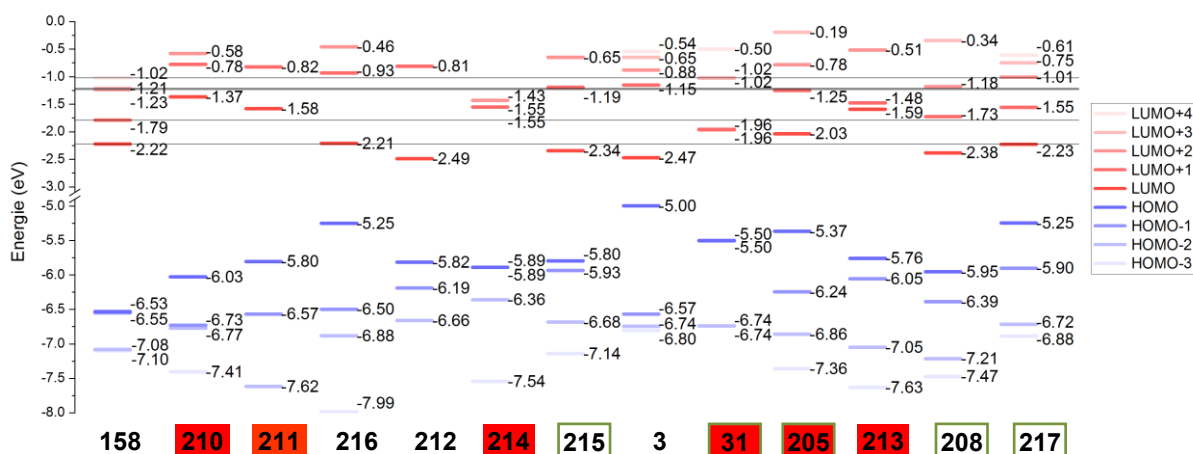


Abbildung 63. Errechnete Orbitalenergien des 4-Br DBI *hosts* (**158**) und von ausgewählten *guests*. Die grauen Linien entsprechen den LUMO+*n* Orbitalenergien des 4-Br DBIs (**158**). Die grün-umrandeten *guests* zeigten sichtbare Phosphoreszenz im *host-guest* System mit **158**. Die rot-hinterlegten *guests* entsprechen *nicht* den HOMO-LUMO Auswahlregeln von Liu *et al.*, die nicht-hinterlegten entsprechen den Auswahlregeln.^[228]

In den Fällen, in denen keine Phosphoreszenz im *host-guest* System beobachtet wurde, betrug die Energiedifferenz mehr als 0.14 eV. Der genaue Zusammenhang der LUMO+*n* Energieübereinstimmungen und der Eignung als *guest* ist jedoch unklar und könnte auch auf Zufall beruhen. So sollte im Falle von Coronen (**31**) bei der zuvor genutzten Phosphoreszenz-Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm vor allem dessen S₂-Zustand angeregt werden. Dieser kann prinzipiell als HOMO-LUMO Übergang angesehen werden (genauer: als Kombination von HOMO-1 → LUMO und HOMO → LUMO+1 Übergängen, die fast energiegleich sind). Die LUMO+3 und LUMO+4 Orbitale von **31**, welche energetisch mit dem LUMO+4 Orbital von **158** übereinstimmen, sollten bei der gewählten Anregungswellenlänge den Rechnungen nach keine Rolle spielen.^[251,252]

Die einzigen Ausnahmen, deren ΔE ähnlich klein war wie in den Fällen, in denen Phosphoreszenz beobachtet wurde, bildeten Anthracen (**216**) und Perylen (**3**). Eine mögliche Erklärung, warum dennoch keine RTP im *host-guest* System beobachtet wurde, könnte eine Verbindung von natürlicher Fluoreszenz-Lebensdauer des *guests* und der Phosphoreszenz im *host-guest* System sein. Diese errechnet sich aus dem Quotienten von Fluoreszenz-Lebensdauer und Quantenausbeute. Bei allen *guests*, für welche Phosphoreszenz mit **158** beobachtet wurde, lässt sich eine lange natürliche Fluoreszenz-Lebensdauer feststellen. Im Falle von Anthracen (**216**) und Perylen (**3**) ist diese jedoch im Vergleich deutlich verkürzt (Tabelle 13). Dies bedeutet möglicherweise, dass die Lebensdauer der angeregten Zustände zu kurz für ein effektives ISC, oder eine Interaktion von *host* und angeregtem *guest*, ist.

Tabelle 13. Übersicht über die Fluoreszenz-Lebensdauern, Fluoreszenz-Quantenausbeuten und natürlichen Fluoreszenz-Lebensdauern ausgewählter PAKs (Literaturwerte) sowie berechneter und experimenteller (Literaturwerte) T_1 -Energien.

Nr.	Verbindung	τ_{FL} (ns)	Φ_{FL}	$\tau_{FL,nat}^a$ (ns)	Lösungsmittel	Calc. T_1 -Energie ^b	Exp. T_1 -Energie ^c
1	Naphthalin ^[253] (210)	96	0.23	417.4	Cyclohexan	2.70 eV	2.64 eV ^[254]
2	Biphenyl ^[255] (211)	16	0.17	94.1	Cyclohexan	3.20 eV (2.97 eV) ^d	2.82 eV ^[256]
3	Anthracen ^[255] (216)	4.4	0.24	18.3	Cyclohexan	1.76 eV	1.82 eV ^[254]
4	Acenaphthylen ^[257] (212)	0.61	0.13	4.7	DCM	2.12 eV	-
5	Triphenylen ^[258] (214)	36.6	0.066	554.5	Cyclohexan	2.81 eV	2.95 eV ^[254]
6	Fluoranthren ^[253] (215)	53	0.3	176.7	Cyclohexan	2.32 eV	2.29 eV ^[247]
7	Perylen ^[259] (3)	6.4	0.93	6.9	Cyclohexan	1.47 eV	1.56 eV ^[254]
8	Coronen ^[259] (31)	200	0.29	689.7	Cyclohexan	2.31 eV	2.36 eV ^[254]
9	Pyren ^[255] (205)	117	0.29	403.4	Cyclohexan	2.09 eV	2.10 eV ^[247]
10	Phenanthren ^[255] (213)	55	0.13	423.1	Cyclohexan	2.71 eV	2.69 eV ^[247]
11	Benzo[ghi]perylen ^[259] (217)	105	0.33	318.2	Cyclohexan	1.98 eV	2.01 eV ^[247]

[a] Natürliche Lebensdauer, $\tau_{FL,nat} = \tau_{FL} / \Phi_{FL}$. [b] Berechnete T_1 -Energie. [c] Experimentelle T_1 -Energie. [d] Vollständig planare Geometrie mit imaginärer Frequenz (Torsion der Phenylringe gegeneinander) bei Berechnung der Schwingungen.

Weiterhin zeigte sich für die Auswahl in Tabelle 13, dass die berechneten T_1 -Energien in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten waren. Den größten Unterschied zeigte Biphenyl (**211**) (3.20 eV berechnet vs. 2.82 eV beobachtet), was sich durch eine (stark) veränderte Molekülgeometrie des T_1 -Zustandes im Vergleich zum Grundzustand erklären lässt; eine zweite Rechnung mit planarer Molekülgeometrie lieferte bereits ein etwas genaueres Ergebnis (2.97 eV). Aufgrund dieser Ergebnisse wurden genauere Auswahlregeln für die weiteren *guests* getroffen. Trotz der Unklarheiten bezüglich der LUMO+*n* Energien wurde deren Übereinstimmung als Auswahlregel beibehalten. Die neuen Regeln ergaben sich folgendermaßen:

- Eine fast-genaue Überschneidung einzelner LUMO+*n* Energien von *host* und *guest*
- Eine lange natürliche Fluoreszenz-Lebensdauer [des zugrundeliegenden PAKs]
- Möglichst kurze Synthesen und gute Zugänglichkeit
- Im Falle von RTP im *host-guest* System: Annähernde Übereinstimmung der berechneten T_1 -Energie mit dem energetisch höchsten Phosphoreszenz-Maximum im Spektrum

Mittels der Auswahlregeln wurde eine neue Auswahl an möglichen *guests* getroffen (Abbildung 64).

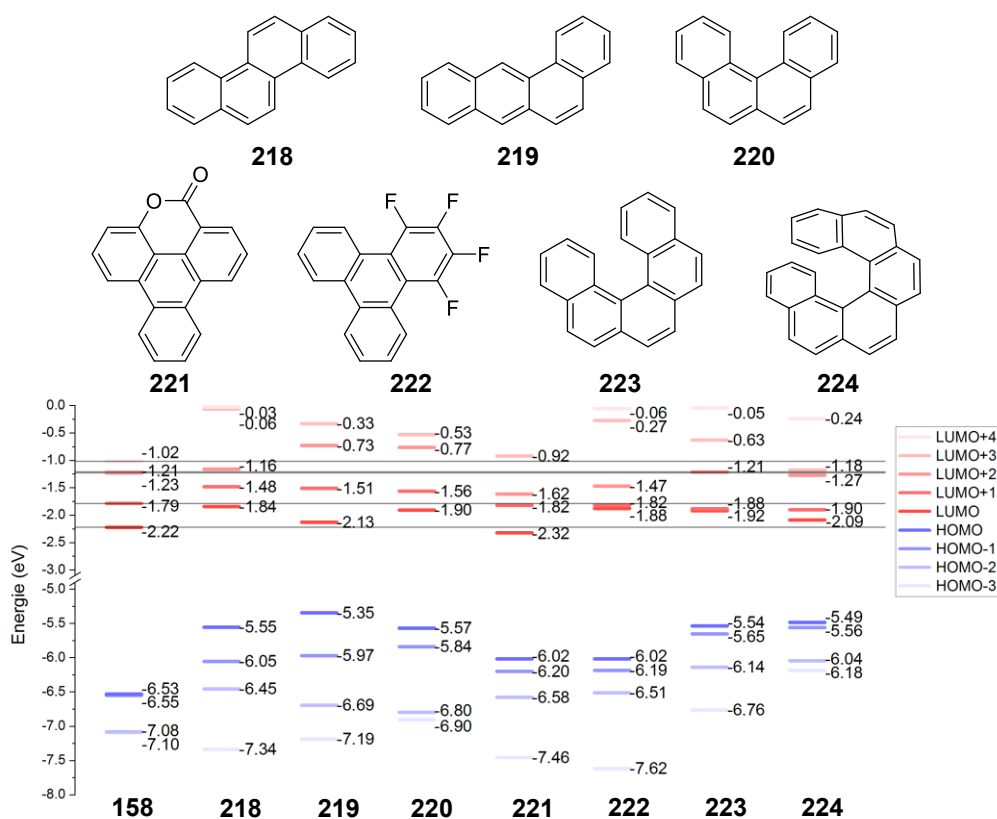


Abbildung 64. Nach den aufgestellten Auswahlkriterien neu-ermittelte, postulierte PAK *guests* mit errechneten HOMO-LUMO Energien. Die grauen Linien entsprechen den LUMO+*n* Orbitalenergien des 4-Br DBIs (**158**).

Bei den drei Benzophenanthrenen **218**, **219** und **220** handelte es sich um einfach zugängliche Verbindungen mit literaturbekannten Phosphoreszenzspektren.^[37,260] Die Triphenylenderivate **221** und **222** waren vom Phenanthren-basierten Lakton **208** abgeleitet, da hier durch die Einführung des Laktons am Molekül ein Absenken des LUMOs erreicht wurde im Vergleich zu Phenanthren (**213**). Dies sollte bei **221** und **222** ebenfalls durch ein Lakton, bzw. die Einführung von vier Fluoratomen erreicht werden. Ein weiterer Grund für die Auswahl genau dieser Reste war die Zugänglichkeit der Synthese. Die Helicene **223** und **224** wurden aufgrund der passenden LUMO-Energien und natürlichen Fluoreszenz-Lebensdauern ausgewählt (Tabelle 14).

Tabelle 14. Übersicht über die Fluoreszenz-Lebensdauern, Fluoreszenz-Quantenausbeuten und natürlichen Fluoreszenz-Lebensdauern weiterer ausgewählter PAKs (Literaturwerte) sowie berechneter und experimenteller (Literaturwerte) T₁-Energien.

Nr.	Verbindung	T _{FL} (ns)	Φ _{FL}	T _{FL,nat} ^a (ns)	Lösungsmittel	Calc. T ₁ -Energie ^b	Exp. T ₁ -Energie ^c
1	Chrysen ^[255] (218)	44	0.16	275	Cyclohexan	2.47 eV	2.49 eV ^[254]
2	Tetraphen ^[261] (219)	15	0.02	750	Cyclohexan	2.01 eV	2.05 eV ^[254]
3	Benzo[c]phenanthren ^[255] (220)	75	0.12	625	Cyclohexan	2.42 eV	2.46 eV ^[262]
4	Triphenylen-abgeleitetes Lakton 221	-	0.097 ^d	-	DCM	2.70 eV	-
5	1,2,3,4-Tetrafluor-triphenylen (222)	-	-	-	-	2.78 eV	-
6	[5]Helicen ^[263] (223)	25.5	0.04	638	1,4-Dioxan	2.35 eV	2.45 eV ^[262]
7	[6]Helicen ^[263] (224)	14.5	0.041	354	1,4-Dioxan	2.24 eV	2.35 eV ^[262]

[a] Natürliche Lebensdauer, T_{FL,nat} = T_{FL} / Φ_{FL}. [b] Berechnete T₁-Energie. [c] Experimentelle T₁-Energie. [d] Eigene Messung.

Als letzte Gruppe möglicher *guests* wurde eine Reihe literaturbekannter *guests* ausgewählt sowie die zwei schwefelhaltigen Aldehyde **201** und **182** (Abbildung 65). Da Naphthalin (**210**) im *host-guest* System mit **158** keine Phosphoreszenz zeigte, wurde erwartet, dass stattdessen Derivate mit Lakton-, Carboxy- oder Esterfunktion durch eine Verringerung der LUMO-Energie als phosphoreszierende *guests* agieren würden. Für die Verbindungen aus Abbildung 65 wurde aufgrund der schlechten Quellenlage zu Fluoreszenz-Lebensdauern, -Quantenausbeuten und T_1 -Energien keine Tabelle angefertigt.

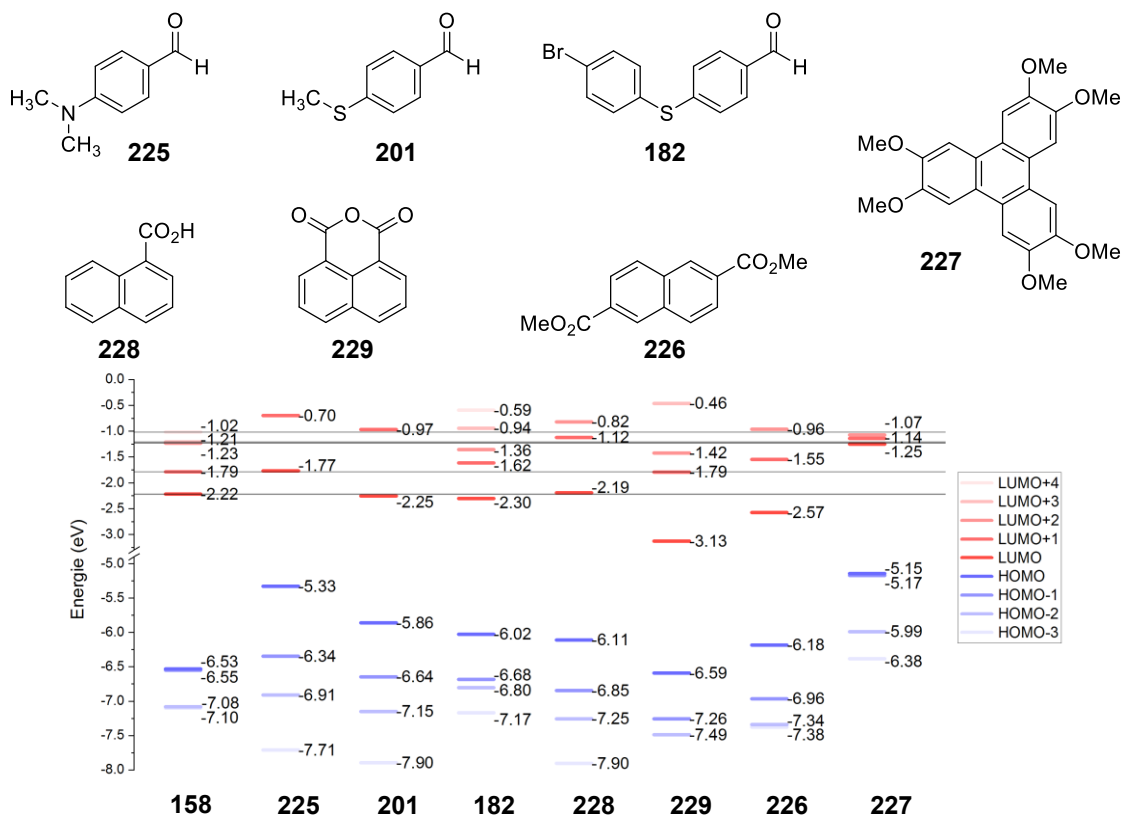
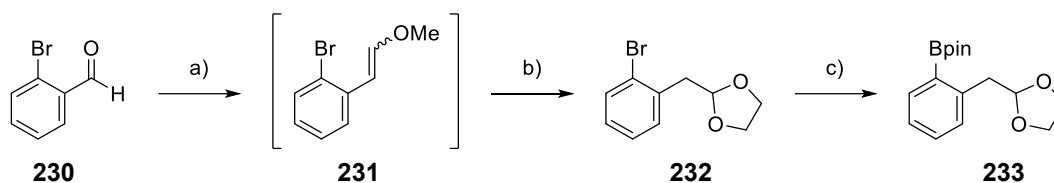


Abbildung 65. Literaturbekannte *guests* sowie Aldehyde **201** und **182** mit errechneten HOMO-LUMO Energien. Die grauen Linien entsprechen den LUMO+n Orbitalenergien des 4-Br DBI (**158**).

Ein Vergleich der errechneten T_1 -Energien mit den Wellenlängen der in der Literatur beschriebenen Phosphoreszenz-Maxima zeigte wieder eine gute Übereinstimmung: 4-(Dimethylamino)benzaldehyd (**225**): Errechnet 2.61 eV, gemessen 465 nm (2.67 eV)^[264]; 1-Naphthoesäure (**228**): Errechnet 2.57 eV, gemessen 490 nm (2.53 eV)^[265]; Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (**229**): Errechnet 2.27 eV, gemessen 540 nm (2.30 eV)^[266]; Dimethylnaphthalin-2,6-dicarboxylat (**226**): Errechnet 2.43 eV, gemessen 500 nm (2.48 eV)^[267]; 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-triphenylen (**227**): Errechnet 2.70 eV, gemessen 487 nm (2.55 eV)^[268]. Im Falle von **227** ist jedoch noch eine leichte Schulter bei 455 nm im Literaturspektrum erkennbar, was einer Energie von 2.72 eV entspricht. Für 4-(Methylthio)benzaldehyd (**201**) (errechnet 2.69 eV) und 4-((4-Bromphenyl)thio)benzaldehyd (**182**) (errechnet 2.75 eV) fanden sich keine Literaturwerte zur Phosphoreszenz.

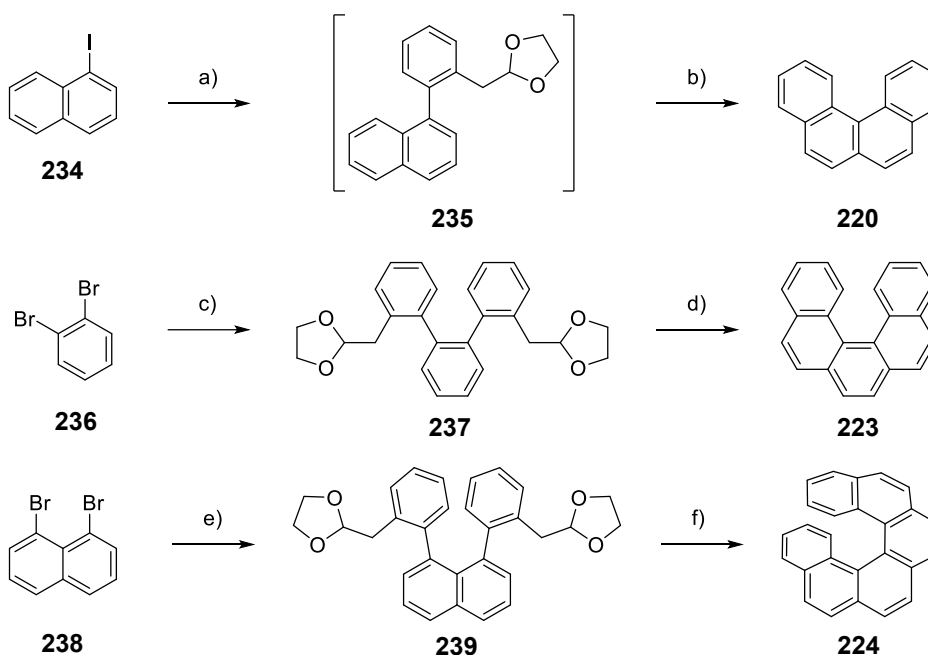
3.3.4.6 Die Synthese der weiteren guests

Für die Synthese der Helicene, Benzo[*c*]phenanthren (**220**) eingeschlossen, wurden Synthesen nach Literaturvorlage mit Zykoaromatisierungen von Benzyl-1,3-dioxolanen als Schlüsselschritt angestrebt.^[269,270] Hierfür wurden zwei substituierte Benzyl-1,3-dioxolane als Schlüsselverbindungen benötigt, welche aus 2-Brombenzaldehyd (**230**) in guten Ausbeuten synthetisiert werden konnten (Schema 37).



Schema 37. Synthese der Schlüsselverbindungen und für die Helicensynthese.
 Reagenzien und Bedingungen: (a) $(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OCH}_3)^+\text{Cl}^-$ (1.4 Äq.), $\text{KO}t\text{-Bu}$ (2.8 Äq.), THF, 0 °C - RT, 3 h. (b) Ethylenglykol (5.0 Äq.), $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 4 Å Molsieb, Cyclohexan, reflux, 18 h, 72 % über zwei Schritte. (c) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (3 mol%), $(\text{Bpin})_2$ (1.1 Äq.), KOAc (6.0 Äq.), Toluol, 95 °C, 24 h, 74 %.

Anschließend konnten die benötigten Helicene in jeweils zwei weiteren Stufen, bestehend aus KUMADA- bzw. SUZUKI-Kreuzkupplung und anschließender TfOH-vermittelter Zykoaromatisierung in HFIP, erhalten werden (Schema 38).

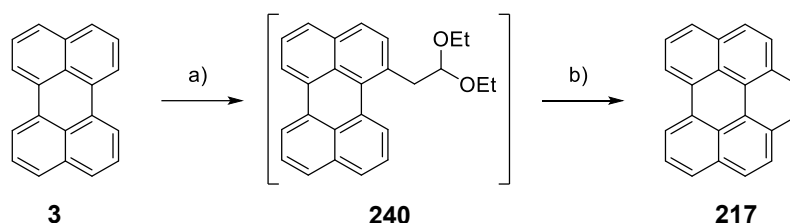


Schema 38. Synthese der Helicene **220**, **223** und **224**.
 Reagenzien und Bedingungen: (a) 1) $i\text{-PrMgCl} \cdot \text{LiCl}$ (1.0 Äq.), THF, -15 °C, 30 min; 2) **232** (0.8 Äq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4 mol%), SPhos (6 mol%), THF, RT, 15 min. (b) TfOH (15 mol%), HFIP, 0 °C, 40 min, 46 % über zwei Schritte. (c) Pd_2dba_3 (3 mol%), SPhos (6 mol%), K_3PO_4 (6.0 Äq.), **233** (2.2 Äq.), 1,4-Dioxan: H_2O , 120 °C, 16 h, 72 %. (d) TfOH (17 mol%), HFIP, 0 °C, 1 h, 36 %. (e) Pd_2dba_3 (3.5 mol%), SPhos (6 mol%), K_3PO_4 (6.0 Äq.), **233** (2.2 Äq.), 1,4-Dioxan: H_2O , 120 °C, 16 h, 53 %. (f) TfOH (51 mol%), HFIP, 0 °C, 75 min, 34 %.

Die Synthese von Benzo[*c*]phenanthren (**220**) gelang über eine KUMADA-Kreuzkupplung mit nur 15 min Reaktionszeit (nach Beendigung der Metallierung) und wurde nach einer Kombination von zwei Literaturmethoden durchgeführt.^[271,272] Da das Intermediat **235** nach DC-Tests nur schwer chromatographisch aufzureinigen gewesen wäre, wurde es chromatographisch nur von unpolaren Nebenprodukten getrennt, welche ein ähnliches Laufverhalten wie das finale Produkt zeigten. Anschließend wurde direkt weiter zu **220** umgesetzt, welches mit einer Ausbeute von 46 %

über zwei Schritte erhalten werden konnte. Die SUZUKI-Kupplungen für die Synthesen der anderen Helicene gelangen ähnlich der Literaturvorschriften.^[269] Die anschließenden Zyklisierungen jedoch nicht annähernd mit den in der Literatur beschriebenen je ~90 % Ausbeute.

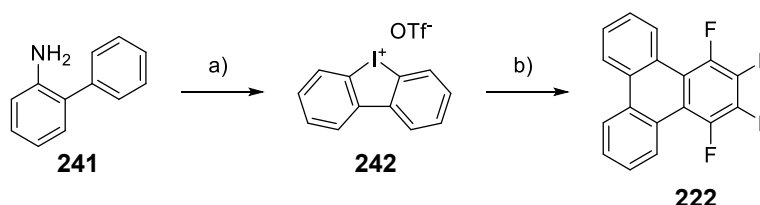
Benzo[ghi]perylene (**217**) wurde ebenfalls synthetisiert. Die Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift aus Perylen in mehreren Schritten, ebenfalls über eine Zyklisierungsreaktion, dargestellt (Schema 39).



Schema 39. Darstellung von Benzo[ghi]perylene (**217**) aus Perylen (**3**).
Reagenzien und Bedingungen: (a) 1) Na (2.2 Äq.), Ultraschall, THF, 3,5 h, 0 - 15 °C; 2) BrCH₂CH(OEt)₂ (1.0 Äq.), -78 °C, 45 min, dann 0 °C, 15 min; 3) I₂ (1.5 Äq.), -10 °C, 5 min. (b) H₂SO₄ (ca. 4 Äq.), MeOH:Et₂O:H₂O, RT, 21 h, 12 %.

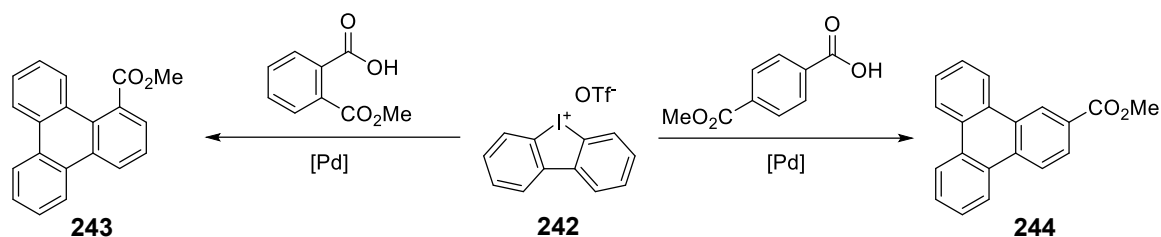
Die Ausbeute der Reaktion betrug aufgrund von Problemen bei der säulenchromatographischen Aufreinigung nur 12 %. Ein großer Teil des Produktes eluierte als Addukt gemeinsam mit Verunreinigungen; diese Mischfraktionen stellten sich als nicht weiter trennbar heraus. In der Literatur wurde die Ausbeute mit 79 % über zwei Stufen angegeben und es wurde für den zweiten Schritt keine säulenchromatographische Aufreinigung durchgeführt.^[273]

Die Triphenylenderivate sollten nach einer Literaturvorschrift über die Reaktion einer Benzoesäure mit dem Iodoliumsals **242** erfolgen.^[274] Diese Synthese des Salzes gelang exakt mit Literaturausbeute,^[275] die anschließende Darstellung des Tetrafluortriphenylens **222** gelang allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute von 17 % (Schema 40).



Schema 40. Synthese des Tetrafluortriphenylens **222** über das Iodoliumsals **242**.
Reagenzien und Bedingungen: (a) 1) TsOH · H₂O (3.0 Äq.), NaNO₂ (2.0 Äq.), CH₃CN:H₂O, 0 °C, 5 min; 2) KI (2.5 Äq.), 0 °C, 5 min; 3) mCPBA (1.25 Äq.), TfOH (4.0 Äq.), DCM, 0 °C, 5 min, dann RT, 45 min, 94 %. (b) 2,3,4,5-Tetrafluorbenzoesäure (2.0 Äq.), Pd(OAc)₂ (10 mol%), K₃PO₄ (2.0 Äq.), DMF, 135 °C, 15 h, 17 %.

Die Reaktion wurde auch mit Terephthalsäure-monomethylester und Phthalsäure-monomethylester wiederholt, um die beiden einfach-substituierten Methylesterisomere des Triphenylens zu erhalten (Schema 41). Im *host-guest* System mit dem 4-Br DBI (**158**) zeigten jedoch sowohl die ‚reine‘ Verbindung **222**, wie auch die Rohprodukte von **243** und **244**, die gleiche gelbe bis grüne Phosphoreszenz. Diese passte überhaupt nicht zur errechneten T₁-Energie von **222** (2.78 eV), welche einer blauen Phosphoreszenz entsprochen hätte.



Schema 41. Darstellung von Triphenylcarbonsäuremethylestern aus dem Iodoliumsals **242** nach den Bedingungen aus Schema 40. Die Reaktionen wurden abgebrochen, nachdem sich herausgestellt hatte, dass während der Reaktionen eine phosphoreszierende Verunreinigung gebildet wurde, die nicht vom Produkt trennbar sein würde.

Erst im RTP-Spektrum des *host-guest* Systems fanden sich Maxima einer blauen Phosphoreszenz, welche jedoch aufgrund der kurzen Lebensdauer nicht mit dem Auge wahrnehmbar war. Es wurden ebenfalls Maxima gefunden, die zur beobachteten, grünen RTP-Farbe passten (Abbildung 66).

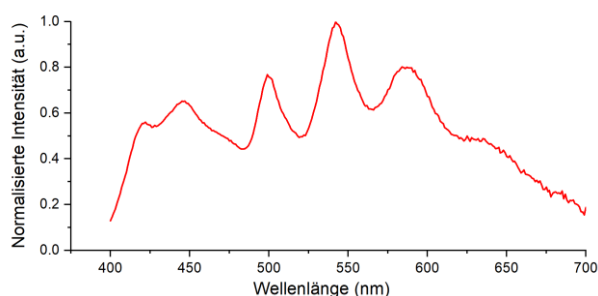


Abbildung 66. Normalisiertes RTP-Spektrum von **222** im 4-Br DBI (**158**) (0.5 wt% *guest*). Die Maxima ≥ 499 nm stammen von einer in **222** vorhandenen, RTP-aktiven Verunreinigung. $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm.

Da in allen drei Fällen die selbe, unerwartete, gelbgrüne Phosphoreszenz gefunden wurde, musste diese von einer Verunreinigung stammen und nicht aus den Produkten selbst. Dies machte es unwahrscheinlich, dass die Verunreinigung aus einem der Benzoesäure-Edukte entstammte, da sonst durch deren unterschiedliche funktionelle Gruppen auch verschiedene RTP-Eigenschaften erwartbar gewesen wären. Dies ließ nur den Schluss zu, dass die Verunreinigung aus dem Iodoliumsals **224** stammen musste. Ein mögliches Nebenprodukt der hier durchgeführten Reaktion ist Tetraphenylen (**245**), welches gezielt aus 2-Iodbiphenyl dargestellt werden kann.^[276] Eine Rechnung zur T_1 -Energie der Verbindung ergab jedoch einen Wert von 3.41 eV, welcher viel zu weit von einem erwarteten Wert von $\sim 2.4 - 2.5$ eV abwich. Ein weiteres denkbares Nebenprodukt wäre Dibenzo[e,*h*]pyren (**246**), welches nur sehr schwer nachweisbar wäre, da es aufgrund seines extrem hohen Schmelzpunktes von ca. 345 °C^[277] nicht GC-MS-tauglich ist (Abbildung 67).

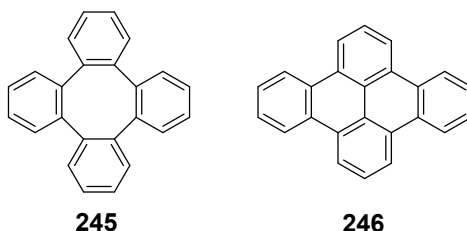


Abbildung 67. (Mögliche) Nebenprodukte der Palladium-katalysierten CH-Aktivierung aus Schema 40.

Tatsächlich wurde für **246** eine T_1 -Energie von 2.48 eV errechnet, in der Literatur ist sie mit 2.52 eV angegeben.^[254] Zudem zeigte der Vergleich mit einem Literatur-Phosphoreszenz-Spektrum^[37] eine gute Übereinstimmung mit der gefundenen, grünen Phosphoreszenz. Ein Beweis, dass es sich bei

der gesuchten Verunreinigung um **246** handeln musste, konnte durch eine (versuchte) Synthese der Verbindung erbracht werden. Dazu wurde das Iodoliums Salz **242** zu 1-Phenyltriphenylen (**247**) umgesetzt und anschließend versucht, oxidativ zu **246** zu zyklisieren (Abbildung 68). Die Aufreinigung von **247** fand per Kugelrohr-Destillation statt, um das Phosphoreszenz-auslösende Nebenprodukt der Reaktion abzutrennen. Dies verringerte die Ausbeute der Reaktion signifikant, da das verbleibende Rohprodukt während der Destillation bei den erforderlichen Temperaturen einen schwarzen Teer bildete.

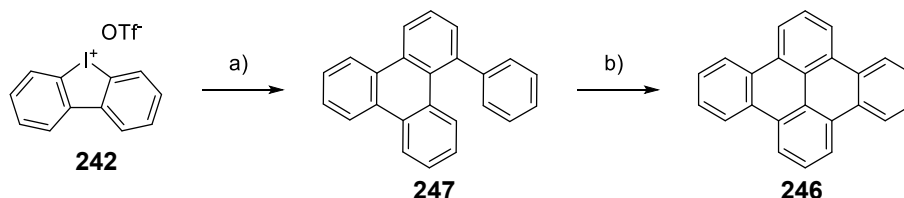
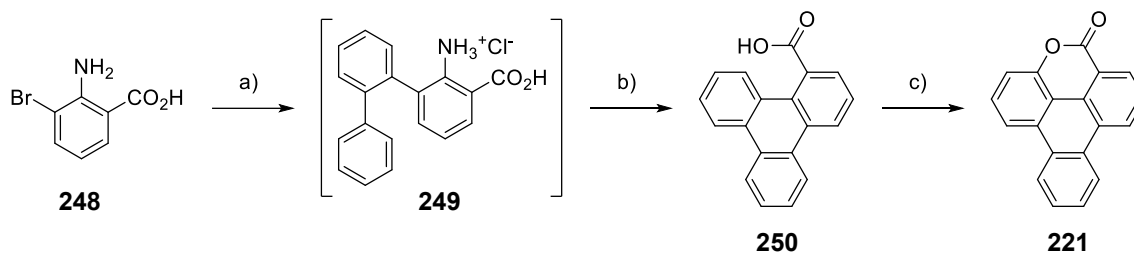


Abbildung 68. Versuchte Synthese von Dibenzo[e,h]pyren (**246**).
Reagenzien und Bedingungen: (a) Biphenyl-2-Carbonsäure (2.0 Äq.), Pd(OAc)₂ (5 mol%), K₃PO₄ (2.2 Äq.), DMF, 145 °C, 26 h, 17 %. (b) FeCl₃ (7.0 Äq.), DCM, 0 °C, 3 h, (34 %). **246** konnte nicht rein isoliert werden.

Die abschließende Zyklisierung^[278] erfolgte ebenfalls mit einer schlechten Ausbeute, was möglicherweise an der sehr geringen Ansatzgröße lag. Hinzu kam, dass die Verbindung unter den Literaturbedingungen nicht rein isoliert werden konnte. Auch weitere Versuche der Aufarbeitung durch Waschen der Substanz führten nur zu einem Gemisch. Eine säulenchromatographische Aufreinigung der Verbindung schlug aufgrund ihrer extrem geringen Löslichkeit fehl. Dennoch wurde die Verbindung als *guest* verwendet, mit dem die in der Literatur beschriebene Phosphoreszenz reproduziert und die Verbindung als gesuchte Verunreinigung bestätigt wurde (Details im nächsten Kapitel).

Zuletzt wurde das Triphenylen-basierte Lakton **221** synthetisiert. Um die Bildung von **246** zu umgehen, wurde eine alternative Syntheseroute verfolgt. Die Verbindung konnte in einer nur zweistufigen Synthese in drei Schritten aus 2-Amino-3-bromobenzoessäure (**248**) synthetisiert werden. Schlüsselschritt der Synthese war die PSCHORR-artige Zyklisierung eines Diazoniumsalzes unter Eisen-Katalyse^[279], welche normalerweise zur Synthese von Phenanthrenen eingesetzt wird (Schema 42). Im ersten Schritt wurde durch eine SUZUKI-Kupplung^[280] mit fast quantitativer Ausbeute ein Terphenyl-Grundgerüst gebildet. Das Produkt der Reaktion konnte dabei in ausreichender Reinheit durch einfaches Fällern als Hydrochlorid-Salz erhalten werden. Dieses wurde anschließend diazotiert und in der PSCHORR-artigen Zyklisierung zur Carbonsäure **250** umgesetzt. In der Reaktion wird unter eisenkatalysierter-Stickstoffabspaltung ein Aryl-Radikal gebildet, welches zum entsprechenden Triphenylen zyklisiert. Anschließend konnte das Lakton **221** durch oxidative Laktonisierung unter Kupferkatalyse^[281] erhalten werden, wobei die Ausbeute der Reaktion mit 30 % gering war. Damit standen alle benötigten *guests* für Versuche mit *host-guest* Systemen zur Verfügung. Die *guests*, deren Synthesen nicht in dieser Arbeit aufgeführt wurden, wurden kommerziell erworben.



Schema 42. Synthese des Laktons **221**.
 Reagenzien und Bedingungen: (a) 1) 2-Biphenylboronsäure (1.2 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (1.5 mol%), K₂CO₃ (2.4 Äq.), EtOH, 100 °C, 18 h; 2) HCl (4.8 Äq.), Et₂O, RT, 1 min, ~95 %. (b) 1) TsOH · H₂O (2.0 Äq.), NaNO₂ (1.5 Äq.), CH₃CN:H₂O, 0 °C, 15 min; 2) H₂NSO₃H (0.7 Äq.), 0 °C, 5 min; 3) Ferrocen (20 mol%), Aceton, RT, 15 min, 41 % über zwei Schritte. (c) Cu(OAc)₂ · H₂O (5 mol %), (BzO)₂ (1.25 Äq.), HFIP, 75 °C, 24 h, 30 %.

3.3.4.7 Phosphoreszenz-Eigenschaften der *host-guest* Systeme aus 4-Br DBI und verschiedenen *guests*

Da das 4-Br DBI (**158**) eine sehr ausgewogene Mischung aus RTP-Lebenszeiten und RTP-Quantenausbeuten besaß, wurde die Verbindung zur Herstellung von *host-guest* Systemen mit den verschiedenen *guests* ausgewählt. Von den im vorherigen Abschnitt dargestellten Verbindungen emittierten das [5]Helicen (**223**) und das [6]Helicen (**224**) mit dem 4-Br DBI (**158**) keine Phosphoreszenz im *host-guest* System. Die Tatsache, dass **158** mit einer großen Anzahl an *guests* überhaupt sichtbare RTP mit messbaren RTP-Quantenausbeuten besaß, bewies jedoch schon die Vielseitigkeit des DBIs als *host*. Die für die im Folgenden beschriebenen *host-guest* Systeme verwendeten *guests* wurden zur besseren Übersicht für dieses Kapitel neu nummeriert. Abbildung 69 zeigt die neu-nummerierten *guests* sowie Phosphoreszenz-Spektren, -Lebensdauern und -Quantenausbeuten im *host-guest* System.

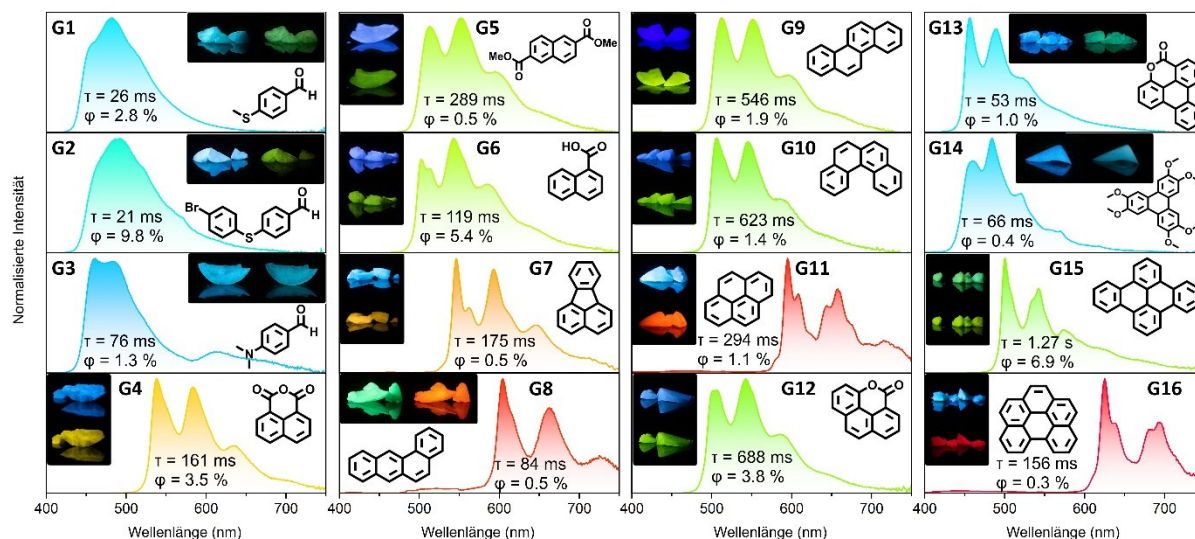
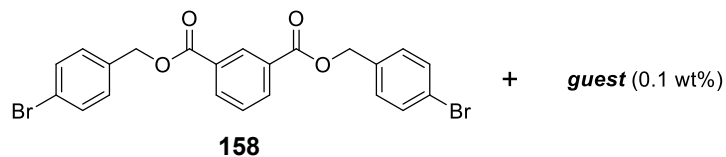


Abbildung 69. Übersicht über die Phosphoreszenz-Eigenschaften der *host-guest* Systeme der *guests* mit dem 4-Br DBI (**158**).^[215] Mit Bildern der Fluoreszenz (jeweils links/oben) und Phosphoreszenz (jeweils rechts/unten). $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm für die Bilder.

Zur besseren Übersicht wurden die Quantenausbeuten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz sowie die Lebensdauer der Phosphoreszenz tabellarisch dargestellt (Tabelle 15).

Tabelle 15. Überblick über die Phosphoreszenz-Eigenschaften verschiedener *host-guest* Systeme aus dem 4-Br DBI (**158**) und verschiedenen *guests* (je 0.1 wt%).^[215]

<i>Guest</i>	$\lambda_{\text{ex, phos}}$ [nm] ^a	Φ_{FI} [%]	$\lambda_{\text{em, phos}}$ [nm] ^b	Φ_{Phos} [%]	τ_{Phos} ^c
G1	321	n.d.	481	2.8	26.3 ± 0.6 ms
G2	327	n.d.	489	9.8	21.1 ± 0.6 ms
G3	340	1.8	461, 482 , 613	1.3	75.6 ± 0.5 ms
G4	333 , 342	6.9	538 , 584, 633	3.5	161 ± 2 ms
G5	303, 338, 353	17.7	513, 552 , 595	0.5	289 ± 2 ms
G6	314, 326	15.7	502, 514, 543 , 585	5.4	119 ± 1 ms
G7	326, 348, 363	31.2	546 , 562, 593, 645	0.5	175 ± 2 ms
G8	304 , 333, 346, 362	36.0	604 , 662, 725	0.5	83.9 ± 0.5 ms
G9	312, 325	43.8	512, 551 , 597	1.9	546 ± 8 ms
G10	307 , 320, 356, 375	12.2	505, 546 , 587	1.4	623 ± 4 ms
G11	328, 344	26.9	595 , 608, 644, 658, 715	1.1	294 ± 1 ms
G11-d₁₀	327, 344	19.2	593 , 606, 655, 715	2.7	1.26 ± 0.02 μ s
G12	312, 322 , 356, 374	5.2	502, 506, 542 , 586	3.8	688 ± 11 ms
G13	322 , 346, 365	14.0	456, 490 , 523	1.0	52.9 ± 0.6 ms
G14	313	7.2	461, 484 , 520, 569	0.4	66.3 ± 2.2 ms
G15	324	9.7	500 , 542, 574	6.9	1.27 ± 0.05 μ s
G16	307 , 330, 347 , 369, 391	38.2	625 , 692	0.3	156 ± 1 ms

[a] Maxima des Phosphoreszenz-Anregungsspektrums des Maximums der Phosphoreszenz. [b] Phosphoreszenz-Maxima. [c] Durchschnittliche Lebensdauer der Phosphoreszenz am Emissions-Maximum. Fettgedruckte Wellenlängen entsprechen Maxima mit 95 % - 100 % der höchsten Intensität des jeweiligen Spektrums.

Um die „Leistung“ des *hosts* einschätzen zu können, wurden die gemessenen Werte, wenn möglich, mit Literaturwerten verglichen. Für 4-(Methylthio)benzaldehyd (**G1**) wurde im *host-guest* System eine blaue bis blau-grüne Phosphoreszenz mit sehr kurzer Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 26$ ms gefunden. Die errechnete T_1 -Energie der Verbindung von 2.69 eV korrespondierte sehr gut mit der Wellenlänge der hypsochromen Schulter des Phosphoreszenz-Spektrums bei ca. 456 nm (2.72 eV) und bestätigte, dass die Phosphoreszenz von dieser Verbindung ausging und nicht von einer Verunreinigung. Für **G2** zeigt sich eine im Vergleich zu **G1** drastisch erhöhte Quantenausbeute der RTP ($\Phi_{\text{Phos}} = 9.8$ % für **G2** vs. $\Phi_{\text{Phos}} = 2.8$ % für **G1**) aufgrund des Bromatoms in der Verbindung. Dadurch bedingt war gleichzeitig eine Verringerung der Lebensdauer der RTP auf $\tau_{\text{Phos}} = 21$ ms. Auch in diesem Fall entsprach die errechnete T_1 -Energie von 2.72 eV sehr gut der Wellenlänge der (schwachen) Schulter des Phosphoreszenz-Spektrums bei ca. 460 nm (2.69 eV).

G3 wurde in der Literatur bereits als RTP-aktiver *guest* beschrieben,^[264] jedoch war im RTP-Emissionsspektrum eines *host-guest* Systems der Verbindung kein Maximum bei 613 nm zu sehen. Ein ähnliches Maximum ist im Fluoreszenzspektrum der Verbindung in Lösung sichtbar, abhängig vom Lösungsmittel. Bei diesem Maximum handelt es sich um die langwellige Emissionsbande (LE), welche aus einem verdrehten, intramolekularen Ladungstransferzustand (*twisted intramolecular*

charge-transfer state, TICT) von **G3** emittiert wird.^[282,283] In diesem Fall kann das Maximum der RTP bei 613 nm ebenfalls einer Emission aus dem TICT zugeschrieben werden.

Unter den Naphthalinderivaten ist Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (**G4**) eine einfache und leicht verfügbare Verbindung, welche bereits mit einfachen organischen *hosts* im *host-guest*-System RTP-aktiv war,^[266] jedoch wurden in der Publikation keine einzelnen Phosphoreszenz-Quantenausbeuten angegeben. Die Phosphoreszenz-Lebensdauern bewegten sich je nach *host* bei ca. $\tau_{\text{Phos}} = 400 \text{ ms} - 600 \text{ ms}$. Mit dem 4-Br DBI (**158**) wurden eine Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 161 \text{ ms}$ und eine RTP-Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 3.5 \%$ gemessen. Die weiteren getesteten Naphthalin-Derivate zeigten ebenfalls RTP: Dimethylnaphthalin-2,6-dicarboxylat (**G5**) wurde zuvor von SPIES und GEHRKE auf die Bildung von Excimeren in einer PMMA (**30**)-Matrix hin untersucht, aber eine RTP wurde weder erwähnt, noch war sie in den Spektren ersichtlich.^[284] In ähnlicher Weise wurde zwar über RTP von **G5** in einer PVA-Matrix berichtet, die Quantenausbeute wurde jedoch mit "<1 %" angegeben, und die Phosphoreszenz-Maxima waren im *steady-state*-Emissionsspektrum nicht sichtbar.^[267] Im hier vorliegenden Fall wurde RTP realisiert, wenn auch ebenfalls mit einer geringen Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 0.5 \%$. Sie ist jedoch immer noch hoch genug, um sie im *steady-state* Emissionsspektrum sehen zu können (Abbildung 130). Die RTP von 1-Naphthoesäure (**G6**) in PVA- und PMMA (**30**)-Matrizen wurde bereits beschrieben (in letzterer nur unter N_2 -Atmosphäre), jedoch wurden keine Quantenausbeuten angegeben.^[265] Bemerkenswerterweise wurde die RTP-Lebensdauer von **G6** in PVA auf nur $\tau_{\text{Phos}} = 55 \text{ ms}$ geschätzt, während im vorliegenden *host-guest*-System eine RTP-Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 119 \text{ ms}$ erzielt wurde. Die RTP von Fluoranthren (**G7**) wurde bereits in einem iodhaltigen Polymer unter sauerstofffreien Bedingungen gemessen, jedoch wurden weder die Lebensdauer noch Quantenausbeute der Phosphoreszenz gemessen. Zudem, wurde RTP nur unter Einfluss des externen Schweratomeffekts beobachtet.^[285,286] Im **G7**@4-Br DBI (**158**)-System wurde Phosphoreszenz mit einer Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 175 \text{ ms}$ und einer Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 0.5 \%$ gemessen.

Unter den Benzophenanthren-Isomeren wurde für Tetraphen (**G8**) berichtet, dass es in einer Polystyrol-Matrix verzögerte Excimer-Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 520 nm ($\tau_{\text{FL}} = 95 \text{ ms}$) und Phosphoreszenz mit einem Maximum bei 605 nm ($\tau_{\text{Phos}} = 225 \text{ ms}$) emittierte.^[260] Im **G8**@4-Br DBI (**158**)-System wurden die gleichen Maxima im RTP-Spektrum gefunden, allerdings mit einer kürzeren Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 84 \text{ ms}$. Es fanden sich ebenfalls Maxima bei 662 nm und 725 nm, welche mit Messungen von MOODIE und REID zu **G8** in einer Alkan-Glas-Matrix bei 77 K übereinstimmen.^[287] Chrysen (**G9**) und Benzo[c]phenanthren (**G10**) zeigten beide ähnliche RTP-Spektren, -Lebensdauern und -Quantenausbeuten (**G9**: $\tau_{\text{Phos}} = 546 \text{ ms}$, $\Phi_{\text{Phos}} = 1.9 \%$; **G10**: $\tau_{\text{Phos}} = 623 \text{ ms}$, $\Phi_{\text{Phos}} = 1.4 \%$) in ihren jeweiligen *host-guest*-Systemen mit **158**. Für **G9** ist das vergleichbarste *host-guest*-RTP-System in der Literatur das von **G9** in β -Estradiol, welches eine viel längere Phosphoreszenz-Lebensdauer besaß, allerdings weniger als die Hälfte der RTP-Quantenausbeute aufwies ($\tau_{\text{Phos}} = 1.4 \text{ s}$, $\Phi_{\text{Phos}} = 0.91 \%$).^[288] Für **G10** ($\tau_{\text{Phos}} = 623 \text{ ms}$, $\Phi_{\text{Phos}} = 1.4 \%$) existierte ein einzelner Bericht über RTP im *host-guest* System.^[289] Mit

Benzophenon als *host* konnte $\tau_{\text{Phos}} = 835$ ms erreicht werden, während keine gesonderte RTP-Quantenausbeute angegeben wurde. Pyren (**G11**) und sein vollständig deuteriertes Analogon Pyren- d_{10} sind gut erforschte Verbindungen im Bereich der *host-guest* Systeme, jedoch ist es oft schwierig, nennenswerte Phosphoreszenz-Quantenausbeuten zu erzielen.^[65,290–292] Im Falle des **G11@4-Br DBI (158)**-Systems fand sich eine orange-rote bis rote RTP mit einer Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 1.1$ % und einer Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 294$ ms. Diese Parameter sind denen des **G11@Benzophenon**-Systems sehr ähnlich ($\Phi_{\text{Phos}} = 0.81$ %, $\tau_{\text{Phos}} = 311$ ms).^[293] Durch die vollständige Deuterierung zu **G11- d_{10}** ergaben sich wie erwartet eine drastische Zunahme der RTP-Lebensdauer und -Quantenausbeute. Während sich Φ_{Phos} etwas mehr als verdoppelte ($\Phi_{\text{Phos}} = 1.1$ % vs. $\Phi_{\text{Phos}} = 2.7$ %), vervierfachte sich die Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} \approx 300$ ms auf $\tau_{\text{Phos}} = 1.26$ s.

Das Lakton **G12** zeigte im **G12@4-Br DBI (158)**-System die bereits erwähnte helle, grüne Phosphoreszenz, ähnlich wie unsubstituiertes Phenanthren (**213**) im *host-guest* System.^[294] Die RTP-Lebensdauer war mit $\tau_{\text{Phos}} = 688$ ms vergleichbar lang und die RTP-Quantenausbeute betrug $\Phi_{\text{Phos}} = 3.8$ %. Wie erwartet emittierte **G13** im *host-guest*-System blaue Phosphoreszenz, wenn auch mit einer sehr kurzen RTP-Lebensdauer ($\tau_{\text{Phos}} = 53$ ms) und einer geringen RTP-Quantenausbeute ($\Phi_{\text{Phos}} = 1.0$ %). Die gemessene Phosphoreszenz bei 456 nm (2.72 eV) entsprach dabei sehr gut dem bereits errechneten Wert für die T_1 -Energie von 2.70 eV. Leider erwies sich **G13** im *host-guest*-System mit **158** als sehr lichtempfindlich und zersetzte sich unter UV-Strahlung schnell, was möglicherweise zu der geringen RTP-Quantenausbeute beigetragen hat. Dennoch bestätigte es grundsätzlich die Funktionalität des „LUMO-Senken“ Ansatzes durch Einführung des Laktons. **G14** wies ähnliche Eigenschaften mit $\Phi_{\text{Phos}} = 0.4$ % und $\tau_{\text{Phos}} = 66$ ms im **G14@4-Br DBI (158)**-System auf. Im Vergleich zur Literatur ist die RTP-Quantenausbeute zwar vergleichbar niedrig, die -Lebensdauer jedoch deutlich kürzer als die von TANG und Mitarbeitern beschriebene, welche **G14** in Polyacrylonitril untersuchten ($\tau_{\text{Phos}} = 968$ ms, $\Phi_{\text{Phos}} = 0.61$ %).^[268]

Für **G15** wurde bisher nur Phosphoreszenz bei 77 K in einer Mischung aus Ethanol, *iso*-Pentan und Diethylether von CLAR und ZANDER beschrieben. Bei dieser Temperatur wurde der Verbindung eine sehr lange Phosphoreszenz-Lebensdauer von etwa $\tau_{\text{Phos}} = 7.5$ s zugeschrieben.^[37] Im **G15@4-Br DBI (158)**-System konnte ebenfalls eine lange RTP-Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 1.27$ s sowie eine RTP-Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 6.9$ % festgestellt werden. Obwohl die Verbindung als Gemisch vorlag und eine phosphoreszierende Verunreinigung vorhanden war, konnte durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge ein Phosphoreszenz-Spektrum erhalten werden, welches mit den von CLAR und ZANDER berichteten Maxima übereinstimmte. **G15** besaß ein Anregungsmaximum bei $\lambda_{\text{ex, Phos}} = 324$ nm und wurde bei dieser Wellenlänge mit hoher Selektivität angeregt, die Verunreinigung hingegen konnte fast selektiv bei > 375 nm angeregt werden (Abbildung 135, Kapitel 5.2.2.3).

Schließlich zeigte **G16** eine tiefrote Phosphoreszenz. In der Literatur existieren mehrere Systeme, in denen für **G16** Phosphoreszenz erreicht werden konnte.^[295–297] Der einzige Bericht über Phosphoreszenz von **G16** in einem vergleichbaren *host-guest*-System ist der von **G16** in

β -Estradiol ($\tau_{\text{Phos}} = 340$ ms, $\Phi_{\text{Phos}} = 0.1$ %).^[288] Das **G16@4-Br DBI (158)**-System besaß im Vergleich dazu eine kürzere Lebensdauer ($\tau_{\text{Phos}} = 156$ ms) und eine erhöhte, jedoch immer noch geringe RTP-Quantenausbeute ($\Phi_{\text{Phos}} = 0.3$ %). Insgesamt erwies sich das 4-Br DBI (**158**) also als in vielen Fällen mit den in der Literatur beschriebenen *hosts* gleichwertige Verbindung. Aufgrund der zwei Bromatome war die Phosphoreszenz-Lebensdauer häufig durch ein schnelleres ISC im Vergleich zu anderen *host-guest*-Systemen mit gleichem *guest* herabgesetzt, dafür gelang es durch die gleichzeitig erhöhten Phosphoreszenz-Quantenausbeuten in einigen Fällen überhaupt erst, quantifizierbare Ergebnisse zu erzielen.

3.3.4.8 Phosphoreszenz-Eigenschaften weiterer DBI-basierter *host-guest* Systeme

Neben den *host-guest*-Systemen aus 4-Br DBI (**158**) und verschiedenen *guests* wurden noch einige weitere, unterschiedliche *host-guest*-Systeme dargestellt (Tabelle 16).

Tabelle 16. Übersicht über die Lumineszenzeigenschaften weiterer *host-guest* Systeme.^[215] Einige Werte wurden aus vorherigen Tabellen zum Vergleich übernommen.

Nr.	Host/ DBI	Guest	$\lambda_{\text{ex, phos}}$ [nm] ^a	$\lambda_{\text{em, FL}}$ [nm] ^b	Φ_{FL} [%]	$\lambda_{\text{em, phos}}$ [nm] ^c	Φ_{Phos} [%]	τ_{Phos} ^d
1	4-Cl (161)	Pyren-d₁₀ (0.1 wt%)	347	385, 397, 473	35.9	593 , 606, 655, 721	1.4	2.48 ± 0.04 s
2	4-Br (158)	Pyren-d₁₀ (0.1 wt%)	327, 344	385, 396, 469	19.2	593 , 606, 655, 715	2.7	1.26 ± 0.02 s
3	4-I (160)	Pyren-d₁₀ (0.1 wt%)	329, 346 , 377	385, 398, 476	3.4	595 , 606, 656, 717	4.1	124 ± 2 ms
4	4-SMe (171)	-	351	438	n.d.	507	n.d.	20.8 ± 0.8 ms
5	4-OMe (167)	G1 (0.1 wt%)	347	409	n.d.	493 , 501	n.d.	34.3 ± 0.3 ms
6	4-Br (158)	G1 (0.1 wt%)	321	398	n.d.	481	2.8	26.3 ± 0.6 ms
7	4-Br (158)	G2 (0.1 wt%)	327	410	n.d.	489	9.8	21.1 ± 0.6 ms
8	4-(SPh(4-Br)) (174) (10 wt%) 4-Br (158) (90 wt%)	-	349	415	n.d.	499	n.d.	n.d.
9	4-(SPh(4-Br)) (174) (50 wt%) 4-Br (158) (50 wt%)	-	348	415	n.d.	523 , 544, 559	n.d.	n.d.
10	4-(SPh(4-Br)) (174) (75 wt%) 4-Br (158) (25 wt%)	-	362	376 , 392	n.d.	505 , 544	n.d.	n.d.
11	4-(SPh(4-Br)) (174) (90 wt%) 4-Br (4e) (10 wt%)	-	363	378 , 392	n.d.	506 , 544	n.d.	n.d.
12	4-(SPh(4-Br)) (174)	-	364	377 , 393	n.d.	505 , 544	n.d.	32.9 ± 0.2 ms
13	<i>p</i> -Toluylsäure (95 wt%) 4-Br (158) (5 wt%)	Pyren-d₁₀ (0.01 wt%)	331, 349	399	n.d.	595 , 606, 656, 726	n.d.	1.12 ± 0.03 s
14	<i>p</i> -Toluylsäure (99.89 wt%) 4-Br (158) (0.1 wt%)	Pyren-d₁₀ (0.01 wt%)	331, 349	395	n.d.	597 , 657, 722	n.d.	0.99 ± 0.03 s

[a] Maxima des Phosphoreszenz-Anregungsspektrums des Maximums der Phosphoreszenz. [b] Fluoreszenz-Maxima. [c] Phosphoreszenz-Maxima. [d] Durchschnittliche Lebensdauer der Phosphoreszenz am Emissions-Maximum. Fettgedruckte Wellenlängen entsprechen Maxima mit 95 % - 100 % der höchsten Intensität des jeweiligen Spektrums. [e] Aus Isophthalsäure (**13**) synthetisiert, mit unbekannter Verunreinigung.

So wurde untersucht, wie sich die RTP-Eigenschaften von **Pyren-d₁₀** im *host-guest*-System änderten, wenn die ISC-Rate durch den *host* relativ zum 4-Br DBI (**158**) gesenkt (4-Cl DBI (**161**), Eintrag 1), oder erhöht wurde (4-I DBI (**160**), Eintrag 3). In der Reihe der 4-[Cl → Br → I] Substituenten sank die Fluoreszenz-Quantenausbeute deutlich [36 % → 19 % → 3.4 %], ebenso

wie die RTP-Lebensdauer [2.5 s \rightarrow 1.3 s \rightarrow 0.12 s], während die RTP-Quantenausbeute stieg [1.4 % \rightarrow 2.7 % \rightarrow 4.2 %].

Für ein Kontrollexperiment zu **G1** wurde ein *host-guest*-System aus der Verbindung als *guest* und dem 4-OMe DBI (**167**) als *host* hergestellt (Tabelle 16, Eintrag 5). Grund dafür war der relativ große Unterschied in den Phosphoreszenz-Maxima zwischen dem 4-Br DBI (**158**) mit 0.1 wt% **G1** und dem 4-SMe DBI (**171**) ohne *guest*. Dabei fand sich, dass das RTP-Spektrum des **G1**@4-OMe DBI (**167**) *host-guest*-Systems eine fast identische Phosphoreszenz mit dem 4-SMe DBI (**171**) aufwies (Abbildung 70).

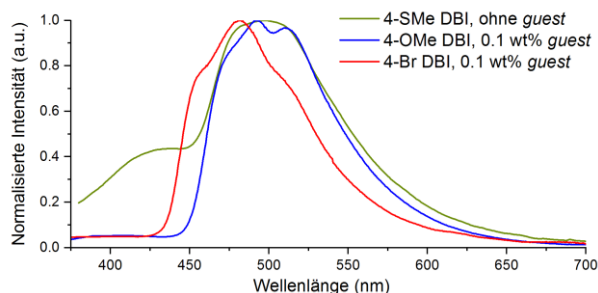


Abbildung 70. Vergleich der *steady-state* Lumineszenzspektren des 4-SMe DBIs (**171**) sowie der **G1**@4-OMe DBI (**167**) und **G1**@4-Br DBI (**158**) *host-guest*-Systeme.

Da ein ähnlicher Effekt für **G2** auftrat, wurde auch hier ein Kontrollexperiment durchgeführt. Dazu wurden das 4-Br DBI (**158**) und das 4-(SPh(4-Br)) DBI (**174**) in verschiedenen Anteilen zusammen gemischt und verschiedene Spektren gemessen (Tabelle 16, Einträge 7-12; Abbildung 71).

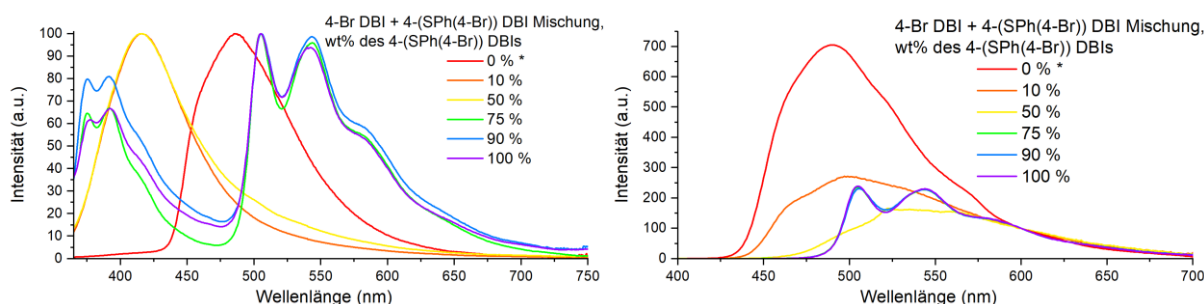


Abbildung 71. Vergleich der Lumineszenzspektren verschiedener Mischungen des 4-(SPh(4-Br)) DBI (**174**) und des 4-Br DBI (**158**).^[215] Für die 0 wt% Spektren wurden 0.1 wt% **G2** hinzugegeben. (Links) Normalisierte *steady-state*-Lumineszenzspektren. (Rechts) Phosphoreszenzspektren. Die Spektren wurden zur besseren Übersicht arbiträr auf 600 nm normalisiert.

Es zeigte sich, dass bis zu einem Massenanteil von 75 % des 4-(SPh(4-Br)) DBI (**174**) keine signifikante Änderung im RTP-Spektrum stattfand und fast keine im *steady-state*-Lumineszenzspektrum. Darunter jedoch veränderten sich die Maxima der RTP zu einem breiten Maximum. Unter 50 wt% fand zusätzlich eine hypsochrome Verschiebung des RTP-Maximums statt. Im *steady-state*-Lumineszenzspektrum verringerte sich der relative Anteil der Phosphoreszenz zur Fluoreszenz unter 75 wt% stark, und erst bei 0 wt% fand sich wieder ein intensives RTP-Spektrum in der *steady-state*-Messung.

Ein weiteres Kontrollexperiment beschäftigte sich mit der *host-guest*-Natur der Systeme. Es sollte klären, wie wichtig die chemische Umgebung des *guests* im *host-guest*-System für die RTP ist, um so eventuelle Rückschlüsse über den Mechanismus der Phosphoreszenz gewinnen zu können.

Dafür wurden *host* und *guest* gemeinsam in die Matrix *p*-Toluylsäure eingebettet (Tabelle 16, Einträge 13, 14). Die Verbindung besitzt mit 180 °C^[298] einen höheren Schmelzpunkt als das 4-Br DBI (**158**) (145 °C), so dass letztere Verbindung im gemeinsamen Kristall keine eigene Phase ausbilden sollte. *p*-Toluylsäure wurde als Matrix gewählt, da sie sehr leicht kristallisiert, leicht verfügbar und chemisch ausreichend inert ist.

Im Versuch zeigte sich, dass ein *host-guest*-Matrix-System aus *p*-Toluylsäure (95 wt%), dem 4-Br DBI (**158**) (5 wt%) und **Pyren-d₁₀** (100 ppm bezogen auf das Gesamtgewicht) die gleiche Phosphoreszenz besaß wie das **Pyren-d₁₀@4-Br DBI (**158**)**-System, wobei die Phosphoreszenz-Lebensdauer mit $\tau_{\text{Phos}} = 1.12$ s leicht verringert war im Vergleich zum reinen DBI *host* ($\tau_{\text{Phos}} = 1.26$ s) (Abbildung 137, Kapitel 5.2.2.3). Unter deutlicher Senkung des DBI-Anteils wurde ein weiteres *host-guest*-Matrix-System hergestellt aus *p*-Toluylsäure (99.89 wt%), dem 4-Br DBI (**158**) (0.1 wt%) und **Pyren-d₁₀** (100 ppm bezogen auf das Gesamtgewicht). Dieses System emittierte immer noch RTP, mit einer weiter verringerten RTP-Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 0.99$ s, während ein Kontrollsystem ohne DBI keinerlei RTP aufwies (Abbildung 72).

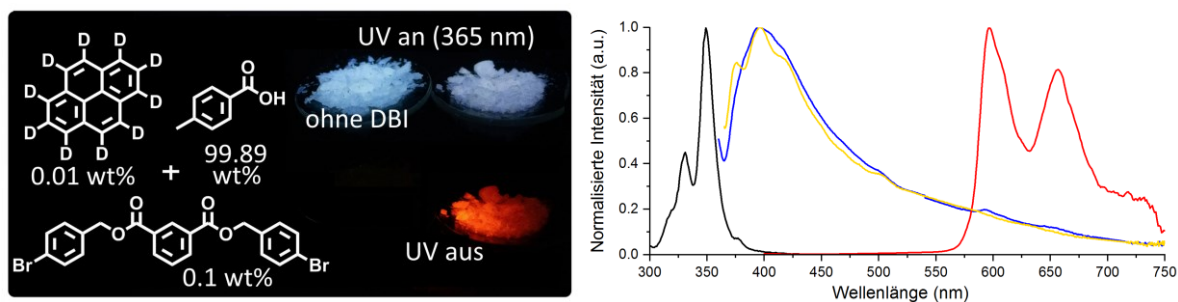


Abbildung 72. (Links) *Host-guest*-Matrix-System mit und ohne 4-Br DBI (**158**). Die Helligkeit der Phosphoreszenz wurde an die der Fluoreszenz angepasst.^[215] (Rechts) Spektren des Systems mit DBI. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne DBI (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). $\lambda_{\text{ex}} = 349$ nm.^[215]

Aufgrund der hohen Verdünnung von *host* und *guest* ist es unwahrscheinlich, dass größere Cluster oder Kristallphasen die Entstehung der Phosphoreszenz bedingen. Wahrscheinlicher ist, dass zur mechanistischen Interpretation der Phosphoreszenz, *host* und *guest* als einzelnes Molekülpaar in rigider Matrix betrachtet werden können. Die überschüssigen Moleküle des *hosts* bzw. der Matrix würden dann nur die Funktionen erfüllen, Sauerstoff auszuschließen und durch ihre Rigidität strahlungslose (thermische) Desaktivierungen der angeregten Zustände zu minimieren. Die Diskussion eines möglichen RTP-Mechanismus findet sich im nächsten Kapitel.

Zuletzt wurden noch drei materialwissenschaftliche Experimente mit den DBIs durchgeführt, welche rein qualitativer Art waren. Im ersten Versuch wurde Baumwoll-Watte in einer DCM-Lösung aus dem 4-Br DBI (**158**) (5 wt%, bezogen auf die Watte) und Fluoranthen (**G7**) (0.1 wt%, bezogen auf die Watte) getränkt, bis diese vollständig aufgesogen war, und anschließend das DCM an Luft verdampft. Das Ergebnis war eine Watte, welche sichtbare, gelbe Phosphoreszenz zeigte (Abbildung 73). Der Versuch bewies, dass DBIs auch grundsätzlich zum phosphoreszierenden „Einfärben“ geeignet sind und so möglicherweise für Anwendungen in der Fälschungssicherheit eingesetzt werden können.

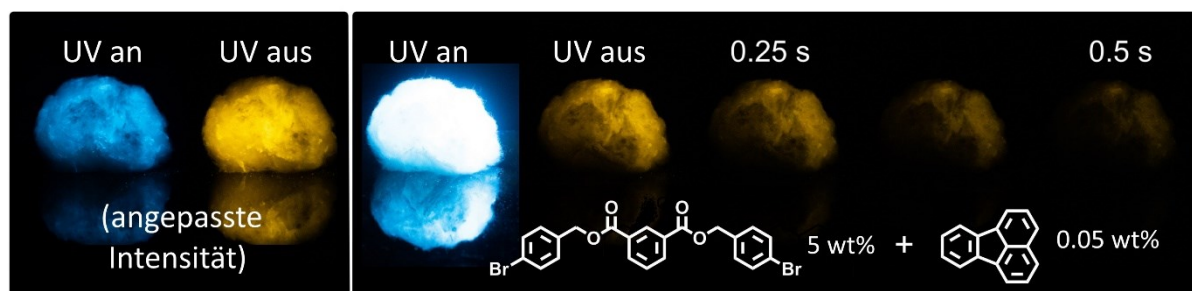


Abbildung 73. Phosphoreszierende Watte durch Tränken der Watte mit einer Lösung des 4-Br DBI (**158**) und **G7** und anschließendem Verdampfen der Lösung. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$.^[215]

In einem zweiten Versuch wurde gefunden, dass DBIs in potente Organogelatoren überführt werden können. Dazu wurde ein DCM Lösung mit 4-SMe DBI (**171**) *host* und **G12** mit Methanol versetzt. Es entstand ein Gel oder gelartiger Niederschlag mit grüner Phosphoreszenz, welches/-r den *inverted tube test* bestand (Abbildung 74). Aufgrund von Zeitproblemen konnte dabei nicht genauer durch rheologische Untersuchungen festgestellt werden, ob es sich um echte Organogele handelte. Interessanterweise wurde nach Abschluss der experimentellen Arbeiten zu diesem Kapitel ein Bericht über Carbazol-substituierte *bis*-Säureamide als Organogelatoren mit Raumtemperatur-Phosphoreszenz veröffentlicht.^[299] Einer der in dieser Veröffentlichung diskutierten Gelatoren war Isophthalsäure-*bis*-Carbazolamid (**42**).

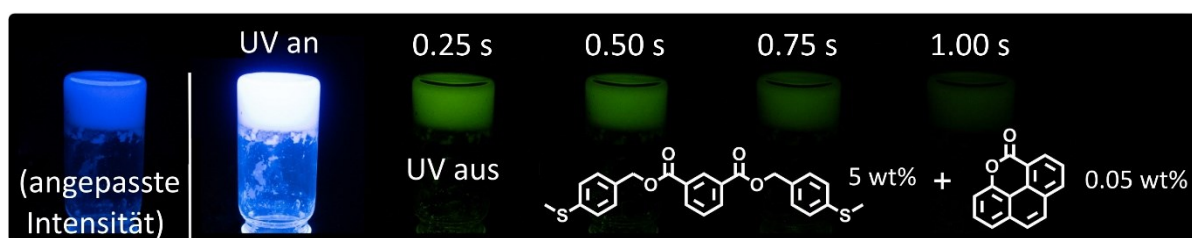


Abbildung 74. Phosphoreszierendes Gel oder gelartiger Niederschlag aus dem 4-SMe DBI (**171**) *host* (5 wt%) und **G12** (500 ppm) durch Versetzen einer Lösung der beiden Verbindungen in DCM mit MeOH (1:1). $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$.^[215]

In einem dritten Versuch wurden die chemische Stabilität erprobt, indem *host* und *guest* gemeinsam in einen Brotteig eingebracht und zu einem ein phosphoreszierenden Brot verarbeitet wurden. Das Modellsystem Brot eignete sich dabei ideal um Hitze- und Wasserbeständigkeit durch den Backvorgang zu erproben. Darüber hinaus fungierte das fertige Brot als nicht-kristalline, bzw. amorphe Matrix. Zur Herstellung des Brotes wurden das 4-Br DBI (**158**) und Coronen (**31**) gemeinsam an Weizenmehl adsorbiert, wodurch ein phosphoreszierendes Weizenmehl hergestellt werden konnte (Abbildung 75). Dieses wurde nach einem Internet-Rezept⁷ weiterverarbeitet. Der fertige, leicht formbare Teig zeigte vor dem Backen ebenfalls sichtbare RTP. Im fertigen Brot betrug der Massenanteil vom *host* **158** ca. 0.8 wt%, während der Massenanteil von Coronen (**31**) ca. 26 ppm (= 0.0026 %) betrug (0.33 wt% bezogen auf **158**). Ein Kontroll-Brot, in welchem zwar Coronen (**31**) vorhanden war, jedoch nicht der *host* **158**, wies dagegen praktisch keine Phosphoreszenz auf (Details im Anhang in Kapitel 5.2.2.4).

⁷ URL: <https://www.chefkoch.de/rezepte/19041004878652/Kastenweissbrot.html> [Stand 13.08.23.]

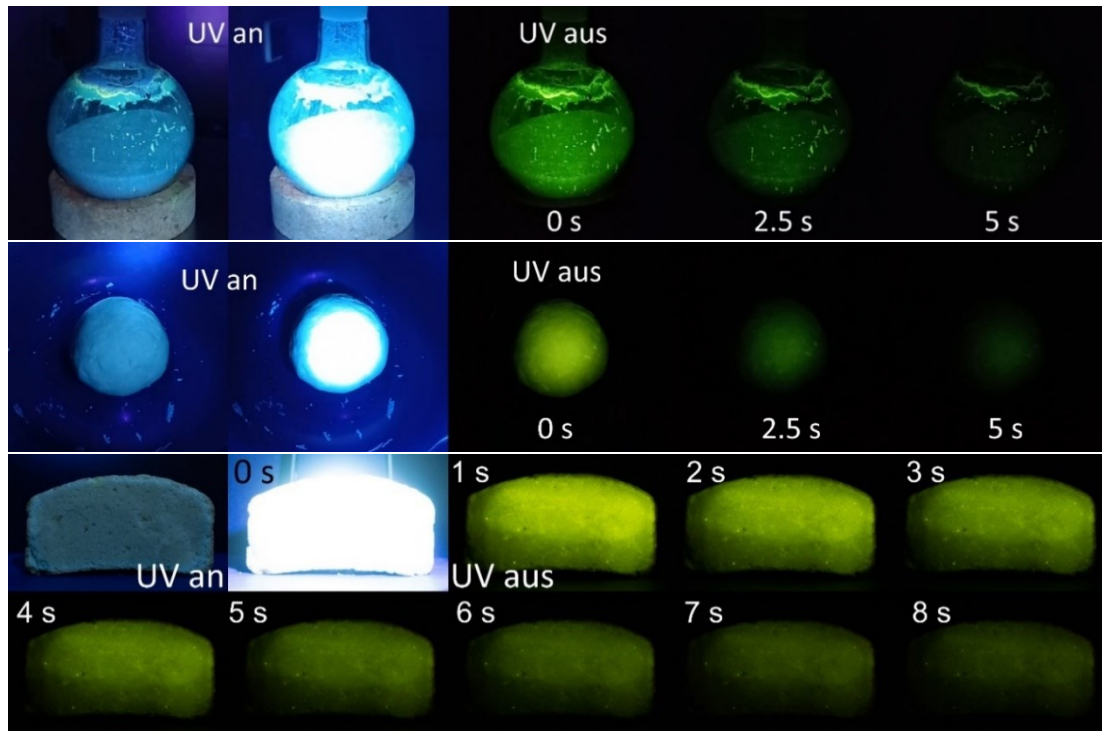


Abbildung 75. Phosphoreszierendes Brot mit 4-Br DBI (**158**) und Coronen (**31**) sowie Zwischenschritte dahin. (Oben) Phosphoreszierendes Mehl. (Mitte) Phosphoreszierender Teig. (Unten) Phosphoreszierendes Brot. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$.

Eine Probe vom Inneren des Brotes (Krumme) wurde spektroskopisch vermessen (Abbildung 76). Im *steady-state* Spektrum war die relative RTP-Intensität deutlich schwächer als im reinen *host-guest* System, was wahrscheinlich auf Quenching-Effekte durch (UV-aktive) Verunreinigungen im Brot zurückzuführen war, oder durch allgemeine Matrixeffekte wie zum Beispiel Wasser im Brot. Für die Quantenausbeuten wurden $\Phi_{\text{FL}} = 2.4 \%$ und $\Phi_{\text{Phos}} = 0.2 \%$ bestimmt. Die RTP-Lebensdauer wurde mit $\tau_{\text{Phos}} = 2.88 \text{ s}$ bestimmt, welche nur um etwa 20 % geringer war als im **Coronen (31)**@4-Br DBI (**158**)-System (Tabelle 10, $\tau_{\text{Phos}} = 3.61 \text{ s}$). Insgesamt bestätigte das Experiment die Robustheit der DBIs, bzw. des 4-Br DBIs (**158**), als *host(s)* für die rein-organische RTP.

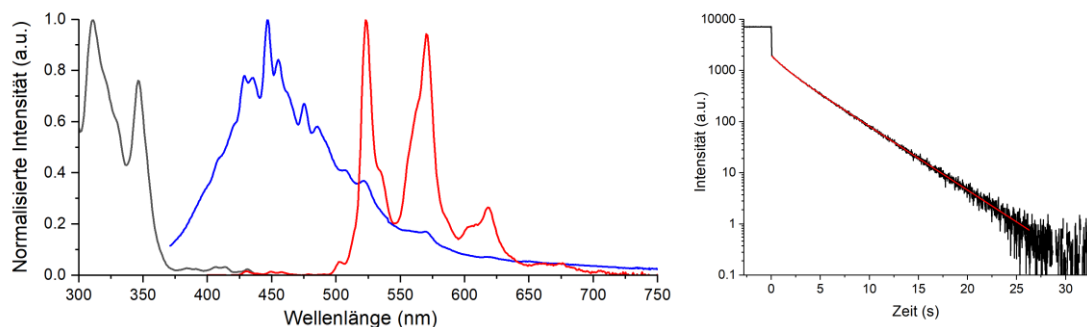


Abbildung 76. (Links) Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{em}} = 571 \text{ nm}$), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). (Rechts) Phosphoreszenz-Lebensdauerkurve (schwarz) mit exponentieller Anpassungskurve (rot). Phosphoreszierendes Brot mit 0.8 wt% 4-Br DBI (**158**) und 26 ppm Coronen (**31**). $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$. τ_{Phos} wurde bestimmt als: $\tau_1 = 1.21 \pm 0.02 \text{ s}$ (27 %); $\tau_2 = 3.49 \pm 0.01 \text{ s}$ (73 %); $\tau_{\text{avg}} = 2.88 \pm 0.01 \text{ s}$.

3.3.4.9 Mechanistische Überlegungen zur Phosphoreszenz

Wie bereits im *host-guest*-Matrix System in Abbildung 72 gezeigt, ist es naheliegend, dass die RTP eher aus den Interaktionen eines einzigen *host-guest* Molekülpaars resultiert, als aus Aggregationseffekten wie Kristallphasen oder Clustern des *guests* im *host*. Daher sollte ein RTP-Mechanismus formulierbar sein, welcher ein isoliertes *host-guest* Molekülpaar betrachtet.

Im Emissionsspektrum des **Pyren-*d*₁₀@4-Br DBI (158)**-Systems war eine breite Excimer-Fluoreszenz^[300] bei 469 nm vorhanden. Daher wurde getestet, ob die **Pyren-*d*₁₀** Konzentration im *host* die Fluoreszenz des *host-guest* Systems beeinflusste (Abbildung 77). Es wurde gefunden, dass der Anteil an Excimer-Fluoreszenz mit abnehmender Konzentration des *guests* ebenfalls abnahm. Dies bewies, dass die Excimer-Fluoreszenz von aggregierten **Pyren-*d*₁₀** Molekülen stammte und nicht von einer möglichen Exciplex-Formation zwischen **Pyren-*d*₁₀** und dem *host*. Ein solcher Exciplex könnte jedoch durch ein effizientes ISC auch schlicht nicht-fluoreszierend sein.

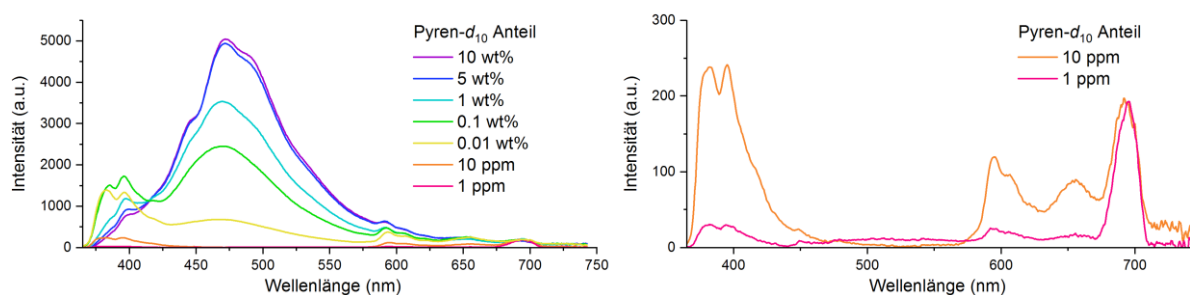
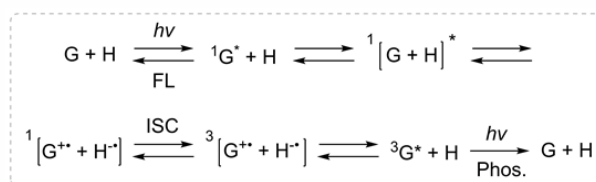


Abbildung 77. (Links) Einfluss der Konzentration an **Pyren-*d*₁₀** auf die *steady-state* Lumineszenz des **Pyren-*d*₁₀@4-Br DBI (158)**-Systems.^[215] (Rechts) Vergrößerter Ausschnitt der linken Abbildung. Die $2 \cdot \lambda_{\text{ex}}$ Wellenlänge von 690 nm wurde dabei als interner Standard genutzt. $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$.^[215]

Es ist bekannt, dass Exciplexe den ISC-Prozess über die Ausbildung ladungsgetrennter Spezies (*charge-transfer* Komplexe und Radikationenpaare) stark beschleunigen können.^[300,301] Radikationenpaare können durch hyperfeine Kopplung der Spins von ungepaarten Elektronen und Atomkernen effizient in den Triplett-Zustand übergehen.^[302–304] Für Isophthalsäure (**13**) wurde angenommen, dass die ultralange Phosphoreszenz im Feststoff durch die Hyperfeinkopplung von Radikationenpaaren ermöglicht wurde, da deren Vorhandensein nach Anregung der kristallinen Verbindung nachgewiesen wurde.^[60] Für Benzoinolderivate wurde darüber hinaus gezeigt, dass im Mechanismus der ultralangen RTP Matrix-stabilisierte Radikalkationen involviert sind.^[305] Aufgrund dieser Berichte sollte im Falle der DBIs ein ähnlicher Mechanismus für die ultralange Phosphoreszenz mit den *guests* verantwortlich sein (Schema 43).



Schema 43. Möglicher Mechanismus für die Entstehung der ultralangen Phosphoreszenz im *host-guest* System. G: *guest*, H: *host*. Die Multiplizität aller nicht-angegebenen Moleküle, außer der Radikationen, beträgt 1 und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Im ersten Schritt wird der *guest* durch Bestrahlung angeregt. Der angeregte *guest* und der *host* bilden einen Exciplex, aus dem durch Elektronentransfer ein Radikationenpaar entsteht.^[306,307] Dieses geht durch hyperfeine Kopplung in den Triplett-Zustand über, rekombiniert und erzeugt so den *host* im Grundzustand sowie den *guest* im angeregten Triplett-Zustand. Schließlich relaxiert der *guest* unter Emission der Phosphoreszenz wieder in den Grundzustand.

Ebenfalls ist eine gemeinsame *charge-transfer* Anregung von *host* und *guest* zu einem *charge-transfer* Komplex denkbar, welcher direkt in den T_1 -Zustand übergeht und nach Dissoziation den *guest* im T_1 -Zustand hinterlässt. Dies wurde für Isophthalsäure (**13**) vorgeschlagen wurde. Die CT-Anregung wurde für **13** vor allem aufgrund der langwelligen Anregungswellenlänge der Phosphoreszenz postuliert, welche deutlich vom Absorptionsspektrum von **13** abwich.^[60] Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit ist es jedoch wahrscheinlicher, dass keine CT-Anregung vorlag, sondern es sich um die Anregung einer RTP-aktiven Verunreinigung, bzw. eines *guests*, gehandelt hat. Darüber hinaus wurden bei den in dieser Arbeit vermessenen *host-guest* Systemen in allen Fällen keine (signifikanten) Abweichungen der RTP-Anregungsspektren von den UV-Absorptionsspektren der reinen *guests* gefunden, welche ein Indiz für eine CT-Anregung dargestellt hätten.^[308]

3.3.5 Kapitel-Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Dibenzyl Isophthalate (DBIs) als potente *hosts* für die organische Raumtemperatur-Phosphoreszenz (RTP) identifiziert, nachdem zuvor eine Verunreinigung in Isophthalsäure (**13**) als Auslöser für die RTP mehrerer Isophthalate entdeckt wurde. Darüber hinaus wurden eine Reihe von *guests* durch verschiedene Auswahlregeln und quantenchemische Rechnungen gefunden und mit diesen *host-guest* RTP Systeme mit RTP im gesamten sichtbaren Spektrum erzeugt.

Durch Zufall wurde gefunden, dass Isophthalate, welche aus Isophthalsäure (**13**) synthetisiert wurden, RTP-Eigenschaften besaßen. Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurden mehrere Isophthalate synthetisiert und diese rein qualitativ auf das Vorhandensein von RTP hin untersucht. Besonders Isophthalate, die sich von halogenierten Ethylalkoholen und von Benzylalkohol ableiteten, zeigten dabei lange RTP (Abbildung 78).

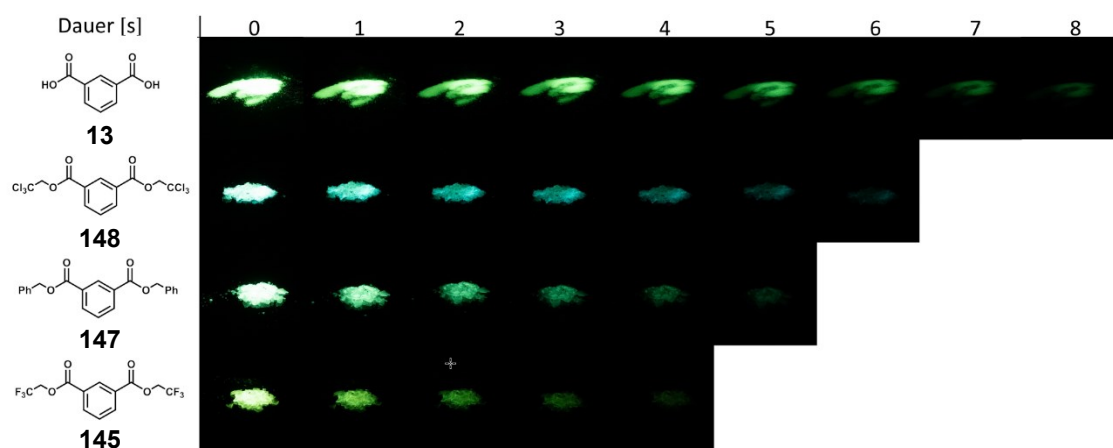


Abbildung 78. Qualitative Übersicht über die RTP einiger phosphoreszierender Isophthalate und von Isophthalsäure (**13**) (Ausschnitt aus Abbildung 57). Anfertigung der Originalgrafik durch Jonas Bentrup im Rahmen seiner Bachelorarbeit. Die Grafik wurde mit seiner Erlaubnis verwendet. Die Bilder wurden gemeinsam aufgenommen. Die angegebene Zeit entspricht der Zeit nach Ausschalten der 365 nm UV-Taschenlampe. Alle Bilder wurden nach dem Ausschalten der Taschenlampe aufgenommen.

Nach einem Wechsel des Eduktes für die Synthese der Ester von Isophthalsäure (**13**) auf das Säurechlorid der Verbindung, fand sich jedoch, dass die Phosphoreszenz der Isophthalate aus einer Verunreinigung stammte, welche in **13** präsent war. Selbst wenn **13** vor der Estersynthese in das Säurechlorid umgewandelt wurde, wurden phosphoreszierende Ester erhalten. Wurde dagegen das kommerziell erworbene Säurechlorid für die Estersynthese verwendet, wurden nur in Ausnahmefällen phosphoreszierende Ester erhalten.

Mit dieser Erkenntnis wurde versucht, die Isophthalate als *host*-Verbindungen für *host-guest* RTP Systeme zu verwenden. Aufgrund des leichten Zugangs zu substituierten Benzylalkohol-Derivaten wurde der Fokus dabei auf Dibenzyl Isophthalate gelegt. Es wurden 23 verschiedene DBIs und zwei strukturell ähnliche Derivate synthetisiert und aus diesen anschließend mit dem literaturbekannten *guest* Coronen (**31**) *host-guest* Systeme generiert. Mit ausgewählten *hosts* wurden darüber hinaus *host-guest* Systeme mit Coronen- d_{12} (**32**) generiert (Abbildung 79).

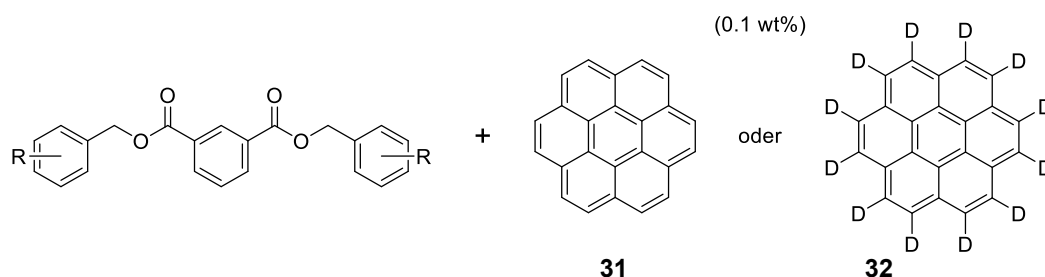


Abbildung 79. *Host-guest* RTP Systeme aus DBIs (*hosts*) und Coronen (**31**) oder Coronen- d_{12} (**32**) (*guests*).

Mit Coronen (**31**) als *guest* zeigten dabei gleich vier DBIs eine RTP-Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} > 6$ s, wobei das 4-SPh DBI (R = 4-SPh; **172**) die längste Lebensdauer mit $\tau_{\text{Phos}} = 6.46$ s besaß. Dies war die bis zum Verfassen dieser Arbeit längste gemessene Lebensdauer eines rein-organischen *hosts* mit Coronen (**31**) als *guest*. Gleich fünf Verbindungen erzielten mit dem gleichen *guest* RTP-Quantenausbeuten von über $\Phi_{\text{Phos}} > 0.10$, wobei das 4-I DBI (R = 4-I, **160**) die mit Abstand höchste Quantenausbeute im *host-guest* System erzielte ($\Phi_{\text{Phos}} = 0.425$), was ebenfalls einen Rekord für diesen *guest* darstellte. Mit dem deuterierten Coronen- d_{12} (**32**) konnte eine Spitzen-RTP-Lebensdauer von $\tau_{\text{Phos}} = 21.0$ s für das 4-CN DBI (R = 4-CN, **163**) erreicht werden, während wieder mit dem 4-I DBI (**160**) ein Spitzenwert für die RTP-Quantenausbeute von $\Phi_{\text{Phos}} = 0.767$ erreicht wurde.

Um RTP über das gesamte Farbspektrum im *host-guest* RTP System realisieren zu können, wurde anschließend nach weiteren *guests* gesucht. Mittels selbst definierter Auswahlregeln, die durch ORCA-Rechnungen unterstützt wurden, konnte eine Reihe weiterer *guests* postuliert und teilweise synthetisiert werden. 16 Verbindungen zeigten schließlich RTP mit dem 4-Br DBI (**158**) *host*, wodurch RTP in den Farben von blau bis rot realisiert wurde (Abbildung 80).

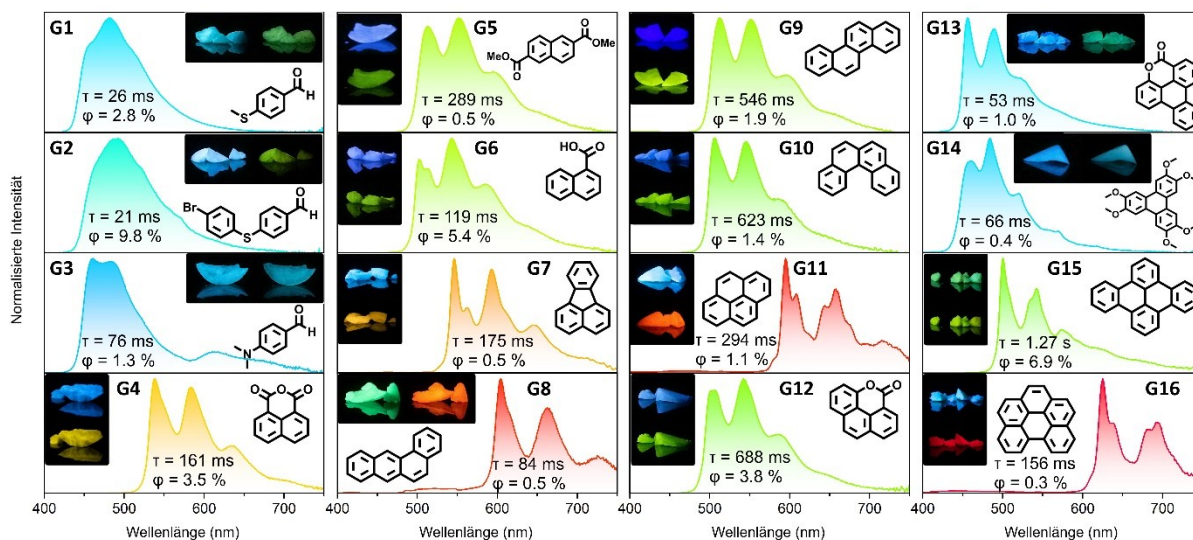


Abbildung 80. Übersicht über die Phosphoreszenz-Eigenschaften der *host-guest* Systeme der *guests* mit dem 4-Br DBI (**158**). Mit Bildern der Fluoreszenz (jeweils links/oben) und Phosphoreszenz (jeweils rechts/unten). $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm für die Bilder. Identisch mit Abbildung 69.^[215]

Unter den gefundenen *guests* befanden sich vier Verbindungen, die zuvor als phosphoreszierende Spurenverunreinigungen gefunden wurden. **G1** und **G2** waren in den aus ihnen abgeleiteten DBI *hosts* vorhanden und erwirkten eine intrinsische Phosphoreszenz der *hosts*, während **G12** als Nebenprodukt der Oxidation von Pyren (**G11**) gefunden wurde. **G15** war als Spurenverunreinigung

im ‚reinen‘ Hauptprodukt der Reaktion vorhanden, welche nur durch ihre RTP nachweisbar war. Durch eine Kombination aus TDDFT-Rechnungen, einem Literaturabgleich und der Synthese der Verbindung (die jedoch nur zu einem unreinen Produkt führte), konnte sie als gesuchte Spurenverunreinigung bestätigt werden.

Zuletzt wurden noch kleinere, materialwissenschaftliche Tests zu den DBIs durchgeführt. Neben dem „Einfärben“ von Wolle mit einem *host-guest* System, wodurch diese RTP-aktiv wurde, konnte ein Organogel generiert werden. Über ein *host-guest* Matrix System, in dem *host* und *guest* nur zu sehr kleinen Anteilen in einer RTP-inaktiven Matrix eingebettet waren, und welches dennoch RTP emittierte, wurden mechanistische Rückschlüsse zur Phosphoreszenz gezogen. Es wurde ein möglicher Mechanismus für die *host-guest* Phosphoreszenz der DBIs postuliert. Schließlich konnte ein Brot hergestellt werden, in welchem *host* (0.8 wt%) und *guest* (26 ppm) eingebettet waren, welches nach Beleuchtung intensive RTP zeigte. Insgesamt deuten die Ergebnisse auf eine hohe Robustheit der *host-guest* Systeme in verschiedenen Matrices hin und signalisieren ein hohes Potenzial für die weitere Forschung an diesen Systemen.

3.4 Überlegungen zur phosphoreszierenden Verunreinigung in Isophthalsäure

3.4.1 Experimentelle Beobachtungen zur Verunreinigung

Abschließend zum Thema erfolgt an dieser Stelle noch eine Überlegung zur Phosphoreszenz-auslösenden Verunreinigung in Isophthalsäure (**13**). Um die Verunreinigung zu identifizieren, wurde der Versuch unternommen, diese aus Isophthalsäure (**13**) zu isolieren. Es wurde versucht, die Substanz aus 1 kg Isophthalsäure (**13**) zu isolieren. In dieser Menge sollte, selbst bei einer Konzentration von nur 1 ppm der Verunreinigung, noch eine ausreichende Menge (1 mg) an Substanz für NMR-Experimente vorhanden sein. Bei geringeren Konzentrationen wäre die Verunreinigung zudem sehr wahrscheinlich in zu geringen Konzentrationen vorhanden, um (deutlich sichtbare) Phosphoreszenz im *host* auslösen zu können.

Zur Isolation der Verunreinigung sollte die extreme Unlöslichkeit von **13** in praktisch allen gängigen organischen Lösungsmitteln ausgenutzt werden. Es wurde in vier Schritten nacheinander extrahiert:

- 1) 4x 250 g von **13** mit jeweils 3 x 400 mL DCM
- 2) 4x 250 g von **13** mit jeweils 1 x 400 mL DCM + MeOH (5 + 1)
- 3) 4x 250 g von **13** mit jeweils 1 x 400 mL DCM + MeOH (5 + 1) nach kurzem Refluxieren und warmer Filtration
- 4) 1 kg von **13** mit 3 x 200 mL Toluol nach lösen in 1 L H₂O + 1 L konz. aq. NH₃.

Die ersten drei Extrakte sollten über eine jeweils steigende Elutionskraft des Lösungsmittels (oder -gemisches) die Verunreinigung aus dem Feststoff lösen. Für den Fall, dass dies noch nicht reichen sollte, wurde ebenfalls durch Lösen von **13** unter basischen Bedingungen ein Extrakt der wässrigen Lösung angefertigt. Alle Extrakte wurden mit ges. NaHCO₃ Lösung gewaschen (3x), um mitextrahierte Isophthalsäure (**13**) wieder heraus zu waschen.

In allen Fällen wurden jedoch viel zu geringe Mengen an Verunreinigungs-Gemischen isoliert (≤ 1 mg), so dass diese nicht mit einer gesuchten Verunreinigung in Verbindung gebracht werden konnten. Aus dieser Tatsache konnte eine sehr einfache Schlussfolgerung getroffen werden: Die gesuchte Verunreinigung muss eine Carbonsäure als funktionelle Gruppe besitzen und wurde vermutlich durch die wässrige Aufarbeitung der Extrakte praktisch vollständig wieder entfernt. Die Folgerung erklärt auch, wieso **13** und die anfangs daraus synthetisierten Ester häufig phosphoreszierende Verunreinigungen enthielten: Eine Carbonsäure als Verunreinigung würde gemeinsam mit **13** ebenfalls zu Estern umgesetzt werden, die als RTP-aktive *guests* fungieren können. Diese wiederum wären aufgrund vermutlich ähnlicher Polaritäten und Strukturen wie die entsprechenden Ester von **13** nur schwer vollständig per Säulenchromatographie von diesen abtrennbar.

Ein zweiter experimenteller Ansatz zur Isolierung der Verunreinigung war die destillative Abtrennung dieser aus einem verunreinigten Produkt. Dazu wurde das phosphoreszierende Bis(2,2,2-trichlorethyl)isophthalat (**148**) einer Kugelrohr-Destillation unterzogen. Nach Destillation

bei 160 °C/0.15 mbar zeigte sich jedoch, dass die Verbindung (nach erneuter Kristallisation) immer noch RTP-aktiv war. Dies bedeutete, dass die Verunreinigung ebenfalls mit überführt wurde und einen ähnlichen Siedepunkt wie **148** besitzen musste. Von **148** wurden, ebenso wie von dessen Fluor-Analogon **145**, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren aufgenommen und die Lebensdauern der Phosphoreszenz bestimmt (Spektren vor Destillation, Abbildung 81).

Für **148** wurde ein Anregungsmaximum bei $\lambda_{\text{ex}} = 309$ nm für die RTP gefunden. Für die Fluoreszenz wurde ein Maximum bei $\lambda_{\text{FL}} = 354$ nm (342 nm, 371 nm) gefunden (Schultern in Klammern). Für die Phosphoreszenz wurde ein Maximum bei $\lambda_{\text{Phos}} = 496$ nm (467 nm, 524 nm) gefunden.

Die Werte sind fast identisch mit den in der Literatur beschriebenen Werten für Isophthalsäure (**13**): $\lambda_{\text{ex}} = 309$ (~270, 380) nm; $\lambda_{\text{FL}} = 359$ nm (376 nm); $\lambda_{\text{Phos}} = 494$ nm (468 nm, 532 nm).^[60]

Für **145** wurden leicht unterschiedliche Werte gefunden: $\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm (315 nm); $\lambda_{\text{FL}} = 339$ nm (363 nm); $\lambda_{\text{Phos}} = 528$ nm (471 nm, 506 nm, 569 nm). Das RTP-Anregungsmaximum von $\lambda_{\text{ex}} \approx 380$ nm von **13** ist in den verunreinigten Estern zwar auch vorhanden, jedoch deutlich mit deutlich geringerer Intensität.

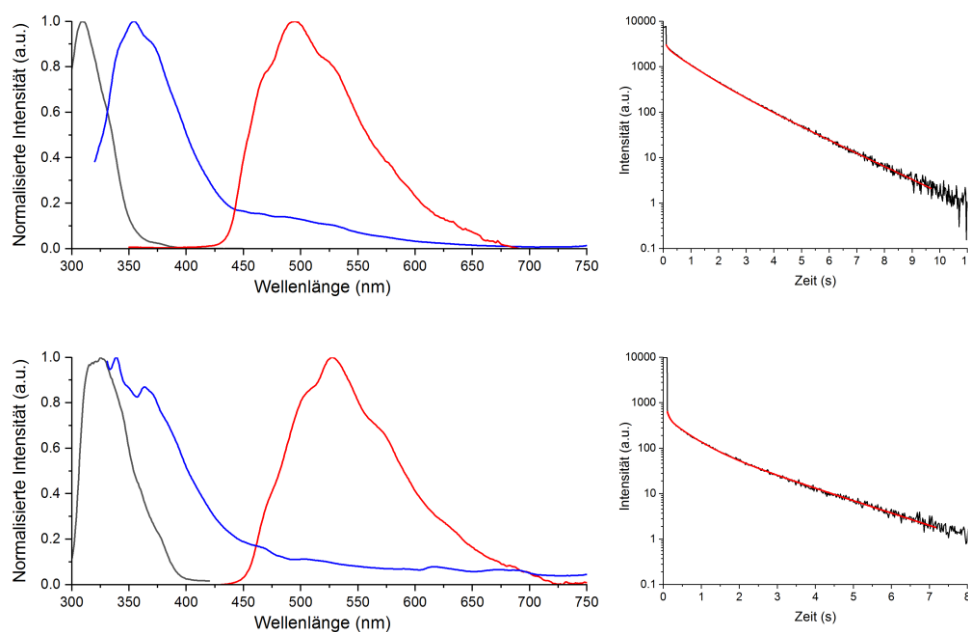


Abbildung 81. Lumineszenz-Messungen von Bis(2,2,2-trichlorethyl)isophthalat (**148**, oben) und Bis(2,2,2-trifluorethyl)isophthalat (**145**, unten).

(Links) Phosphoreszenz-Anregungsspektren (schwarz, $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektren (blau) und Phosphoreszenzspektren (rot). (Rechts) Phosphoreszenz-Lebensdauerkurve (schwarz, $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm) mit Lebensdauer-Fit (rot). $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm für **148**; $\lambda_{\text{ex}} = 326$ nm für **145**.

$\tau_{\text{Phos}}(\mathbf{148})$ wurde bestimmt als: $\tau_1 = 0.09 \pm 0.01$ s (15 %); $\tau_2 = 0.78 \pm 0.01$ s (47 %); $\tau_3 = 1.52 \pm 0.01$ s (38 %); $\tau_{\text{avg}} = 0.96 \pm 0.01$ s.
 $\tau_{\text{Phos}}(\mathbf{145})$ wurde bestimmt als: $\tau_1 = 56.9 \pm 1.1$ ms (31 %); $\tau_2 = 518 \pm 9$ ms (46 %); $\tau_3 = 1598 \pm 14$ ms (23 %); $\tau_{\text{avg}} = 629 \pm 9$ ms.

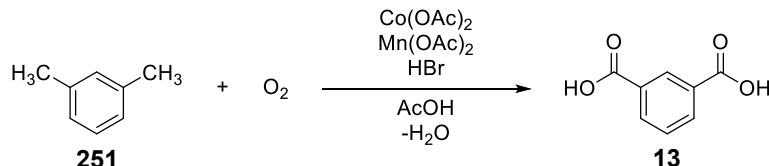
Aufgrund der fast perfekten Übereinstimmung der Lumineszenz-Literaturwerte von Isophthalsäure (**13**) mit denen des verunreinigten Bis(2,2,2-trichlorethyl)isophthalats (**148**), ist anzunehmen, dass die in der Literatur beschriebene Phosphoreszenz der freien Säure ebenfalls durch eine Verunreinigung ausgelöst wurde und diese identisch mit der gesuchten Verunreinigung ist. Für die Fluoreszenz muss jedoch angemerkt werden, dass diese in den Estern auch durch andere, nicht RTP-aktive Spurenverunreinigungen verursacht werden könnte.

Die Autoren, welche die Phosphoreszenz von **13** beschrieben, zählten auf, wie sie die Säure aufgereinigt hatten: Nach Säulenchromatographie an Kieselgel mittels eines $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{AcOH}$ Gradienten wurde die Säure sublimiert ($170\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ mbar}$). Anschließend wurde sie in Ethanol gelöst, filtriert und durch Zugabe von Wasser kristallisiert. Die Kristallisation wurde 3x wiederholt.^[60] Dass sich die Verunreinigung durch diese Schritte möglicherweise nicht abtrennen ließ, steht im Einklang mit den zuvor bei den Isolationsversuchen gesammelten Erkenntnissen über die Verunreinigung. Da es sich bei der Verunreinigung um einen aromatischen *guest* handeln muss, könnte es bei Umkristallisationen leicht passieren, dass die Verbindung aufgrund einer sehr geringen Affinität und Löslichkeit zu/in Wasser nicht in Lösung bleiben würde. Dass möglicherweise die Säure selbst die gesuchte Verunreinigung sein würde, konnte durch Doping der Säure in nicht-phosphoreszierende *hosts* ausgeschlossen werden, da hier keine RTP beobachtet wurde.

3.4.2 Theoretische Überlegungen zur Verunreinigung

3.4.2.1 Theoretische Überlegungen zur Verunreinigung I – Sondierung von möglichen Verbindungen

Mit den experimentellen Befunden konnte nun die Suche nach der Verunreinigung auf theoretischer Ebene fortgeführt werden. Als erste Überlegung stellte sich die Frage nach der Herstellung von Isophthalsäure (**13**) und den möglichen Verunreinigungen, welche dabei entstehen können. Industriell wird **13** durch Oxidation von *m*-Xylol (**251**) mittels eines Cobalt-/Mangan-/Brom-Katalysatorsystems unter Sauerstoffatmosphäre in Essigsäure hergestellt (Schema 44).^[309]



Schema 44. Industrielle Herstellung von **13**.

Dass das grundlegende Katalysatorsystem auch zu Herstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Säure verwendet wurde, geht aus dem Analysezertifikat der verwendeten Charge der Verbindung hervor (Abbildung 82).

Product No.:	A14445
Product:	Isophthalic acid, 99%
Lot No.:	Y07C005
Assay	99.90 %
Ash	7 ppm
3-Carboxy benzaldehyde	< 5 ppm
Metatoluic acid	60 ppm
Cobalt	< 1 ppm
Manganese	< 1 ppm
Iron	< 1 ppm
Moisture	< 0.1 %
b*Value (Color)	0.60

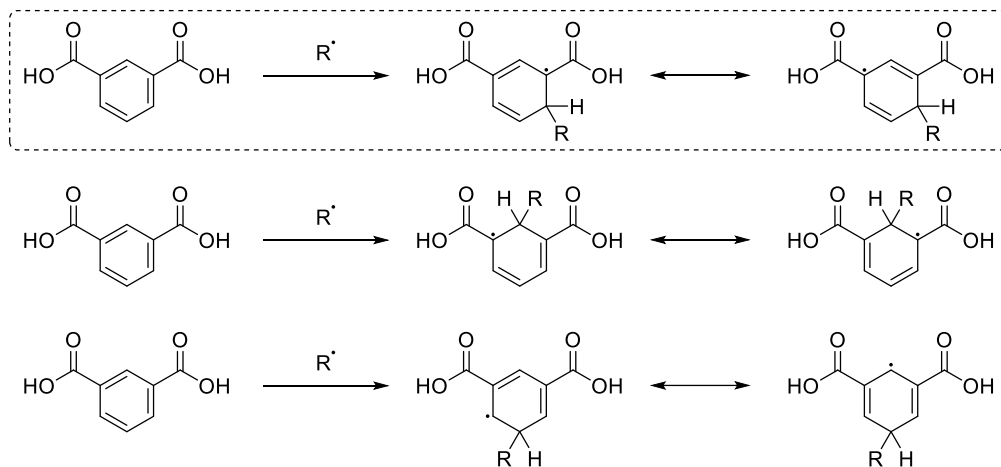
Abbildung 82. Analysezertifikat der verwendeten Charge von **13**.

Die hauptsächlichen Nebenreaktionen, die bei diesem Prozess auftreten können, umfassen: Decarboxylierungen (unter Ausbildung von Phenyl-Radikalen oder Aryl-H Bindungen), Reaktionen mit Hydroxyl- und Bromradikalen, Lactonisierungen, sowie Bildung und Reaktionen von $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

Radikalen aus Essigsäure. Des Weiteren können elektrophile Methylierungen mit CH_3Br (aus Methylradikalen, welche durch Zersetzung von Essigsäure entstehen) und Bromierungen mit dem *in situ* gebildeten Br_2 auftreten, wobei diese Reaktionen im Wesentlichen an Phenol- und Toluolderivaten auftreten.^[310]

Für die Festlegung auf mögliche Nebenprodukte, die als gesuchte Verunreinigung infrage kämen, wurden einige Auswahlregeln festgelegt. Es wurde nur die Bildung solcher Nebenprodukte in Betracht gezogen, welche vermutlich ähnliche Siedepunkte wie Isophthalsäure (**13**) besäßen. Dies beinhaltete, dass nur wenige Verbindungen in Betracht gezogen wurden, welche über zwei Carbonsäuren verfügen, und keine, welche über drei Carbonsäuren verfügte. Darüber hinaus wurde mindestens eine Carbonsäure im Molekül vorausgesetzt. Aldehyde wurden aufgrund der sehr geringen Lebensdauern der zuvor in den *host-guest* Systemen getesteten Verbindungen ausgeschlossen.

Schließlich wurden die möglichen Reaktionspartner auf die drei Hauptreaktionen beschränkt: Reaktionen mit Phenyl- und Hydroxylradikalen sowie die Reaktion mit dem aus Essigsäure generierten $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Radikal. Für die so gebildeten Nebenprodukte wurden weitere Oxidationsreaktionen in Betracht gezogen. Reaktionswege, welche letztlich wieder mit **13** enden würden, wurden nicht aufgeführt. Für die radikalische Addition an den Aromaten wurde immer die 4-Position von **13** angenommen, da hier die stabilsten Radikale gebildet werden sollten (Schema 45).



Schema 45. Radikalische Addition an Isophthalsäure (**13**) mit ausgewählten mesomeren Grenzstrukturen.

Die 4-Position des Moleküls ist zudem durch Symmetrie identisch mit der 6-Position, wodurch eine doppelte Wahrscheinlichkeit für eine radikalische Addition an diese Position vorhanden sein sollte. Im Falle der ersten beiden Grenzstrukturen kann das Radikal ebenfalls mesomer über das Carbonyl stabilisiert werden (nicht gezeigt). Es ist dabei anzumerken, dass viele der hier aufgeführten Radikalreaktionen höchstwahrscheinlich nur unter Metallkatalyse ablaufen und die entsprechenden Radikale zum Teil aus bromierten Edukten entstehen,^[310] dies wurde der Übersicht halber vereinfacht dargestellt.

Zur Ermittlung der gesuchten Verunreinigung sollte zuerst ein Vergleich der errechneten T_1 -Energien erfolgen, diese sollten dabei sehr gut mit der Energie der hypsochromen Schulter der RTP von Isophthalsäure (**13**) übereinstimmen ($468 \text{ nm} = 2.65 \text{ eV}$). Als mögliche Kandidaten für die gesuchte Verunreinigung wurden dabei alle Verbindungen angesehen, deren T_1 -Energie auf etwa $\pm 0.15 \text{ eV}$ genau mit der gesuchten Energie übereinstimmt ($2.50 - 2.80 \text{ eV}$). Mit einer Vorauswahl passender Verbindungen sollte anschließend ein Abgleich mit Literaturspektren (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) dieser oder ähnlicher Verbindungen erfolgen.

Der Vollständigkeit halber wurden auch die errechneten T_1 -Energien der Intermediate der Oxidation von *m*-Xylol (**251**) mit aufgeführt (Abbildung 83). Für diese ist ersichtlich, dass die T_1 -Energien deutlich zu hoch liegen, um als RTP-aktive Verunreinigung in Frage zu kommen. Die errechnete T_1 -Energie von Isophthalsäure (**13**) entspricht jedoch sehr gut der Energie des Beginns der RTP-Emission von **13** im IPA(**13**)@B(OH)₃ *host-guest* System (bei $\sim 370 \text{ nm}$ bzw. 3.35 eV).^[69]

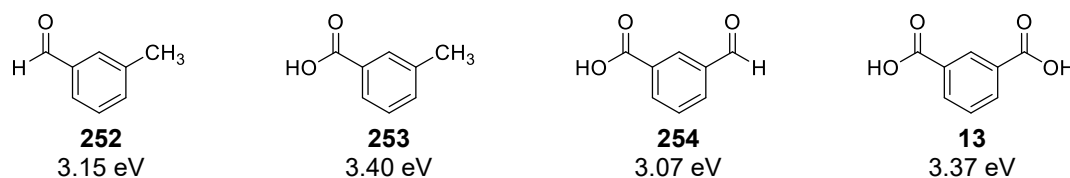
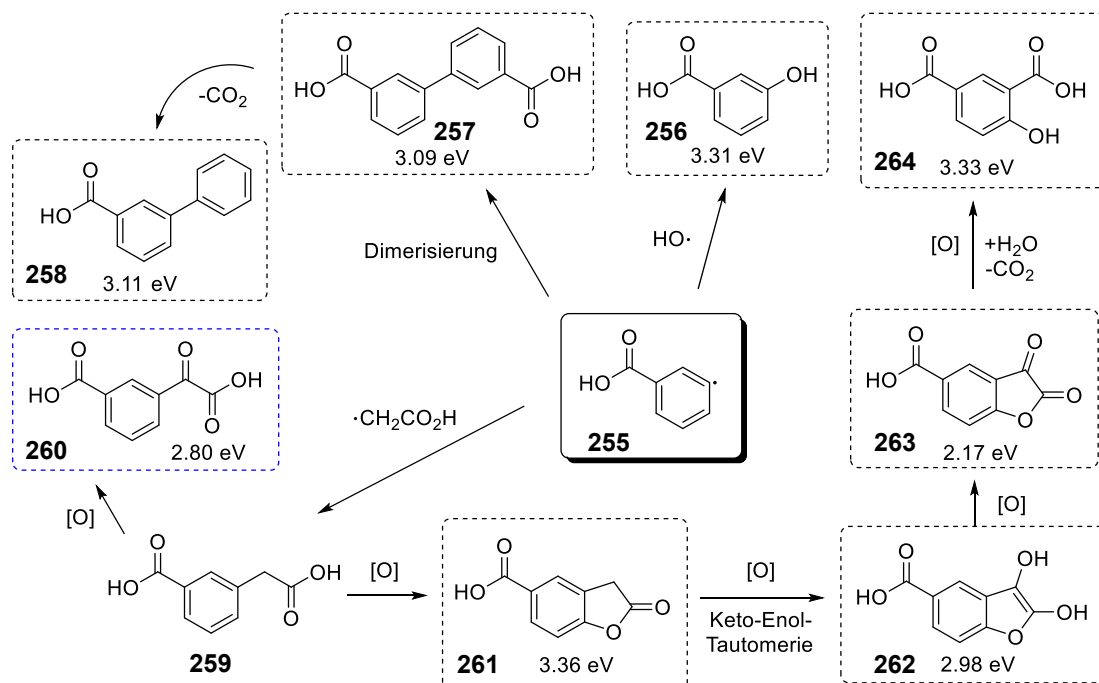


Abbildung 83. Errechnete T_1 -Energien der Intermediate der Oxidation von Xylol (**251**) zu Isophthalsäure (**13**).

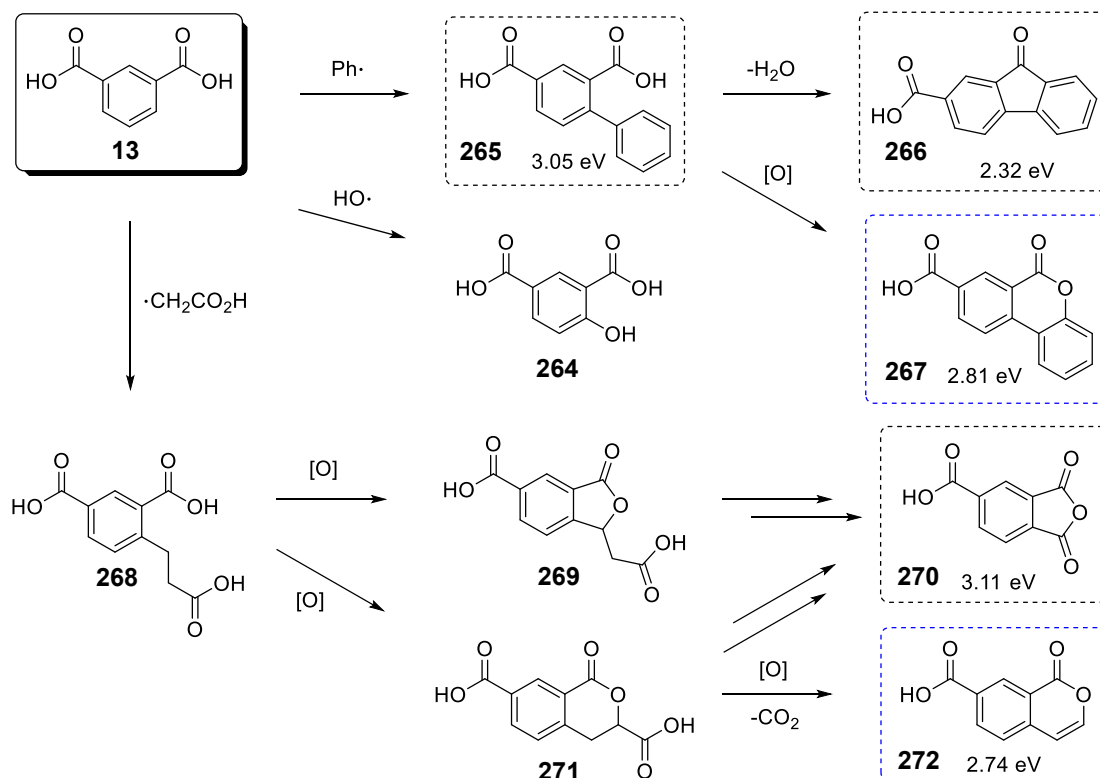
Für die Nebenprodukte wurden zuerst mögliche Nebenreaktionen des Radikals **255** überlegt (Schema 46). Es kann entweder durch Reaktion eines Aldehyds mit einem Radikal unter Decarbonylierung entstehen, aus einer freien Carbonsäure durch oxidative, Cobalt- oder Mangan-



Schema 46. Mögliche Reaktionswege des Benzoesäureradikals **255** mit errechneten T_1 -Energien.

vermittelte CO₂-Abspaltung, oder durch Decarboxylierung eines Carboxyl-Radikals.^[310] Durch Reaktion mit einem Hydroxylradikal könnte es zum Phenol **256** rekombinieren. Das Radikal **255** könnte ebenfalls zur Biphenyldicarbonsäure **257** dimerisieren, welche zur Monocarbonsäure **258**

decarboxylieren könnte. Als dritte Möglichkeit könnte das Radikal mit einem $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Radikal rekombinieren und so das Glyoxalsäurederivat **260** oder die Phenyllessigsäure **259** bilden. Diese wiederum könnte schrittweise durch Oxidation in das finale Produkt, die hydroxylierte Isophthalsäure **264**, überführt werden. Von den aufgeführten Verbindungen wies **260** mit 2.80 eV als errechneter T_1 -Energie eine gute Übereinstimmung mit der gesuchten Energie auf. Auffällig war auch das Ketolacton **263**, da hierfür eine niedrige T_1 -Energie von 2.17 eV errechnet wurde. Als Nächstes wurden mögliche Nebenprodukte, die über eine radikalische Substitution entstehen könnten, formuliert (Schema 47).

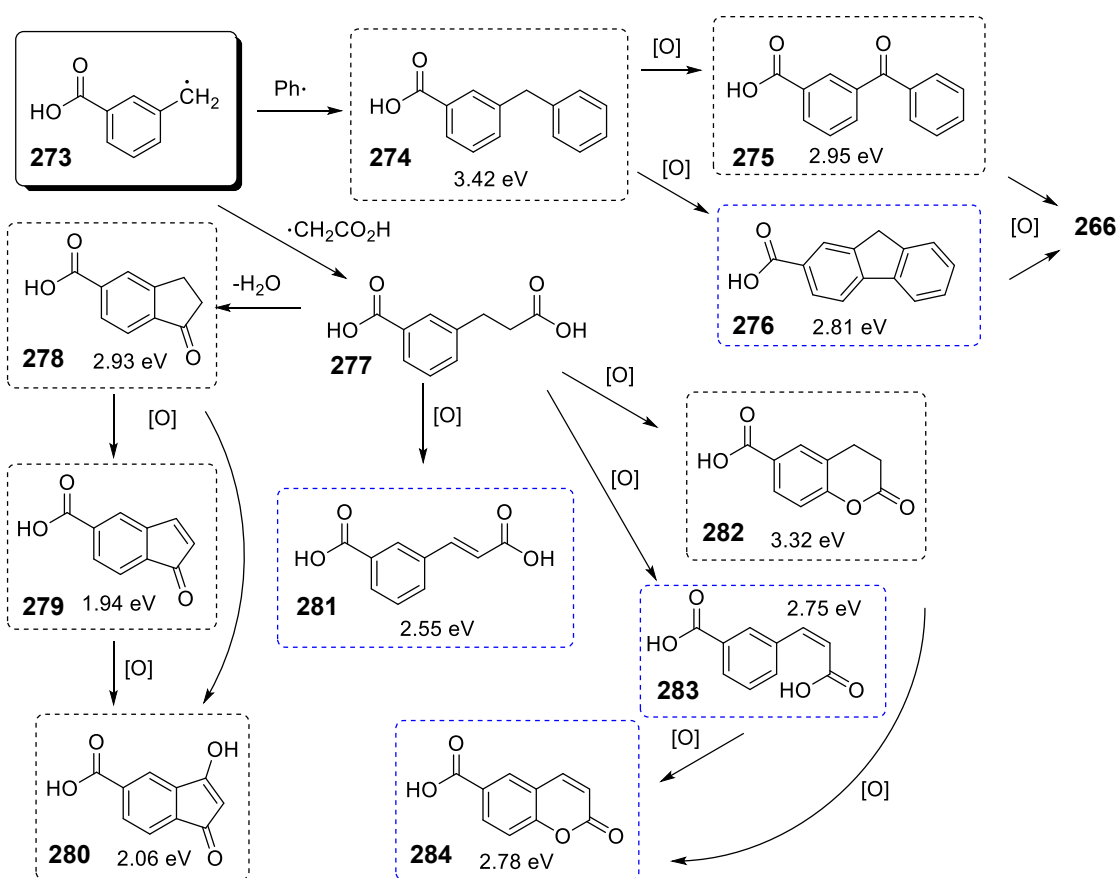


Schema 47. Mögliche radikalische Additionen an Isophthalsäure (**13**) mit errechneten T_1 -Energien.

Über Addition eines Phenylradikals könnte das Biphenylderivat **265** entstehen, welches entweder FRIEDEL-CRAFTS-artig unter Wasserabspaltung zum Fluorenon **266** reagieren könnte, oder über eine oxidative Lactonisierung das Biphenyllacton **267** bilden könnte. Eine Reaktion mit einem Hydroxylradikal würde die bereits erwähnte Säure **264** bilden, während eine Reaktion mit dem $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Radikal eine oxidative Lactonisierung entweder zum fünfgliedrigen Lacton **269**, oder zum sechsgliedrigen Lacton **271** ermöglichen würde. Über Oxidation der CH-, bzw. CH_2 -substituierten benzyliischen Position könnten beide über mehrere Schritte in das Phthalsäureanhydrid **270** übergehen. Für das sechsgliedrige Lacton **271** wäre ebenfalls denkbar, dass dieses decarboxyliert und so das oxidierte Benzopyran **272** bilden würde. Es wären auch andere, oxidierte Zwischen- oder Nebenprodukte denkbar, die beispielsweise die Alkylcarbonsäure noch tragen, jedoch wären diese sehr wahrscheinlich zu sehr im Siedepunkt von Isophthalsäure (**13**) oder deren Estern verschieden. In Bezug auf die errechneten T_1 -Energien wären sowohl das

Lacton **267** (2.81 eV) als auch das oxidierte Benzopyran **272** (2.74 eV) passende Verbindungen für die gesuchte Verunreinigung.

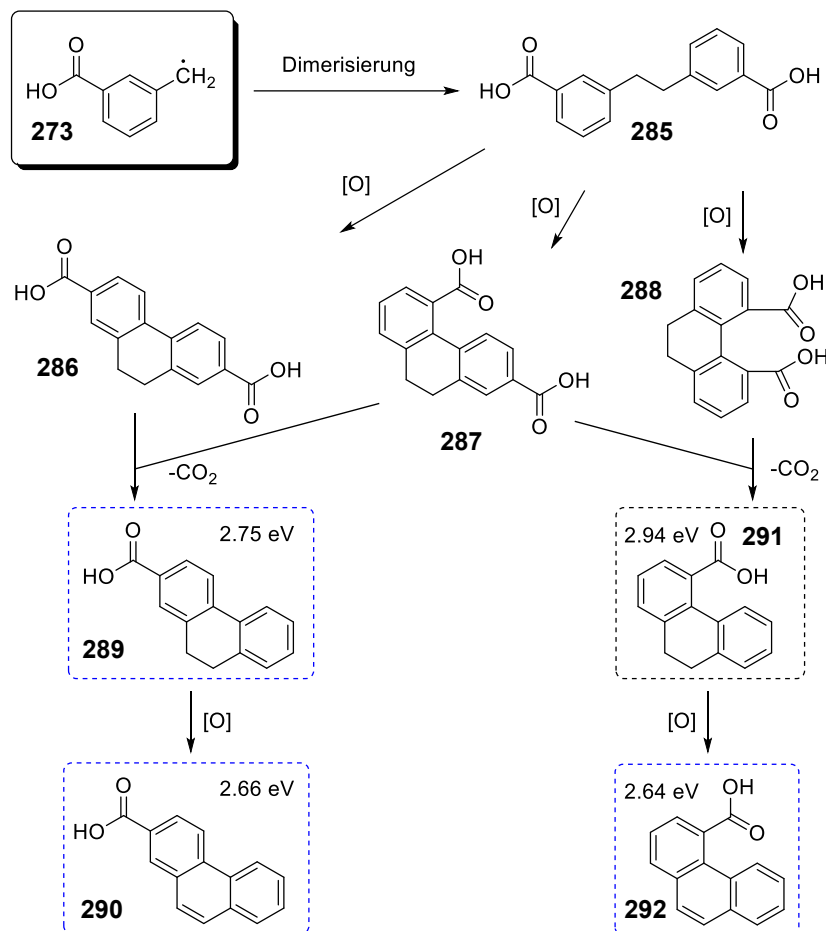
Zuletzt wurden mögliche Produkte der Reaktion des Benzylradikals **273** untersucht (Schema 48).



Schema 48. Mögliche Reaktionswege des Benzylradikals **273** mit errechneten T_1 -Energien.

Durch Addition eines Phenylradikals würde aus **273** das Dibenzylderivat **274** entstehen, welches entweder einen oxidativen Ringschluss zum Fluorenderivat **276** durchführen, oder zum Benzophenonderivat **275** reagieren könnte. Beide Verbindungen könnten dann zum bereits erwähnten Fluorenderivat **266** weiter reagieren. Aus der Addition eines $\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Radikals ergäben sich mehrere mögliche Reaktionswege: So könnte aus dem Additionsprodukt **277** durch intramolekulare Zyklisierung zum Indanonderivat **278** und anschließende, sukzessive Oxidation die vinyloge Carbonsäure **280** entstehen. Für diese und für das Indenonderivat **279** wurden sehr niedrige T_1 -Energien von 2.06 eV und 1.94 eV berechnet, was etwa einer orangenen Phosphoreszenz entsprechen würde. Aus **277** könnte durch Dehydrierung entweder das Zimtsäurederivat **281** entstehen, oder das entsprechende *cis*-Isomer **283**. Dieses wiederum könnte oxidativ zum Cumarinderivat **284** zyklisieren (oder, nicht extra angemerkt, durch Dehydratisierung zu **279**). Aus den errechneten T_1 -Energien ergeben sich aus diesem Reaktionsweg insgesamt vier Moleküle, welche als potenzielle Kandidaten für die Verunreinigung infrage kommen: die Fluoren-Carbonsäure **276** (2.81 eV), die Carboxy-Zimtsäure **281** (2.55 eV) sowie dessen *cis*-Isomer **283** (2.75 eV) und das Cumarinderivat **284** (2.78 eV).

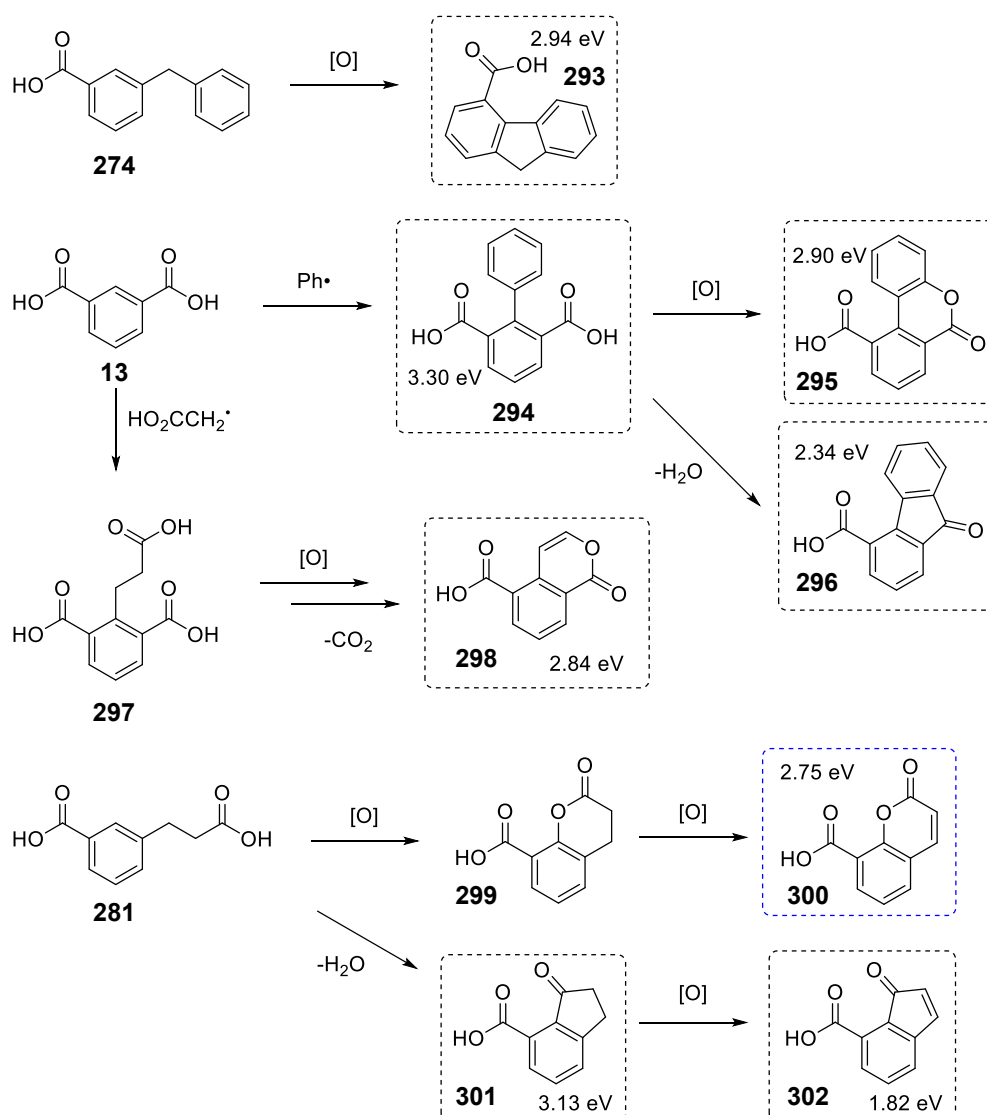
Die Dimerisierung von **273** stellt einen weiteren möglichen Reaktionsweg dar (Schema 49). Das hierdurch entstehende Dimer **285** könnte oxidativ zu den Dihydrophenanthren-Säuren **286**, **287** oder **288** cyclisieren. Diese wiederum könnten decarboxylieren und so die (ausreichend flüchtigen) mono-Carbonsäuren **289** und **291** bilden, aus denen wiederum durch Oxidation die Phenanthren-Carbonsäuren **290** und **292** entstehen würden.



Schema 49. Phenanthrenderivate als mögliche Endprodukte der Dimerisierung von **273**. Mit errechneten T₁-Energien.

Über diesen Reaktionsweg ergeben sich drei mögliche Kandidaten für die gesuchte Verunreinigung. Die beiden Phenanthren-Carbonsäuren **290** und **292** stechen dabei besonders hervor, da sie errechnete T₁-Energien von 2.66 eV und 2.64 eV aufweisen, die praktisch identisch mit der gesuchten T₁-Energie sind.

Für einige ausgewählte Moleküle wurden ebenfalls die T₁-Energien von Isomeren berechnet, die durch Substitution in der 2-Position von Isophthalsäure (**13**) entstehen würden (Schema 50).

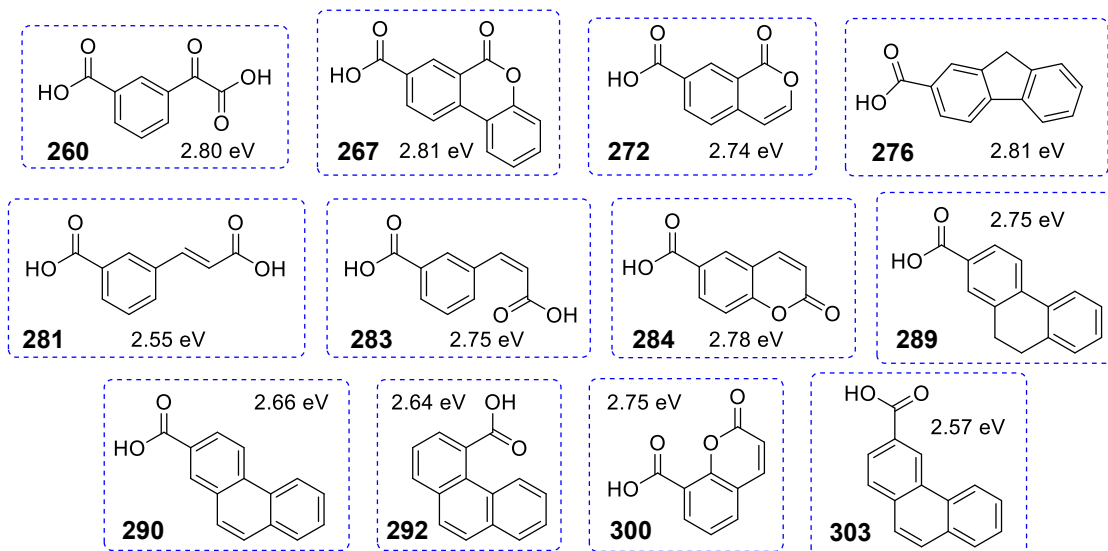


Schema 50. Mögliche Isomere ausgewählter Reaktionsprodukte mit errechneten T_1 -Energien.

Auffallend bei diesen Isomeren sind vor allem zwei Moleküle: das Cumarinderivat **300** und das Indanonderivat **302**. Während **300** eine praktisch identische T_1 -Energie zu seinem Konstitutionsisomer **284** besitzt (2.75 eV vs. 2.78 eV), zeigt **302** eine verhältnismäßig sehr niedrige T_1 -Energie von nur 1.82 eV.

3.4.2.2 Theoretische Überlegungen zur Verunreinigung II – Diskussion der gefundenen Verbindungen

Die theoretischen Betrachtungen ergaben 11 potenzielle Kandidaten, welche für die gesuchte Verunreinigung infrage kommen könnten. Unabhängig davon wurde noch Phenanthren-3-carbonsäure (**303**) durch eine Literaturrecherche gefunden, die später diskutiert wird (Schema 51).



Schema 51. Übersicht über die durch Auswahlregeln und quantenchemische Rechnungen ermittelten Kandidaten für die gesuchte, Phosphoreszenz-auslösende Verunreinigung in Isophthalsäure (**13**).

Es wurde zuerst eine Betrachtung der errechneten MO-Energien durchgeführt (Abbildung 84). Mit Ausnahme von **267**, **284** und den Phenanthren-Carbonsäuren **290**, **292** und **303**, besteht in allen anderen Fällen eine gute Übereinstimmung der LUMO+4 Energien, ähnlich wie im **Coronen (31)@4-Br DBI (158)** System. Eindeutige Überschneidungen niedrigerer LUMO+*n* Energien zeigen sich nur bei den Verbindungen **272** und **283**. In den Bereich ± 0.12 eV Differenz fallen darüber hinaus noch die Verbindungen **281**, **284**, **292** und **303**. Die Verbindungen **267** und **290** weisen keine Energie-Überschneidungen auf und sind daher als gesuchte Verunreinigung etwas unwahrscheinlicher. Die HOMO-LUMO Vergleiche allein stellen jedoch aufgrund ihrer Unsicherheit in der Vorhersage kein definitives Merkmal zum Ausschluss von Verbindungen dar und sind eher als ergänzend anzusehen.

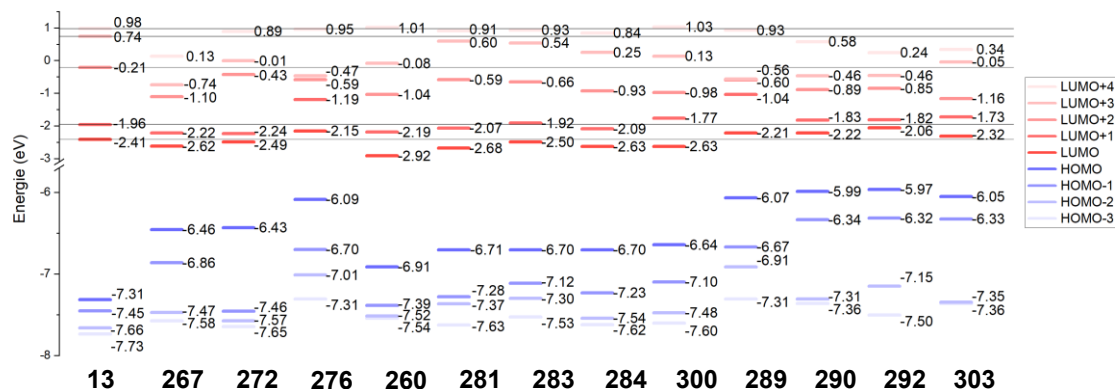


Abbildung 84. Ausgewählte MO-Energien der möglichen Kandidaten für die Phosphoreszenz-auslösende Verunreinigung in Isophthalsäure (**13**). Die relevanten MOs von **13** sind zum Vergleich als graue Linie eingefügt.

Drei Verbindungen, die aufgrund von unpassenden, errechneten T_1 -Energien ausgeschlossen wurden, waren die Biphenyl-basierte Monocarbonsäure **258** und die Dicarbonsäuren **257** und **265**, für die $E(T_1) \sim 3.1$ eV errechnet wurde. Jedoch wurde bereits bei der Evaluierung der Methode zur Bestimmung der T_1 -Energien gefunden, dass für Biphenyl (**211**) eine zu hohe T_1 -Energie errechnet wurde, da mit einer identischen Geometrie für S_0 und T_1 -Zustände gerechnet wurde. Für Biphenyl (**211**) ändert sich die T_1 -Energie durch Torsion der Phenylringe gegeneinander, also sollte analog dazu auch die T_1 -Energie der Biphenyl-Carbonsäuren überbewertet sein (Abbildung 85).

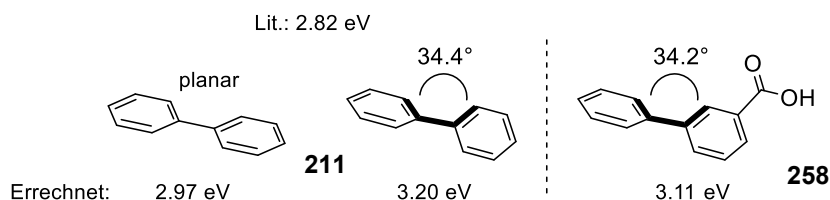


Abbildung 85. Zu hoch errechnete T_1 -Energien durch eine zu vereinfachte Berechnung der T_1 -Energie. Literaturwert der T_1 -Energie von Biphenyl: 2.82 eV.^[255]

Unter Annahme einer identischen Diskrepanz zwischen errechneter und tatsächlicher T_1 -Energie von Biphenyl (**211**) und **258** würde sich für letztere Verbindung eine T_1 -Energie von 2.73 eV ergeben – ein fast perfekt übereinstimmender Wert. Für die Dicarbonsäuren **257** und **265** ergibt sich ein ähnlich gut passender Wert. In der Literatur ist die strukturell verwandte 4-Biphenylcarbonsäure eine gut untersuchte Verbindung, die prinzipiell durch Decarboxylierung aus **265** entstehen könnte. Für sie werden folgende Werte angegeben: $\lambda_{\text{ex}} = 286$ nm $\lambda_{\text{FL}} = 360$ nm und $\lambda_{\text{Phos}} = 484$ nm.^[311,312] Für **258** wird in der Literatur eine UV-Absorption (in Ethanol) von $\lambda_{\text{abs}} = 229, 250$ nm angegeben.^[313] Die unpassende UV-Absorption spricht damit trotz passender Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren gegen die Verbindung als gesuchte Verunreinigung. Für die Dicarbonsäuren **257** und **265** wurden keine UV-Absorptionen in der Literatur gefunden, jedoch sollten diese nicht zu weit von denen von **258** abweichen und damit auch unpassend sein. Gegen die beiden Verbindungen spricht auch, dass sie möglicherweise einen zu hohen Sublimationspunkt besitzen, um gemeinsam mit Isophthalsäure (**13**) zu sublimieren.

In der Literatur existieren nicht zu allen Verbindungen oder deren Estern UV-, Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzspektren. Für **300** existiert laut der Reaxys-Datenbank eine Literaturquelle mit Fluoreszenzspektrum, welche es jedoch nicht online verfügbar war.^[314] Für **272**, **281**, **283** und **267** fanden sich in der Literatur praktisch ausschließlich entsprechende phenolische Derivate (oder Phenolether), welche als fluoreszierend beschrieben wurden. Hier war daher kein sinnvoller Abgleich mit der Literatur möglich. Gegen **281** und **283** spricht, dass ein **281** UV-Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{abs}} = 272$ nm besitzt, welches nicht zur gesuchten Phosphoreszenz-Anregungswellenlänge passt.^[315] Für **283** existiert kein UV-Absorptionsspektrum in der Literatur, jedoch wäre für die Verbindung eine leicht hypsochrome Verschiebung des Maximums im Vergleich zu **281** zu erwarten, wodurch sie noch unpassender wäre.^[316] Für das Phenylglyoxalsäure-Derivat **260** wurde in der Literatur nur $\lambda_{\text{abs}} = 213, 277$ nm angegeben.^[315] Phenylglyoxalsäure, als verwandtes Derivat, emittiert Phosphoreszenz, die fast genau der gesuchten Phosphoreszenz entspricht ($\lambda_{\text{Phos}} = 465, 502, 540$ nm; $E_{T_1} = 2.69$ eV^[317] bzw. 2.71

eV^[318]). Sie zeigt ebenfalls schwache Fluoreszenz bei $\lambda_{FL} = 402 \text{ nm}$.^[319] Phenylglyoxalsäure besitzt bei pH 1 ein UV-Absorptionsmaximum bei $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ mit einer Schulter bei $\lambda_{abs} = 345 \text{ nm}$; für $\lambda_{abs} = 310 \text{ nm}$ wurde eine starke pH-Abhängigkeit gefunden.^[317] Da (genaue) Fluoreszenz- und UV-Spektren für **260** fehlen, kann keine abschließende Einschätzung für die Verbindung vorgenommen werden. Unter angenommener Ähnlichkeit zu Phenylglyoxalsäure stellt sie jedoch einen sehr vielversprechenden Kandidaten dar.

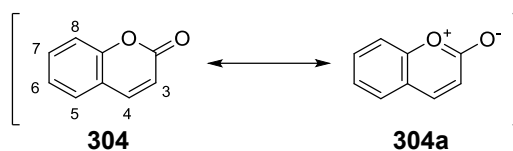
Für die Stoffklasse der Cumarine existiert eine Vielzahl fluoreszierender Verbindungen. Unter anderem werden Cumarine als Fluoreszenzfarbstoffe in der Biochemie eingesetzt.^[320] Eine interessante photochemische Eigenschaft von ihnen ist die Bildung von Exciplexen, zudem können Cumarine durch Anregung mit UV-Licht an der Doppelbindung dimerisieren.^[321] Der Vergleich mit Literaturverbindungen deutet darauf hin, dass es sich bei der hier gesuchten Verunreinigung um ein Cumarinderivat handeln könnte (Tabelle 17):

Tabelle 17. Vergleich ausgewählter photochemischer Eigenschaften von Cumarinen, verunreinigten DBIs und Isophthalsäure (**13**). Messungen in Lösungsmitteln bei 77 K.

Verbindung	λ_{abs} [nm]	λ_{FL} [nm]	λ_{phos} [nm]	Lösungsmittel oder <i>host</i>
Verunreinigung	309	342 (354, 372)	467 (496, 524)	Bis-CH ₂ CCl ₃ DBI (148)
Verunreinigung	315/325	339 (363)	471 (506, 528, 569)	Bis-CH ₂ CF ₃ DBI (145)
Isophthalsäure (13) ^[60]	309	359 (376)	468 (494, 532)	-
Cumarin (304) ^[322]	313	380	459 [448] ^a	Ether
Cumarin (304) ^[322]	313	390	460	EtOH
Cumarin (304) ^[322]	313	379	448	konz. H ₃ PO ₄
3-Me-Cumarin ^[322]	310	375	469 [455] ^a	EtOH
6-Me-Cumarin ^[322]	325	407	465 [457] ^a	EtOH
4-OH-Cumarin ^[322]	317	335	420	EtOH
7-OH-Cumarin ^[322]	333	375	469	EtOH
Cumarin-3-CO ₂ H ^[322]	335	405	470	EtOH

^aEigene Rechnung

Die gemessenen Anregungs- (bzw. Absorptions-) und Phosphoreszenz-Wellenlängen wiesen dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit der gesuchten Verunreinigung auf. Für die Fluoreszenz ergeben sich Ähnlichkeiten, aber keine genaue Übereinstimmung. Dies könnte vor allem daran liegen, dass die falschen Regioisomere mit den teils falschen Substituenten vorliegen. Ein Vergleich der errechneten und gemessenen T₁-Energien (Wellenlängen) zeigt, dass die quantenchemische Rechnung die Energie für mehrere Derivate zu hoch errechnet. Nur für Cumarin (**304**) in konz. H₃PO₄ stimmt der Wert exakt überein. Dies könnte für eine Überbewertung der mesomeren Grenzstruktur (welche in polaren Lösungsmitteln begünstigt wird) durch die Rechnung sprechen, und würde so eher für **284** und **300** als mögliche Kandidaten für die gesuchte Verunreinigung sprechen (Schema 52). Ein Punkt, welcher jedoch gegen die Cumarine insgesamt sprechen könnte, ist das Herstellungsverfahren von Isophthalsäure (**13**), auf welches im nächsten Absatz eingegangen wird.



Schema 52. Cumarin (**304**) mit polarer, mesomerer Grenzstruktur **304a** und Nummerierung der relevanten Kohlenstoffe im Molekül.

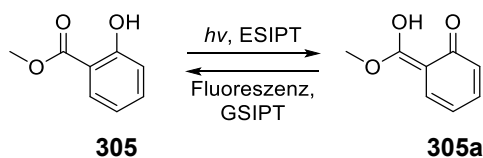
Für die Fluoren-Carbonsäure **276** finden sich in der Literatur Daten zur UV-Absorption des Ethylester-Derivates, welches als langwelligstes Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{abs}} = 307 \text{ nm}$ besitzt^[323] und damit in sehr gutem Einklang zum Anregungsmaximum $\lambda_{\text{ex}} = 309 \text{ nm}$ der Phosphoreszenz von Isophthalsäure (**13**)^[60] stehen würde. **276** könnte auch aufgrund der Herstellung von Isophthalsäure (**13**) einen geeigneten Kandidaten darstellen. Für die Herstellung der Verbindung mit geeigneter Reinheit für die Verwendung in der Polymerherstellung wird die bereits sehr reine, rohe Isophthalsäure (**13**) unter hohen Drücken und Temperaturen unter H_2 -Atmosphäre an Edelmetallkatalysatoren hydriert. Dies geschieht, um farbgebende Verunreinigungen, hauptsächlich jedoch *m*-Carboxybenzaldehyd (**254**), zu farblosen Verbindungen reduzieren.^[324] Unter Berücksichtigung dieses Prozesses wäre **276** ein sehr plausibles Endprodukt. Für die in dieser Arbeit verwendete Charge ist jedoch nicht bekannt, ob eine abschließende Hydrierung durchgeführt wurde. In der Literatur findet sich als am ehesten vergleichbares Molekül 2-Acetylfluoren, welches Phosphoreszenz bei 465 nm (2.67 eV) und 502 nm zeigt, und damit fast exakt mit der gesuchten Verunreinigung übereinstimmt.^[325] Die T_1 -Energie dieser Verbindung wurde ebenfalls quantenchemisch bestimmt, und stimmt mit 2.69 eV fast genau mit dem experimentellen Wert überein. Dass für die T_1 -Energie der Carbonsäure **276** ein Wert von 2.81 eV berechnet wurde, spricht somit jedoch eher gegen die Verbindung als mögliche Verunreinigung, da die Abweichung zu groß von der zu erwartenden Genauigkeit ist. Ein vollständiges Ausschlusskriterium stellt sie jedoch nicht dar.

Für die Dihydrophenanthrensäure **289** spricht, dass die Verbindung, wie auch **276**, auch unter Einbezug der Hydrierung, ein plausibles Nebenprodukt darstellt. Für sie oder ihre Carboxy-Regioisomere fanden sich keine UV-Absorptionsspektren in der Literatur zum Vergleich. Für die Phenanthren-Carbonsäuren **290** und **292** sprechen die genauen Übereinstimmungen der errechneten T_1 -Energien. Unsubstituiertes Phenanthren (**213**), als naheliegende, literaturbekannte Vergleichssubstanz, besitzt darüber hinaus gute Übereinstimmungen von Phosphoreszenz-Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 299 \text{ nm}$), Fluoreszenz-Emission ($\lambda_{\text{FL}} = 347 \text{ nm}$) und Phosphoreszenz-Emission (beginnt bei $\lambda_{\text{Phos}} = 463 \text{ nm}$).^[326] Für die beide Säuren **290** und **292** stimmen die UV-Absorptionsspektren jedoch nicht mit den Phosphoreszenz-Anregungsspektren der gesuchten Verunreinigung überein.^[327,328] Für **290** existieren ebenfalls UV-Absorptionsspektren des Methyl- und Ethylesters, welche beide ein zu langwelliges, breites Absorptionsmaximum bei ca. 350 – 360 nm besitzen, die wiederum nicht zu den Phosphoreszenz-Anregungsspektren der verunreinigten Ester passen würden.^[329,330] Interessanterweise zeigte sich während der Literatur-Recherche, wie anfangs erwähnt, dass Phenanthren-3-Carbonsäure (**303**) eine sehr gute Übereinstimmung mit der gesuchten Verunreinigung besitzt, sowohl in den UV-Absorptionsspektren der freien Säure ($\lambda_{\text{abs}} \approx 308 \text{ nm}$) und des Methylesters ($\lambda_{\text{abs}} = 315 \text{ nm}$) als auch mit der errechneten und gesuchten

T_1 -Energie.^[327,331] Das größte Gegenargument gegen **303** ist allerdings, dass eine Bildung der Verbindung unter den gegebenen Bedingungen als äußerst unwahrscheinlich angesehen werden kann.

3.4.2.3 Theroetische Überlegungen zur Verunreinigung III – Ein Salicylsäurederivat mit ESIPT-Phosphoreszenz als Verunreinigung?

Phenolderivate spielten in den vorherigen Betrachtungen keine große Rolle, da die möglichen Produkte zu hohe errechnete T_1 -Energien aufweisen. Die Rechnungen könnten jedoch trügerisch sein, wie das einfache Beispiel Salicylsäuremethylester (**305**) zeigt (Schema 53). Nach Anregung mit UV-Licht führt die Verbindung einen ESIPT (*excited-state intramolecular proton transfer*) durch und bildet so die angeregte Keto-Form **305a**. Aus dieser findet eine Fluoreszenz in den Grundzustand von **305a** statt, gefolgt von einem GSIPT (*ground-state intramolecular proton transfer*) zurück zu **305**. In der Keto-Form **305a** sind die Energie von S_1 und T_1 -Zustand im Vergleich zu **305** herabgesetzt, tatsächlich besitzt **305a** eine T_1 -Energie von 2.63 eV, was äußerst gut mit der gesuchten Verunreinigung übereinstimmt. Hinzu kommt, dass für die Absorption als Maximum $\lambda_{\text{abs}} = 311$ nm angegeben wurde und für die Fluoreszenz $\lambda_{\text{FL}} = 360$ nm (aus **305**), 450 nm (aus **305a**).^[332]



Schema 53. ESIPT-Vorgang am Beispiel von Salicylsäuremethylester (**305**). Nach Anregung erfolgt durch ESIPT ein Wechsel zu **305a**.

Verglichen mit Bis(2,2,2-trichlorethyl)isophthalat (**148**) mit unbekannter, RTP-aktiver Verunreinigung, ergibt sich eine praktisch identische Übereinstimmung der Daten. Der einzige große Unterschied hierbei ist die Fluoreszenz bei $\lambda_{\text{FL}} = 450$ nm, die für **305** sehr intensiv ist. In **148** ist sie sehr schwach und könnte deswegen als Verunreinigung abgetan werden, jedoch könnte sie auch durch ESIPT bedingt sein. Die geringe Intensität könnte so erklärt werden, dass nach erfolgtem ESIPT keine Fluoreszenz erfolgt, sondern direkt eine Interaktion mit dem *host*, die im ISC resultiert. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung drängt sich daher der Verdacht auf, dass ein einfaches Salicylsäurederivat die gesuchte Verunreinigung sein könnte. Durch die zwingende *ortho*-Stellung von Carboxy- und Hydroxyfunktion im Aromaten für die Ermöglichung des ESIPT, lässt sich die Bandbreite der möglichen Kandidaten sehr leicht eingrenzen. Zwar sollten Phenolderivate in der Oxidationsreaktion leicht bromiert werden und so zu Verbindungen mit stark erhöhtem ISC reagieren, die Bromatome sollten jedoch bei der anschließenden, katalytischen Hydrierung zur Aufreinigung wieder entfernt werden. Als wahrscheinlichste Verunreinigungen würden sich drei Verbindungen ergeben, die alle literaturbekannt sind (Abbildung 86).

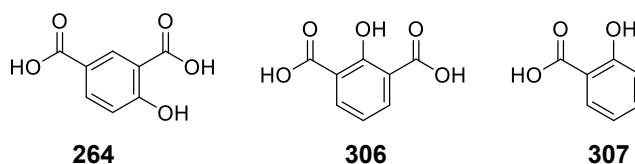


Abbildung 86. Salicylsäure (**307**) und Derivate als mögliche Nebenprodukte.

264 zeigt im Feststoff als langwelligstes Absorptionsmaximum ein Maximum bei $\lambda_{\text{abs}} = 302$ nm sowie eine Fluoreszenz bei $\lambda_{\text{FL}} \approx 440$ nm. In Lösung (Methanol) zeigt die Verbindung $\lambda_{\text{FL}} = 420$ nm mit einer Schulter bei ca. 370 nm.^[333]

306 zeigt sehr ähnlich eine Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 305$ nm (H_2O , pH 8.5) und Fluoreszenz bei $\lambda_{\text{FL}} = 410$ nm (H_2O , pH 5)^[334] bzw. eine Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 319$ nm (EtOH).^[335]

Für Salicylsäure (**307**) werden $\lambda_{\text{abs}} = 305$ nm (Acetonitril)^[336] und $\lambda_{\text{ex}} = 297$ nm mit $\lambda_{\text{FL}} = 404$ nm (beide EtOH) angegeben.^[337] Für die Phosphoreszenz existiert ein Spektrum, welches allerdings vom Natrium-Salz der Verbindung aufgenommen wurde. Dieses zeigt zwei Maxima bei $\lambda_{\text{Phos}} = 450$ nm und ≈ 490 nm.

Die Fluoreszenz der Verbindungen spricht damit eher gegen sie als gesuchte Verunreinigung. Dennoch stellen sie interessante Verbindungen dar. Eine Berechnung der MO-Energien und T_1 -Zustände gelang nicht, da keine Geometrie-Optimierung für den S_0 der Keto-Formen gelang.

3.4.3 Kapitel-Zusammenfassung und Fazit

In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften einer in Isophthalsäure (**13**) vorhandenen, RTP-aktiven Spurenverunreinigung erörtert und darauf basierend verschiedene, mögliche Strukturen dieser Verunreinigung mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht. Drei Verbindungen erscheinen als Kandidaten für die gesuchte Verunreinigung am plausibelsten (Abbildung 87). Dies resultiert aus Übereinstimmungen von Plausibilität der Bildung des Nebenproduktes, erwarteter Ähnlichkeit des Siede- bzw. Sublimationspunktes, der errechneten T_1 -Energie und der Phosphoreszenz- und UV-Spektren ähnlicher Derivate.

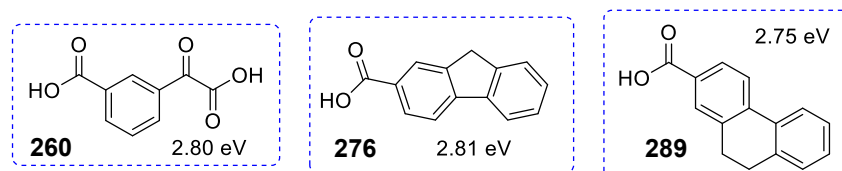


Abbildung 87. Die drei wahrscheinlichsten, durch theoretische Untersuchungen gefundenen Kandidaten für die gesuchte Verunreinigung in Isophthalsäure (**13**). Mit errechneten T_1 -Energien.

Die phenolischen Säuren **264**, **306** und **307** können nur schwer eingeschätzt werden und zeigen abweichende Fluoreszenzspektren. Das Cumarinderivat **284** und die Phenanthren-carbonsäure **303** sind aufgrund der Herstellung von Isophthalsäure (**13**), welche sehr wahrscheinlich eine abschließende Hydrierung beinhaltet hatte, eher unwahrscheinlich als zu erwartende Verunreinigungen. **303** ergab sich zudem als Zufallsfund während der Literaturrecherche, eine plausible Bildung als Nebenprodukt konnte nicht formuliert werden.

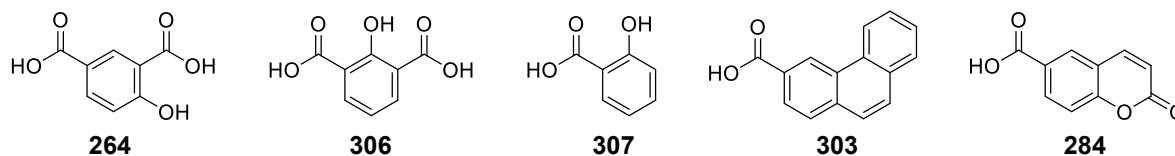


Abbildung 88. Weitere, diskutierte Kandidaten für die gesuchte Verunreinigung.

Insgesamt existiert bei keiner der Verbindungen eine vollständige Übereinstimmung aller Kriterien mit den gesuchten Eigenschaften. Dadurch, dass diese „Kandidatenliste“ einem strengen Rahmen an Auswahlregeln und Abwägungen unterlegen ist, kann sie keinen Anspruch auf Vollständigkeit der erfassten Moleküle haben. Es ist daher möglich, dass die gesuchte Verunreinigung nicht in der Liste enthalten ist. Trotzdem gibt sie einen guten Überblick über Verbindungen mit ähnlichen T_1 -Energien, aus welcher möglicherweise neue, bisher unbekannte *guests* für *host-guest* RTP-Systeme abgeleitet werden können. Zum Abschluss lässt sich sagen, dass für eine zweifelsfreie Identifikation der gesuchten Verbindung eine präparative säulenchromatographische Aufreinigung von **13** stattfinden muss. Per *reverse-phase* HPLC mit ausgestattetem Fluoreszenzdetektor könnte eine Methode zur Trennung der Verunreinigung von **13** gefunden werden, um dann über eine (oder mehrere) präparative Trennung(en) genügend Material für eine vollständige Charakterisierung und Identifizierung der Verbindung zu erhalten. Dieses Vorhaben ließ sich unter den Bedingungen der Doktorarbeit aufgrund der benötigten Geräte und zu erwartenden Mengen an Material jedoch bei weitem nicht realisieren.

3.5 Synthese eines Hydrogelators als *host* für die RTP – Phosphoreszenz im *host-guest* Hydrogel?

3.5.1 Diskussion der gesammelten Erkenntnisse: Überarbeitetes Konzept für einen phosphoreszierenden Hydrogelator

Für die Synthese eines phosphoreszierenden Hydrogelators konnten aus den vorausgegangenen Kapiteln wichtige Erkenntnisse gewonnen werden.

Aus Kapitel 3.1 wurde die Erkenntnis gewonnen, gemeinsam mit anderen (unveröffentlichten) Ergebnissen des Arbeitskreises, dass ein mit hydrophober Seitenkette funktionalisiertes DKP auch mindestens eine hydrophile Seitenkette besitzen muss, um eine ausreichende Löslichkeit und Hydrogelierbarkeit zu gewährleisten.

In Kapitel 3.2 wurde erkannt, dass Meglumin (**141**)-Salze von Asparaginsäure-abgeleiteten DKPs zur Hydrogelierbarkeit ansonsten extrem unlöslicher, aromatischer Systeme führen können. Darüber hinaus wurde die *host-guest*-Problematik der Phosphoreszenz vieler Verbindungen erstmals für das Thema relevant. Der in der Literatur beschriebene Syntheseweg von unnatürlichen, geschützten, aromatischen Aminosäuren über das Iodalaninderivat **114** (Schema 54),^[185] erwies sich als praktikabel.

Schließlich konnte in Kapitel 3.3 die Wichtigkeit der *host-guest* Phosphoreszenz weiter verstanden werden. Dibenzyl Isophthalate (DBIs) wurden als potente *hosts* für *host-guest* RTP-Systeme erkannt und deren Möglichkeiten und Limitierungen in diesen Systemen systematisch untersucht. Darüber hinaus konnten viele *guests* für *host-guest*-RTP Systeme mit den DBIs als *hosts* gefunden werden.

Alle gesammelten Erkenntnisse zusammen führen zu einem neuen Konzept für einen rein organischen, phosphoreszierenden Hydrogelator (Abbildung 89). Dieser Gelator fungiert dabei nur als *host* in einem *host-guest*-System mit einem RTP-aktiven *guest*. Die Struktur **308** bietet den Vorteil, dass sie sich aus dem 4-Br DBI (**158**) synthetisieren lässt und das verbleibende Bromatom zugleich ein effizientes ISC für die RTP ermöglicht.

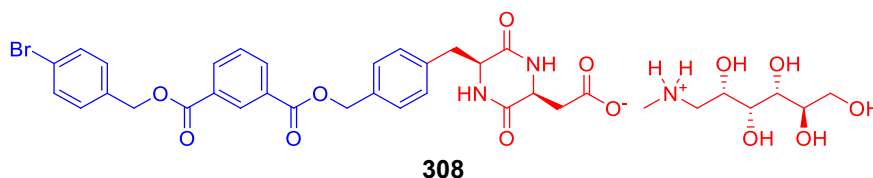
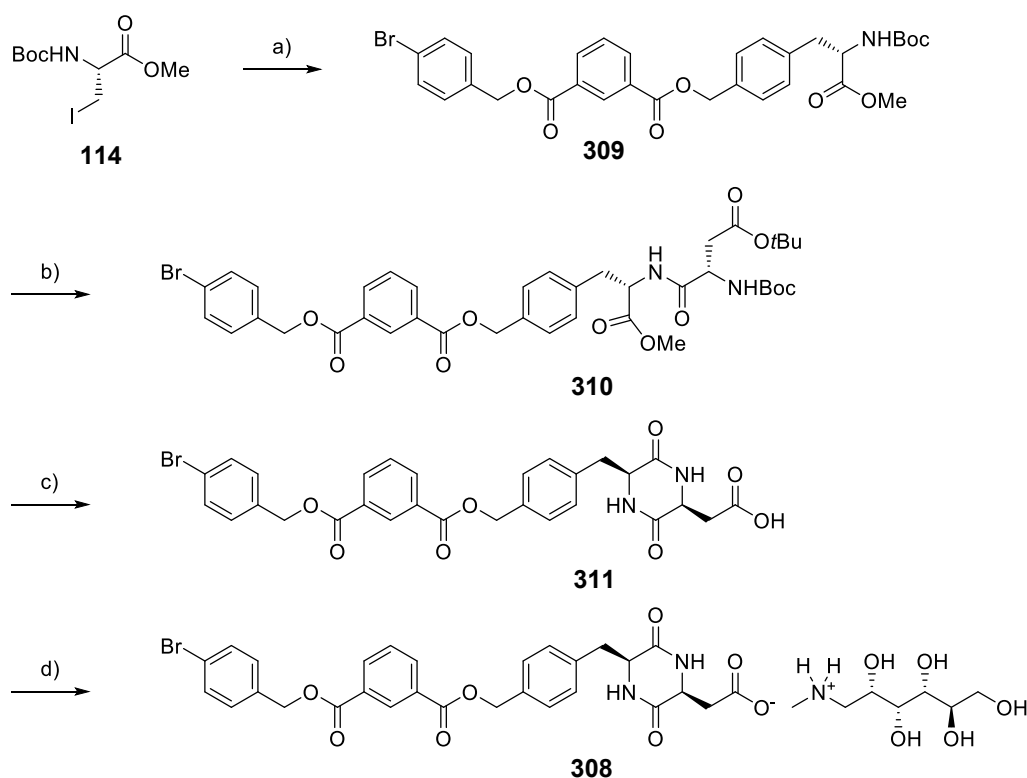


Abbildung 89. Finales Konzept dieser Arbeit für einen Hydrogelator, welcher als *host* für *host-guest* RTP-Systeme fungiert. Abgeleitet aus einem bromierten Dibenzyl Isophthalat (blau) und einem Asp-Meglumin DKP (rot).

3.5.2 Synthese des DBI-basierten Hydrogelators

Die Synthese des Gelators gelang in vier Stufen, ausgehend vom 4-Br DBI (**158**) und dem geschützten Iodalaninderivat **114** (Schema 54).



Schema 54. Synthese des DBI-DKP-basierten Gelators **308**.
 Reagenzien und Bedingungen: (a) **158** (1.3 Äq.), Pd(OAc)₂ (5 mol%), SPhos (10 mol%), DMF:1,4-Dioxan, 50 °C, 14 h, 29 %. (b) 1) TFA (15 Äq.), DCM, RT, 3 h; 2) Boc-Asp(OtBu)-OH (1.05 Äq.), NEt₃ (3.0 Äq.), HBTU (1.05 Äq.), DCM:DMF, 0 °C - RT, 36 h, 93 %. (c) 1) TFA (25 Äq.), DCM, 0 °C - RT, 2 h; 2) DIPEA (3.0 Äq.), AcOH (8.0 Äq.), 1,4-Dioxan:CHCl₃, 90 °C, 2 h; 3) DCM:TFA, 0 °C - RT, 18 h, 58 %. (d) Meglumin (**141**) (1.1 Äq.), MeOH, RT, 15 min, 66 %.

Zuerst wurden mittels der NEGISHI-Kupplung das 4-Br DBI (**158**) und das Iodalaninderivat **114** mit mäßiger Ausbeute von 29 % zur geschützten Aminosäure **309** umgesetzt.

Die Peptidkupplung nach Entschützung des Amins von **309** im zweiten Schritt gelang mit ausgezeichneter Ausbeute von 93 %. Als zweites Aminosäurederivat wurde in der Kupplung ein Boc-geschütztes Asparaginsäurederivat mit *tert*-Butylester in der Seitenkette eingesetzt. Der *tert*-Butylester wurde statt eines Benzylesters als Schutzgruppe gewählt, da ein Benzylester zum Ende der Synthese nicht selektiv zu entschützen gewesen wäre. Der *tert*-Butylester bot zudem den Vorteil, unter gleichen Bedingungen wie die Boc-Schutzgruppe gespalten werden zu können.

Die anschließende Zyklisierung zum DKP gelang mit 58 % Ausbeute. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute kam durch eine im ersten Schritt unzureichende Entschützung des *tert*-Butylesters von **310** zustande, wodurch ein Gemisch von **311** und dessen *tert*-Butylester-Derivat erhalten wurde. Erst nach einer erneuten, TFA-vermittelten Entschützung konnte das reine Produkt erhalten werden. Die Verwendung des Lösungsmittelgemisches aus 1,4-Dioxan und Chloroform förderte zudem die Löslichkeit des Produktes und verringerte so zusätzlich die Ausbeute (da dieses während der Reaktion ausfiel); es musste auf die sonst üblichen, alkoholischen Lösungsmittel (wie

1-Butanol oder *iso*-Butanol) verzichtet werden, um mögliche Umesterungen zu verhindern. Die im letzten Schritt durchgeführte Säure-Base Reaktion mit Meglumin (**141**) zum Endprodukt **308** verlief schließlich nach kurzer Reaktionszeit von 15 min mit 66 % Ausbeute.

Bei der Herstellung von Lösungen von **308** für NMR-Experimente wurde anschließend festgestellt, dass **308** in einer Mischung aus D₂O und CD₃CN (2:1) stabil war, während es aus einer Mischung aus D₂O und THF-*d*₈ (ebenfalls 2:1) langsam ausfiel, möglicherweise als freie Säure **311**. Eine DFT-Rechnung zu **311** zeigte hierzu, dass die Verbindung in der (errechneten) energetisch günstigsten Konformation eine intramolekulare H-Brücke zwischen einem der Isophthaloyl-Carbonyle und der freien Säure ausbildet (Abbildung 90). Durch diese intramolekulare H-Brücke könnte das Ausfallen von **308** bzw. **311** aus bestimmten Lösemitteln gefördert werden.

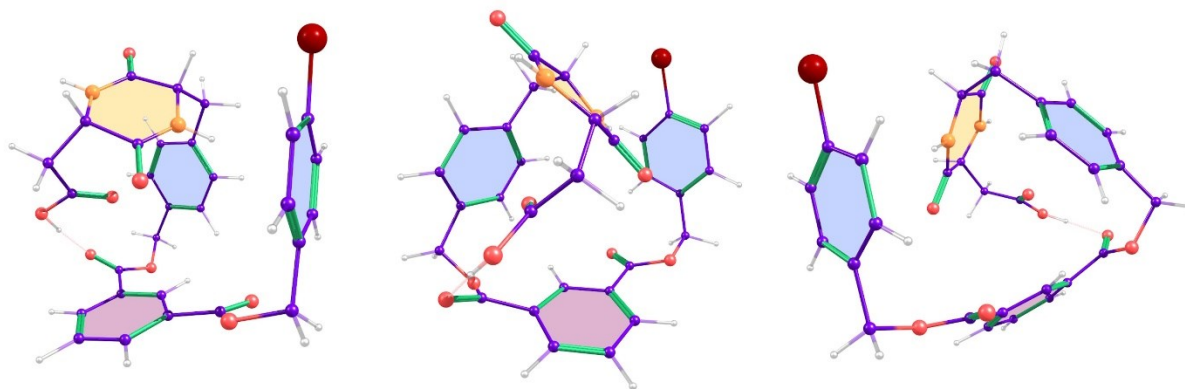


Abbildung 90. Auf dem TPSSh-TZVP-Level der Theorie errechnete Molekülstruktur von **311** in mehreren Ansichten. Der Isophthalat-Phenylring ist jeweils unten im Bild. Die Größen der Atomradien wurden zur besseren Übersicht angepasst und Ringe eingefärbt. Die Darstellungen wurden mittels Chemcraft 1.8 angefertigt.⁸

3.5.3 Hydrogelierung und Phosphoreszenz des Gelators im *host-guest* System

Anschließend wurden erste, grundlegende Tests zur Hydrogelierung von **308** durchgeführt. Diese orientierten sich an den in Kapitel 3.2.4 durchgeführten Gelierungsexperimenten. Als *guest* wurde aufgrund der guten RTP-Eigenschaften in den DBI-basierten *host-guest* RTP Systemen Coronen-*d*₁₂ (**32**) eingesetzt. Um eine gleichmäßige Durchmischung von *host* und *guest* zu garantieren, wurde der *guest* zuvor in DCM gelöst, der fein gemörserte *host* in dieser Lösung suspendiert und das Lösungsmittel anschließend wieder entfernt. Mit einem CH₃CN:H₂O (2:1)-Gemisch und der Zugabe von Meglumin (**141**) war es, anders als beim DPhCzT (**38**)-basierten Hydrogelator **142**, nicht möglich, Hydrogele zu generieren. Der Gelator erwies sich bei einer Konzentration von 5 wt% als unlöslich, auch unter Hitze. Im Gegensatz dazu gelang es mit **308** (5 wt%) durch Erhitzen auf 80 °C für 5 min, einen wässrigen Sol zu erzeugen, welcher bei RT mit einem Überschuss an Glucono- δ -lacton (**138**) schließlich Hydrogele formte. Unter UV-Licht zeigte sich, wenn auch nur sehr kurz und schwach, eine sichtbare RTP des Hydrogels (Abbildung 91).⁹ Die Gele wurden unter Luftatmosphäre hergestellt.

⁸ <https://www.chemcraftprog.com/>, abgerufen am 14.01.24.

⁹ Weitere Bilder eines identisch-hergestellten Gels finden sich in der Zusammenfassung in Kapitel 4.

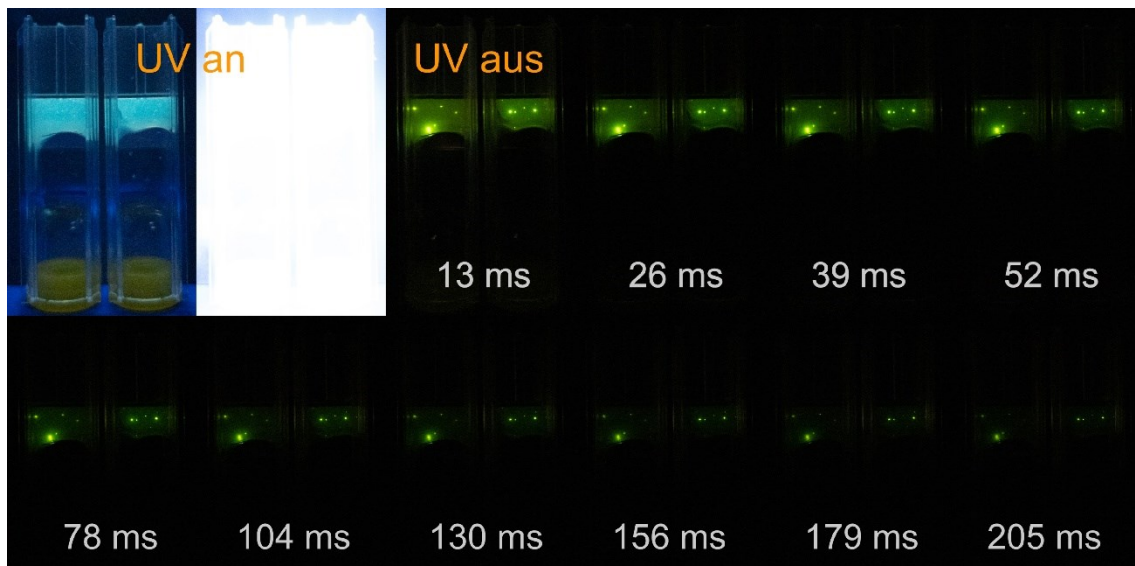


Abbildung 91. Aus **308** (5 wt% in H₂O) und Coronen-*d*₁₂ (**32**, 0.1 wt% bezogen auf **308**) gebildete Hydrogele nach Zugabe von GdL (**138**, 5 wt%) und 7 d Ruhen bei RT. (Oben links) Gele unter UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) mit angepasster und nicht-angepasster Belichtung, (Rest) Phosphoreszenz des Gels nach Ausschalten der Belichtung.

Problematisch war, dass auch die GdL-Gele teilweise Feststoffe enthielten, bzw. während der Gelierung formten, und diese eine deutlich intensivere und längere Phosphoreszenz als die eigentlichen Gele zeigten. Dies trat auch bei wiederholten Gelierungsversuchen auf. Durch die starke RTP der Feststoffe kann eine diffuse Streuung im Gel den pseudo-Effekt einer Gel-Phosphoreszenz erzeugen, so dass letztlich unklar ist, ob das Gel selbst RTP zeigt. Andererseits entspricht eine deutlich schwächere und kürzere RTP im Gel im Vergleich zum Feststoff den Erwartungen, da *host* und *guest* hier deutlich schlechter vom Luftsauerstoff der Umgebung abgeschirmt sind. Zudem sollten im Gel thermische Desaktivierungen angeregter Zustände durch eine energetisch ungünstigere Konformation der Arylreste eine größere Rolle spielen und die RTP-Lebensdauer so zusätzlich verringern, ähnlich wie beim frischen GdL-Gel von **142**. Es zeigte sich, dass die RTP-Lebensdauer des untersuchten Gels im Vergleich zu den anderen DBI-*hosts* sehr kurz war ($\tau_{\text{Phos, avg}} = 79.7 \text{ ms}$). Sie ließ sich mathematisch zu ähnlichen Teilen mit einer sehr kurzlebigen Komponente ($\tau_{\text{Phos}} = 6.0 \text{ ms}$) und einer etwas langlebigeren Komponente beschreiben ($\tau_{\text{Phos}} = 132 \text{ ms}$) (Abbildung 92).

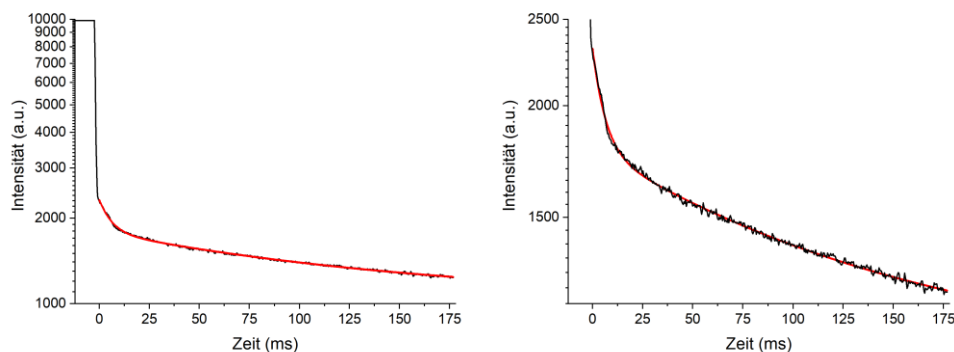


Abbildung 92. RTP-Lebensdauerkurven (schwarz) mit exponentieller Anpassungskurve (rot) eines aus **308** dargestellten Hydrogels. (Links) Messung inkl. Zeit vor Chopper-Schluss mit Fluoreszenz-Anteilen. (Rechts) Ausschnitt davon, nur Phosphoreszenz. $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$. τ_{Phos} wurde bestimmt als: $\tau_1 = 6.01 \pm 0.15 \text{ ms}$ (42 %); $\tau_2 = 132 \pm 4 \text{ ms}$ (59 %); $\tau_{\text{avg}} = 79.7 \pm 2.4 \text{ ms}$. $t = 0$ wurde zur besseren Übersicht auf den Beginn des exponentiellen Fits gesetzt. Vermessen wurde das rechte Gel aus Abbildung 91.

Eine genaue Wahl des Beginns des Zeitraumes für den exponentiellen Fit der Werte war dabei schwierig, da die Lebensdauer der kurzzeitigen Komponente sich in Teilen mit der Verschlussdauer des Choppers des Spektrometers überschneidet. Die langlebige Komponente konnte anhand der Fotos dem Feststoff zugeordnet werden. Die kurzlebige Komponente, welche möglicherweise zu kurzlebig für die Kamera war, ist entweder nur im Gel vorhanden, oder jeweils im Feststoff und im Gel, was aus den Bildern nur schwer abgeschätzt werden kann. Die Lumineszenz-Spektren zeigten das erwartete Phosphoreszenz-Spektrum von Coronen- d_{12} (**32**) (Abbildung 93). Das RTP-Anregungsspektrum wies keine Besonderheiten auf. Das breite *steady-state*-Lumineszenzspektrum war am ehesten mit den *host-guest* Systemen aus Coronen (**31**) und den *hosts* 4-H DBI (**147**, Abbildung 112) und 4-Bpin DBI (**175**, Abbildung 122) vergleichbar. Das RTP-Spektrum wies als Besonderheit ein Maximum bei $\lambda_{\text{Phos}} = 546$ nm. Dieses wurde bereits bei anderen *host-guest* Systemen mit Coronen- d_{12} (**32**) als *guest* gefunden, allerdings mit geringerer Intensität. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine unbekannt Verunreinigung von Coronen- d_{12} (**32**), welche sich im Hydrogel (bzw. im Gelator) gegenüber der Hauptverbindung anreichert, was durch die geringe Wasserlöslichkeit von Coronen- d_{12} (**32**) begünstigt sein könnte.

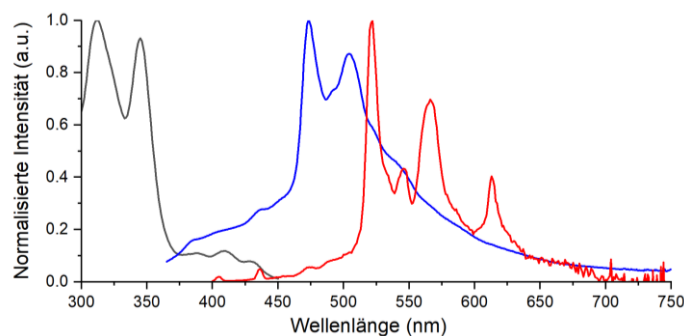


Abbildung 93. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{em}} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot) des Hydrogels von **308** (5 wt%) mit Coronen- d_{12} (**32**) (0.005 wt%). $\lambda_{\text{ex}} = 345$ nm. Das Phosphoreszenz-Spektrum wurde mit einem Zeitversatz von 13 ms gegenüber der Fluoreszenz aufgenommen. Quantenausbeuten wurden nicht bestimmt.

Die insgesamt sehr geringe Intensität und Lebensdauer der RTP im *host-guest* System kann auch durch eine unzureichende Ausbildung der *host-guest* Komplexe erklärt werden. Möglicherweise reicht ein Adsorbieren des *guests* an den *host* nicht aus, um nach Erhitzen und Gelierung effektiv *host-guest* Systeme im Gel zu erzeugen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass der *host* durch das DKP generell ungeeignet sein könnte, um effektive *host-guest* Systeme mit Coronen- d_{12} (**32**) zu erzeugen. Darüber hinaus könnte **32** durch die lange Lebenszeit des T_1 -Zustandes auch übermäßig anfällig gegenüber der Desaktivierung durch Luftsauerstoff sein, so dass mit einem *guest* mit generell kurzen Lebenszeiten eine effektivere RTP im Gel erzielt werden könnte.^[59] Für weiterführende Experimente verblieb jedoch keine weitere Zeit.

3.5.4 Kapitel-Zusammenfassung und Fazit

In diesem Kapitel wurde der Gelator **308** als Folgerung aller zuvor bearbeiteten Projekte konzipiert, synthetisiert und mit dieser Verbindung Hydrogele erzeugt. Die Synthese der Verbindung gelang, ausgehend vom Iodalaninderivat **114** und dem 4-Br DBI (**158**), mit einer Gesamtausbeute von 10.3 % über vier Stufen (bzw. 5.6 % Ausbeute über sieben Stufen, ausgehend von L-Serin (**120**)).

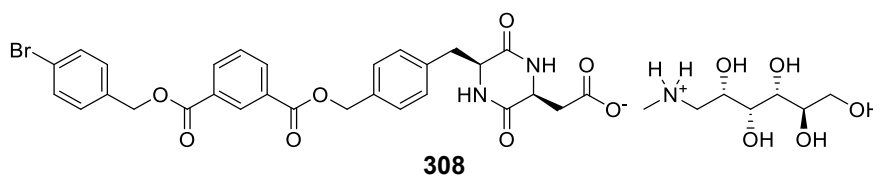


Abbildung 94. Struktur des Hydrogelators **308**.

Mit **308** gelang es, mittels Glucono- δ -lacton (**138**), Hydrogele zu erzeugen. Im Hydrogel wurde mit **308** als *host* und Coronen- d_{12} (**32**) als *guest* schwache Phosphoreszenz gefunden, welche jedoch zu großen Teilen auf Feststoffe im Gel zurückzuführen war. Es blieb unklar, inwiefern das Hydrogel selbst Phosphoreszenz zeigte und wie viel auf diffuse Streuung der Phosphoreszenz der Feststoffe zurückzuführen war. **308** zeigte, vor allem in Kombination mit organischen Lösungsmitteln, die Tendenz zur Präzipitation aus Lösungen über mehrere Minuten bis Stunden. Der Grund hierfür könnte in der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung bestehen, was quantenchemische Rechnungen nahelegten.

Insgesamt zeigte sich, dass der Gelator durch die Tendenz zur Präzipitation aus Lösungen und während der Gelierung kein gutes Modell für einen Gelator mit *host-guest* Phosphoreszenz im Hydrogel darstellte. Dennoch hat diese Verbindung Potenzial, da sie grundlegend Hydrogele erzeugt und trotz des substituierten DKPs zur *host-guest* Phosphoreszenz mit Coronen- d_{12} (**32**) fähig ist. Weitere, ausführliche Experimente, für die an dieser Stelle die Zeit fehlte, sind jedoch nötig, um die Phosphoreszenz im Hydrogel besser zu erforschen. Hierzu zählen vor allem das Finden anderer Gelierungsbedingungen ohne Präzipitation und die Verwendung von wasserlöslichen *guests*.

4 Zusammenfassung/ summary und Ausblick

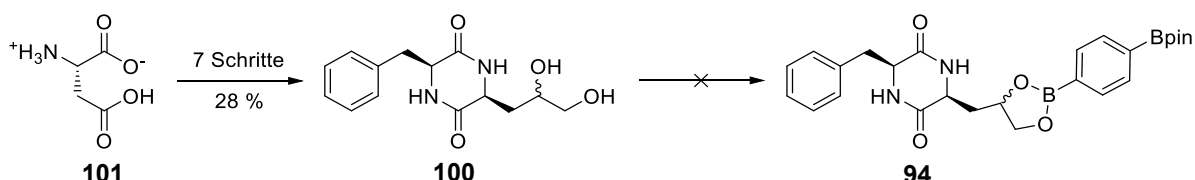
4.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich mit dem Versuch, einen nicht-polymeren Hydrogelator auf 2,5-Diketopiperazin (DKP)-Basis mit Raumtemperatur-Phosphoreszenz (RTP) Eigenschaften zu synthetisieren. Um diese Fragestellung zu bearbeiten, wurde die Thematik in mehrere Teilfragen aufgespalten, deren Beantwortung in der Synthese eines Diketopiperazin-basierten *hosts* mündete, der zur Hydrogelierung fähig war und im *host-guest* System RTP zeigte.

Synthese von lumineszierenden Hydrogelatoren mit hoch-hydrophoben Resten auf Basis von 2,5-Diketopiperazinen

Die ersten zwei zu beantwortenden Fragestellungen waren: Welcher Phosphoreszenz-Luminophor ist der richtige? Und: Wie muss ein DKP mit hoch-hydrophoben Luminophor strukturell konzipiert sein, um noch eine Hydrogelierung erzielen zu können?

Als Einstieg wurde die Synthese des Boronat-DKPs **94** durchgeführt, die bereits in der vorangegangenen Masterarbeit begonnen wurde (Schema 55). Das Boronat sollte in der Zielverbindung als Phosphoreszenz-Luminophor fungieren. Die Ausbeute des Intermediates **100**, konnte von zuvor 9.7 % über fünf Schritte mit einer neu entwickelten Synthese auf 28 % in sieben Schritten fast verdreifacht werden (ausgehend von L-Asparaginsäure (**101**)). Die Synthese der Zielverbindung gelang nicht. Aus eigenen Experimenten und vergleichbaren Verbindungen des Arbeitskreises, die zur selben Zeit synthetisiert wurden, ging hervor, dass große Löslichkeitsprobleme der Zielverbindung und eine Instabilität des Boronates gegenüber Wasser zu erwarten waren. Daher wurde das Projekt zugunsten eines neuen Ansatzes abgebrochen.



Schema 55. Ursprüngliche, erste Zielverbindung **100** und Schlüsselintermediat **105**.

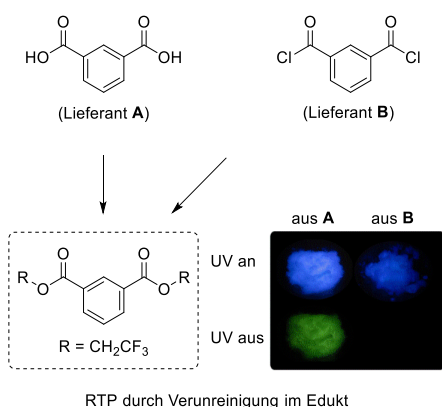
Der neue Ansatz sollte die bestehenden Schwächen im Konzept des Gelators beseitigen. Es wurden schließlich die **DPhCzT**-basierten Gelatoren **137** und **142** mit hydrophiler, ionischer Seitenkette synthetisiert (Abbildung 95, nächste Seite). Mit **137** konnten Organogele aus Lösungen der Verbindung in HFIP+TFA durch Zugabe von Co-Solvenzien erzeugt werden. Dagegen lieferte **142** klare Hydrogele durch Zugabe von Glucono- δ -lacton, bis zu einer Konzentration von nur 0.3 wt% des Gelators. Die Gelierung von **142** konnte ebenfalls durch Zugabe verschiedener Salze getriggert werden. Thermisch reversible Gele von **142** waren durch Zugabe organischer Co-Solvenzien zugänglich. Beide Gelatoren zeigten eine aggregationsinduzierte Blauverschiebung der Fluoreszenz (AIBSE) durch den Wechsel zwischen gelösten und aggregierten Molekülen, was insbesondere für die Untersuchung verschiedener Gelierungen von **142** ausgenutzt wurde.



Abbildung 95. Links: Struktur der **DPhCzT** (blau)-abgeleiteten Gelatoren auf DKP-Basis. Rechts (von oben nach unten): AIBSE-Verhalten von **137** in DMSO/H₂O-Gemischen unter UV-Licht ($c = 100 \mu\text{M}$); Hydrogele von **142** nach Zugabe verschiedener Salze zu dessen Sol; Gelierung von **142** nach Erhitzen in einem H₂O/MeCN-Gemisch unter UV- und Tageslicht.^[184]

Ausgewählte Gele wurden durch rheologische Experimente, verschiedene Fluoreszenz-Messungen und durch REM-Aufnahmen auf ihre Materialeigenschaften hin untersucht. Keine der Verbindungen zeigte im Feststoff oder Gelzustand Phosphoreszenz, da eine Spurenverunreinigung fehlte, welche in **DPhCzT**-Derivaten RTP auslöst. Zu dieser erschien erst nach Abschluss der experimentellen Arbeiten am Thema eine Publikation.

Phosphoreszierende Isophthalate durch RTP-aktive Spurenverunreinigung(-en)



Schema 56. RTP in einem Isophthalat durch Verunreinigung(-en) in Isophthalsäure.

Da die Frage nach der Hydrogelierbarkeit unlöslicher Luminophore durch das vorangegangene Projekt erfolgreich geklärt werden konnte, wurde anschließend nach neuen RTP-Luminophoren gesucht, welche statt dem **DPhCzT**-Luminophor an ein DKP substituiert werden konnten. Durch Zufall wurde gefunden, dass der Bis(trifluorethyl) Ester von Isophthalsäure RTP Eigenschaften aufwies (Schema 56). Nach der systematischen Synthese einiger Isophthalate wurden schließlich substituierte Dibenzyl Isophthalate (DBIs) als eine vielseitige Klasse phosphoreszierender Verbindungen

gefunden. Als jedoch zur Vereinfachung der Estersynthese Isophthaloylchlorid statt Isophthalsäure eingesetzt wurde, stellte sich heraus, dass die Phosphoreszenz praktisch aller Ester auf RTP-aktiven Spurenverunreinigungen beruhte. Die Lumineszenz-Spektren der verunreinigten Ester glichen so stark denen von Isophthalsäure selbst, dass wurde geschlussfolgert wurde, dass auch die RTP von Isophthalsäure aus einer Verunreinigung resultieren musste. Der Verdacht wurde dadurch bestärkt, dass eine Hydrolyse von Isophthaloylchlorid keine phosphoreszierende Isophthalsäure erzeugte. In Kapitel 3.4 dieser Arbeit wurden auf Basis experimenteller Hinweise und quantenchemischer Rechnungen theoretische Annahmen zur Struktur der Verunreinigung unternommen. Es wurden mehrere mögliche Strukturen für die Verunreinigung erarbeitet.

Dibenzyl Isophthalate als *hosts* für rein organische *host-guest* RTP Systeme

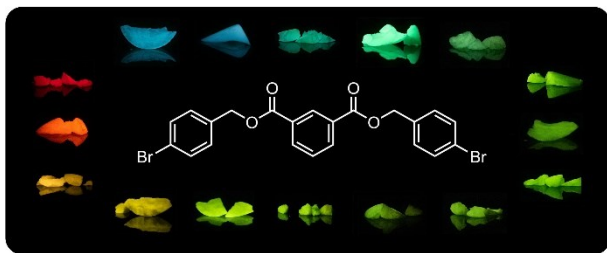


Abbildung 96. 4-Br DBI mit phosphoreszierenden *guests*.

Um das Potenzial der DBIs als *hosts* für *host-guest* RTP Systeme zu erforschen, wurden 23 RTP-freie DBIs sowie zwei strukturell ähnliche Derivate synthetisiert. Aus diesen wurden mit dem phosphoreszierenden *guest* Coronen *host-guest* Systeme erzeugt und spektroskopisch untersucht. Einige ausgewählte DBIs wurden mit Coronen- d_{12} als *guest* versetzt, wodurch eine RTP-Quantenausbeute von bis zu 76.7 % im **Coronen- d_{12} @4-I** DBI *host-guest* System erzielt werden konnte und eine maximale RTP-Lebensdauer von 21.0 s im **Coronen- d_{12} @4-CN** DBI System. Nach selbst festgelegten Regeln wurden weitere, mögliche *guests* ausgewählt und synthetisiert oder käuflich erworben. Schließlich wurden 16 weitere *host-guest* RTP Systeme mit dem 4-Br DBI *host* gefunden, wodurch RTP über das gesamte sichtbare Spektrum erzeugt werden konnte (Abbildung 96). Darüber hinaus wurden einzelne Versuche für materialwissenschaftliche Anwendungen der DBIs getätigt und ein möglicher RTP-Mechanismus formuliert.

Synthese eines Hydrogelators als *host* für die RTP – Phosphoreszenz im *host-guest* Hydrogel?

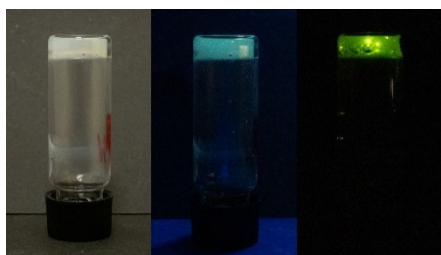


Abbildung 97. Aus **308** und Coronen- d_{12} (**32**) gebildetes Hydrogel. (Links) Gel unter Tageslicht, (Mitte) Gel unter UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm), (Rechts) Phosphoreszenz des Gels (angepasste Belichtung).

Alle zuvor erarbeiteten Erkenntnisse wurden schließlich zusammengeführt und so ein DKP-basierter *host* konzipiert, welcher RTP im Hydrogel, basierend auf einem *host-guest* System, zeigen sollte. Die Verbindung, **308**, welche ein DBI-*host* Strukturmotiv enthielt, konnte erfolgreich synthetisiert werden (Abbildung 98). Es gelang, Hydrogele mit der Verbindung herzustellen, welche schwache RTP-Eigenschaften besaßen (Abbildung 97). Im Hydrogel, in dem Coronen- d_{12} (**32**) als *guest* vorhanden war, bildeten sich jedoch zu geringen Teilen auch immer unlösliche Feststoffe, welche eine im Vergleich zur Umgebung intensive Phosphoreszenz zeigten. Hierdurch war es nicht möglich, genau festzustellen, ob das Hydrogel selbst, oder nur die Feststoffe darin, RTP zeigten. Dennoch stellte das *host-guest* Hydrogel einen Fortschritt für die Entwicklung phosphoreszierender Hydrogelatoren dar, da sowohl eine *host-guest* RTP als auch eine Hydrogelierbarkeit des Gelators gegeben waren.

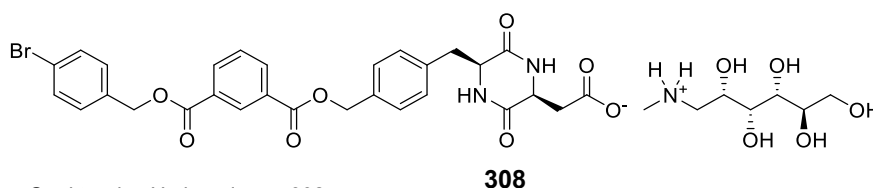


Abbildung 98. Struktur des Hydrogelators **308**.

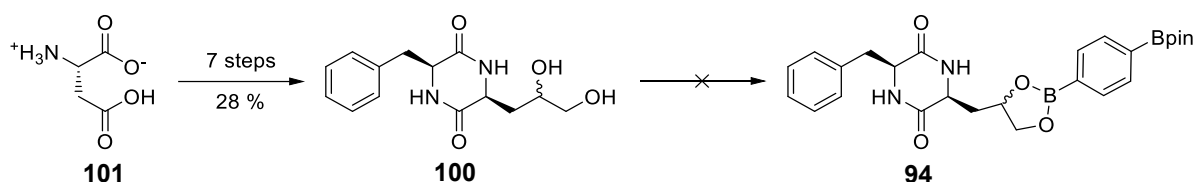
4.2 Summary

In this work, an attempt was made to synthesize a non-polymeric hydrogelator based on a 2,5-diketopiperazine (DKP) scaffold with room-temperature phosphorescence (RTP) properties. In order to address the topic, the issue was split into several sub-objectives whose answers culminated in the synthesis of a diketopiperazine-based host compound that was capable of hydrogelation as well as *host-guest* phosphorescence.

Synthesis of luminescent hydrogelators with highly hydrophobic residues based on 2,5-diketopiperazines

The first two questions seeking answers were: Which phosphorescent luminophore is the right one? And: What is the right design for a DKP with a highly hydrophobic luminophore to still achieve hydrogelation?

As a starting point, the synthesis of the boronate DKP **94** was attempted, which had been started in the preceding Master's thesis (Schema 57). The boronate was supposed to act as a phosphorescent luminophore in the target compound. The yield of key intermediate **100** was almost tripled from previously 9.7 % over five steps to 28 % yield over seven steps using a newly developed synthesis (starting from L-aspartic acid (**101**)). However, the synthesis of the target compound was unsuccessful. Self-performed experiments and a comparison with similar compounds synthesized in the Nachtsheim group at the same time showed that major solubility problems of the target compound and instability of the boronate towards water were to be expected. The project was therefore abandoned in favor of a new approach.



Schema 57. Initial, first target structure **94** and key intermediate **100**.

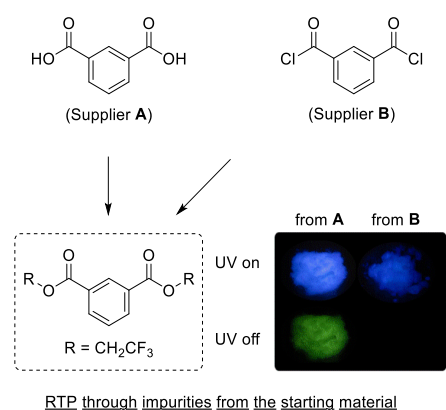
The new approach was intended to eliminate the existing weaknesses in the design of the gelator. Finally, **DPhCzT**-based gelators **137** and **142** containing hydrophilic, ionic side-chains were synthesized (Abbildung 99, next page). With **137**, organogels could be generated from solutions of the compound in HFIP+TFA by the addition of co-solvents. In contrast, clear hydrogels could be obtained from **142** by addition of δ -gluconolactone, down to a concentration of only 0.3 wt% of the gelator. The gelation of **142** could also be triggered by the addition of various salts. Thermally reversible gels of **142** were accessible by adding organic co-solvents. Both gelators showed aggregation-induced blue-shifted fluorescence (AIBSE) upon change between dissolved and aggregated states of the molecules, which was utilized for the investigation of different gelation processes of **142**.



Abbildung 99. Left: Structure of the **DPPhCzT** (blue)-derived, DKP-based gelators. Right (from top to bottom): AIBSE behavior of **137** in DMSO/H₂O mixtures under UV light ($c = 100 \mu\text{M}$); hydrogels of **142** after addition of different salts to its sol; gelation of **142** after heating a H₂O/MeCN mixture under UV and daylight.^[184]

Selected gels were further examined for their material properties using rheological experiments, different fluorescence techniques and SEM imaging. None of the compounds showed phosphorescence in the solid state or as a gel due to the lack of a trace impurity that caused RTP in **DPPhCzT**-derivates. The publication on the impurity was only published after the completion of the experimental work on the topic.

Phosphorescent Isophthalates through RTP-active trace impurities



Schema 58. RTP in an isophthalate induced by trace impurities from isophthalic acid.

Since the question of forming hydrogels with otherwise insoluble luminophores was successfully answered by the previous project, a new RTP luminophore that could be substituted on a DKP instead of the **DPPhCzT** luminophore was needed. By chance, the bis(trifluorethyl) ester of isophthalic acid was found to have RTP properties (Schema 58). After the systematic synthesis of some isophthalates, substituted dibenzyl isophthalates (DBIs) were finally found to be a versatile class of phosphorescent compounds. However, when isophthaloyl chloride was employed instead of isophthalic acid to simplify the ester

synthesis, it was found that the RTP of all esters was caused by RTP-active trace impurities. The luminescence spectra of the impure esters were so similar to those of isophthalic acid itself that the RTP of isophthalic acid was concluded to result from an impurity. This suspicion was furthered by the fact that the hydrolysis of isophthaloyl chloride produced non-phosphorescent isophthalic acid. In Chapter 3.4 of this thesis, theoretical assumptions about the structure of the impurity were made on the basis of experimental evidence and quantum chemical calculations. Several possible structures for the impurity were elaborated.

Dibenzyl isophthalates as *hosts* for purely-organic *host-guest* RTP systems

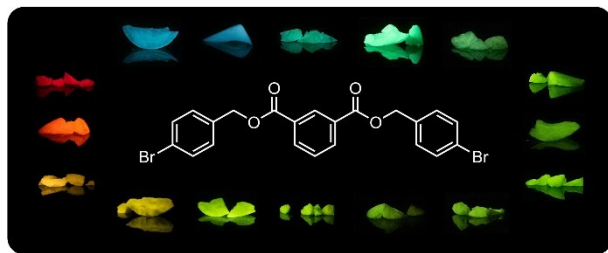


Abbildung 100. 4-Br DBI with phosphorescent guests.

To explore the potential of DBIs as hosts for host-guest RTP systems, 23 RTP-free DBIs and two related derivatives were synthesized and doped with the phosphorescent guest coronene. After investigation of the obtained host-guest systems, selected DBIs were doped with the guest coronene- d_{12} , resulting in host-guest systems with an RTP quantum yield of up to 76.7 % in the **coronene- d_{12} @4-I** DBI system and a maximum RTP lifetime of 21.0 s in the **coronene- d_{12} @4-CN** DBI system. More postulated guests were selected according to self-defined selection rules, and were synthesized or purchased. Finally, 16 further host-guest RTP systems were created with the 4-Br DBI host, by which RTP could be generated over the entire visible spectrum (Abbildung 100). In addition, small experiments were carried out for material science applications of the DBIs, and a possible RTP mechanism was proposed.

Synthesis of a hydrogelator as a host for RTP – phosphorescence in a host-guest hydrogel?

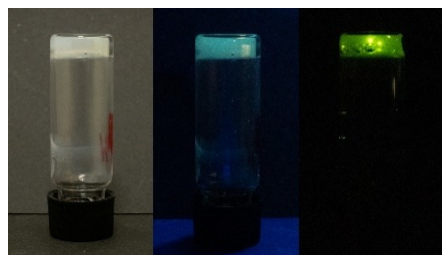


Abbildung 101. Hydrogel from **308** and Coronene- d_{12} (**32**). (Left) Gel under daylight. (Middle) Gel under UV-light ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm). (Right) Phosphorescence of the gel (intensity adjusted).

All previously acquired knowledge was ultimately combined, and a DKP-based host was conceived that was expected to show RTP in hydrogels, based on a host-guest system. Compound **308**, which contained a DBI-host structural motif, was successfully synthesized (Abbildung 102). With the compound, it was possible to form hydrogels that showed weak RTP (Abbildung 101). However, in the hydrogels, which included coronene- d_{12} (**32**) as a guest, insoluble solids were always formed that showed relatively intense RTP as compared to the gel environment. As a result, it was not possible to determine exactly whether the hydrogel itself or only the solids showed RTP. Nevertheless, the host-guest hydrogel represented a step forward in the development of phosphorescent hydrogelators, since the gelator was capable of both host-guest RTP and hydrogelation.

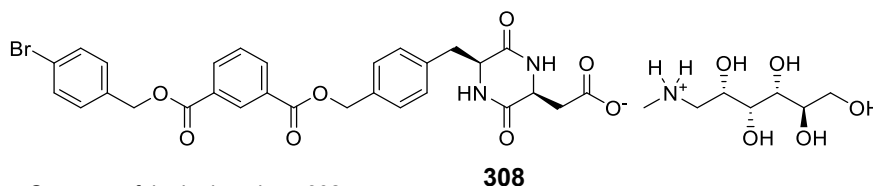
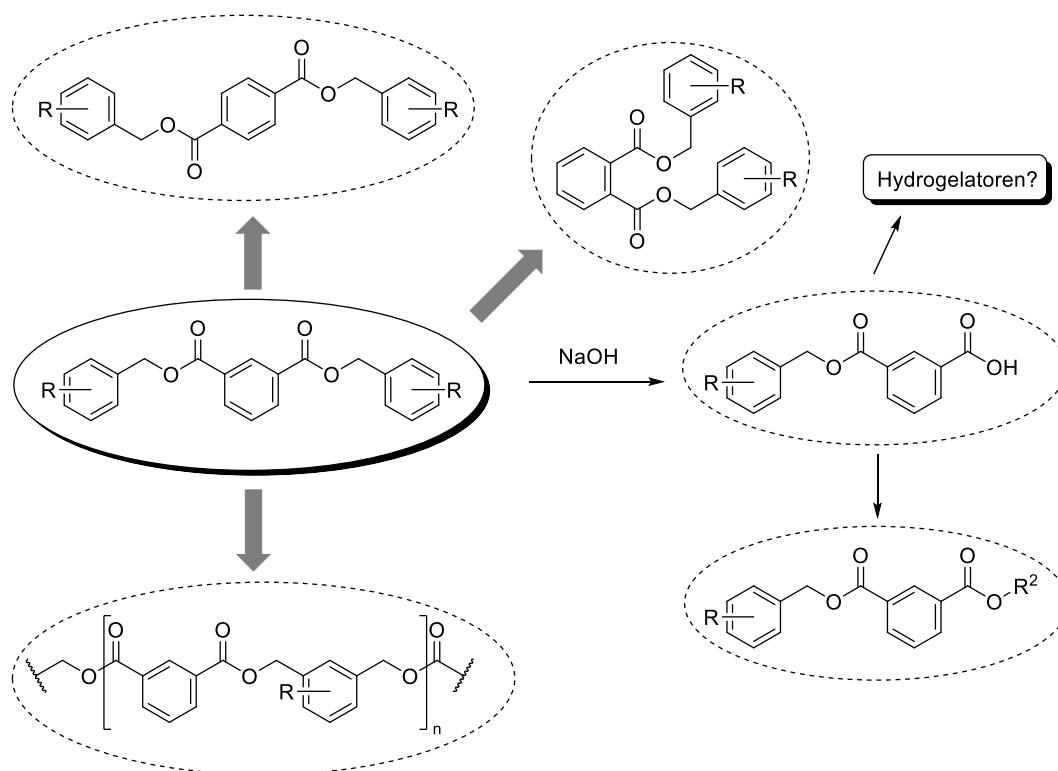


Abbildung 102. Structure of the hydrogelator **308**.

4.3 Ausblick

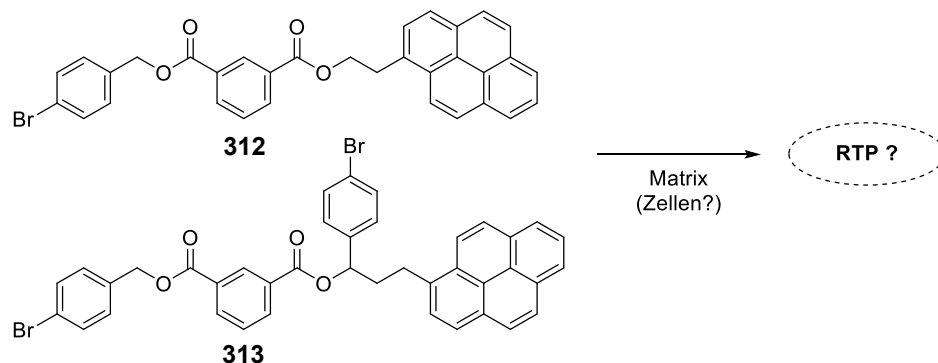
Da sich die DBIs als potente *hosts* für die Raumtemperatur-Phosphoreszenz erwiesen haben, bieten sich durch strukturelle Abwandlungen viele Möglichkeiten zur weiteren Forschung an neuartigen *hosts* für die RTP. (Schema 59). Grundsätzlich interessant ist der Vergleich zwischen DBIs und den Isomeren Dibenzyl Phthalaten und Dibenzyl Terephthalaten. Polymere DBIs, welche durch Reaktion von Säurechlorid und Bis-Benzylalkoholen zugänglich sind, besitzen den Vorteil, dass die RTP-Eigenschaften der entstehenden Polymere durch Mischung verschiedener Bis-Benzylalkohole optimierbar wären. Ein weiterer Vorteil wäre, dass die Synthese eines universellen *hosts* gelingen könnte, der mit praktisch jedem aromatischen *guest* RTP erzeugen würde. Dieser wiederum würde bei der Suche nach neuen *guests* von großem Vorteil sein.



Schema 59. Ausblick: Verschiedene, konzeptionelle Abwandlungen der DBIs zur Suche nach neuen *hosts*.

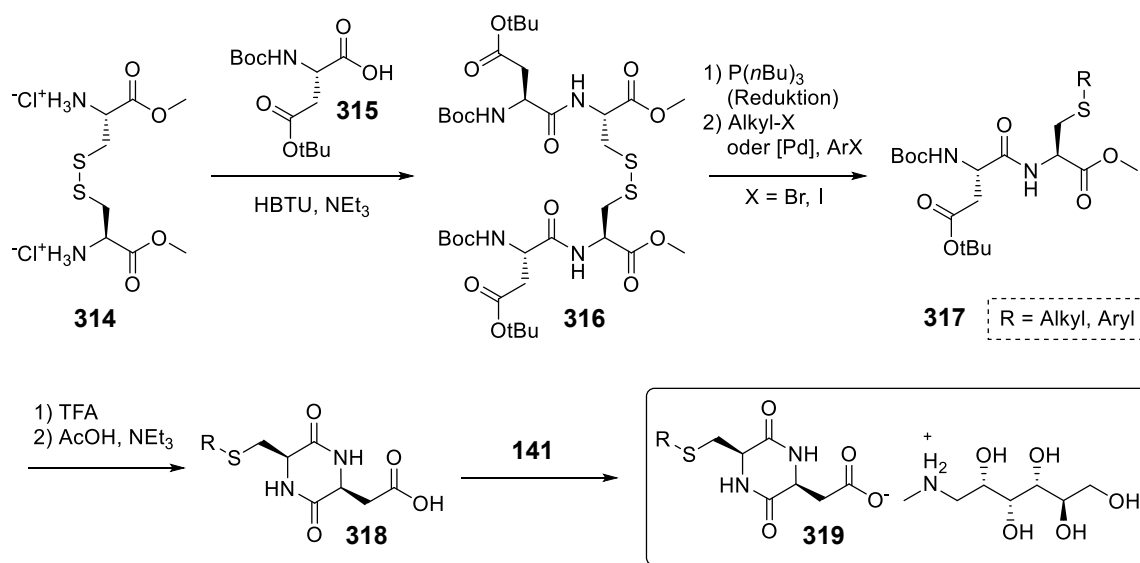
Durch die freie Carboxyfunktion der Monobenzyl Isophthalate (MBIs) wären für diese Verbindungen hohe Schmelzpunkte aufgrund der sich bildenden Wasserstoffbrücken zu erwarten. Dies sollte sich positiv auf die RTP-Eigenschaften der *host-guest* Systeme auswirken, da thermische Relaxationsprozesse durch die erhöhte Rigidität des *hosts* herabgesetzt werden, und so Lebensdauer und Quantenausbeute der Phosphoreszenz erhöht werden können. Möglicherweise könnten aus MBIs auch als organische Hydrogelatoren fungieren, beispielsweise als Salze der Verbindungen, oder durch Veresterung mit hydrophilen Resten. Dieser Ansatz sollte aufgrund der kompakteren Molekülstruktur bessere Erfolgsaussichten für einen RTP-fähigen Hydrogelator besitzen als die Kombination von DBI und DKP. Darüber hinaus bieten MBIs die Möglichkeit, aus ihnen unsymmetrische *hosts* zu synthetisieren, um so strukturell vielfältigste *hosts* zu erzeugen.

Weiterhin könnte getestet werden, ob *host* und *guest* in einem einzigen Molekül kombinierbar wären, welches dann in hoher Verdünnung in einer Matrix RTP zeigt (Schema 60). Ein ähnliches Prinzip wurde erst kürzlich in der Literatur beschrieben.^[338] Hierdurch könnte, nach Optimierung der Struktur, potenziell ein System gefunden werden, welches auch in biologischen Systemen zur Bildgebung durch Phosphoreszenz zum Einsatz kommen könnte.



Schema 60. Ausblick: Hypothetische Kombinationen von *host* und *guest* zu einem einzigen, RTP-fähigen Molekül.

Das Prinzip, DKP-basierte Hydrogelatoren auf Asp-Meglumin Basis aufzubauen, könnte weiter erforscht und entwickelt werden. Zur kompakten Synthese diversifizierter DKPs könnten an eine leicht funktionalisierbare Verbindung verschiedene Reste angebracht und schließlich die entsprechenden Asp-Meglumin DKPs synthetisiert werden. Eine Synthese, welche dies in wenigen Schritten leisten könnte, verläuft über ein Cystin-abgeleitetes Dipeptid (Schema 61):



Schema 61. Ausblick: Mögliche, diversifizierbare Synthese von Asp-Meglumin DKPs.

Die Synthese nutzt das Disulfid als intrinsische Schutzgruppe der Cystein-Thiole. Dieses kann leicht zum freien Thiol reduziert werden,^[339] welches durch nukleophile Substitution, oder eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung mit Arylbromiden und -iodiden,^[340] zu einer Vielzahl an funktionalisierten Dipeptiden umgesetzt werden kann. Durch die bereits erprobte DKP-Synthese werden schließlich verschiedene Asp-Meglumin DKPs erhalten werden.

5 Experimenteller Teil und Anhang

5.1 Allgemeines

Es wurden im Allgemeinen nur Versuchsvorschriften, Abbildungen von NMR-Spektren, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren und -Lebensdauerkurven oder Ähnliches in die Experimentellen Teile eingefügt, welche nicht als eigene Publikation oder *preprint* veröffentlicht wurden. Einige Ausnahmen wurden für das bessere Verständnis mit übernommen. Die restlichen Spektren (etc.) finden sich in der *Supporting Information* der Publikation^[184] bzw. des *preprints*.^[215]

Alle Reagenzien wurden so verwendet, wie sie von den kommerziellen Lieferanten erhalten wurden. Trockenes THF und DCM wurden aus einem inerten *PS-MD-6* Lösungsmittel-Trocknungssystem gewonnen. Trockenes DMF wurde von einem kommerziellen Anbieter bezogen.

Die Kugelrohrdestillationen wurden mit einem *Büchi B-585* Kugelrohrföfen durchgeführt. Der Endkolben, der das Rohprodukt enthielt, wurde zu etwa zwei Dritteln in das Rohr eingeführt. In allen Fällen wurde das Produkt aus dem ersten Kolben, der am Endkolben befestigt war, bei den beschriebenen Temperaturen und Drücken aufgefangen. Säulenchromatographische Aufreinigungen fanden, wenn nicht anders angegeben, an Kieselgel (0.040 – 0.063 mm) mit den angegebenen Laufmittel-Gemischen, die in Klammern angegeben wurden, statt.

¹H- und ¹³C-, ¹⁹F- und ⁷⁷Se-NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Avance Neo* 600 MHz-Spektrometer und einem *Bruker Avance WB-360* MHz-Spektrometer (letzteres nur Verbindungen **99** und **100**) bei 24 °C aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Spektren wurden als δ (parts per million) relativ zum Restsignal von CHCl₃ bei 7.26 ppm (s) oder DMSO-*d*₆ bei 2,50 ppm (sept.) angegeben. Chemische Verschiebungen für ¹³C-NMR-Spektren wurden als δ (Teile pro Million) relativ zu dem Signal von CDCl₃ bei 77.0 ppm (t) oder DMSO-*d*₆ bei 39.5 ppm (sept.) angegeben. Zur Beschreibung der Aufspaltungsmuster wurden folgende Abkürzungen verwendet: br = breites Signal, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett.

HR-ESI-Massenspektren wurden mit einem *Bruker Impact II* Massenspektrometer aufgenommen. Hochauflösende (HR) EI-Massenspektren wurden mit dem Doppelfokus-Massenspektrometer *ThermoQuest MAT 95 XL* aufgenommen. EI-Massenspektren mit niedriger Auflösung wurden entweder mit demselben System oder mit einem GC/MSD-System der Serie 5977A von *Agilent* aufgenommen (beim GC-MS betrug die gemessene Mindest-*m/z* 85). Alle Signale wurden mit dem Quotienten aus Masse und Ladung, *m/z*, angegeben.

IR-Spektren wurden mit einem *Nicolet Thermo iS10*-Spektrometer mit einer Diamant-ATR-Einheit aufgenommen. Schmelzpunkte (Smp.) wurden mit einem *Büchi M-560* Schmelzpunktbestimmungsgerät gemessen und sind unkorrigiert. UV-vis Spektrum wurden an einem *Shimadzu UV-2700* UV-vis Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, in 10x10 mm Quarzküvetten gemessen.

Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren wurden mit einem Jasco FP-8300 Fluoreszenzspektrometer bei 20 °C aufgenommen. Alle Spektren sind korrigiert. Alle Spektren wurden mit 5 nm Anregungsbandbreite und 5 nm Emissionsbandbreite gemessen. *steady-state* Lumineszenz- und Phosphoreszenzspektren wurden mit der PMU-830 Flüssigstickstoff-Kühleinheit und dem Probenhalter PPH-150 aufgenommen. Absolute Quantenausbeuten wurden mittels einer Jasco ILF-835 Integrationskugel bestimmt. RTP-Quantenausbeuten wurden durch Subtraktion der Fluoreszenz-Quantenausbeute von der Gesamtquantenausbeute bestimmt. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde aus RTP-freien Fluoreszenzspektren bestimmt. Diese wurden durch Subtraktion eines skalierten RTP-Spektrums vom *steady state* Lumineszenzspektrum gebildet.

Alle festen Proben wurden in BRAND® Mikro-UV-Küvetten gemessen. Phosphoreszenzspektren und Anregungsscans wurden im Phosphoreszenz-Modus des Spektrometers aufgenommen. Die *chopping period* betrug 25 ms, die Messverzögerung 13 ms und die Integrationszeit 5 ms. Das Datenintervall betrug 1 nm und die *response time* je nach Probe 0.5 – 1.5 s. Alle Proben wurden vor der Messung durch Bestrahlung mit einer starken UV-Lampe (365 nm) für 1 – 5 s (mehrfach wiederholt) photoaktiviert bis die RTP-Intensität mit dem Auge gesehen stabil war.

5.2 Spezielle Anhänge

5.2.1 Anhang zu Kapitel 3.2

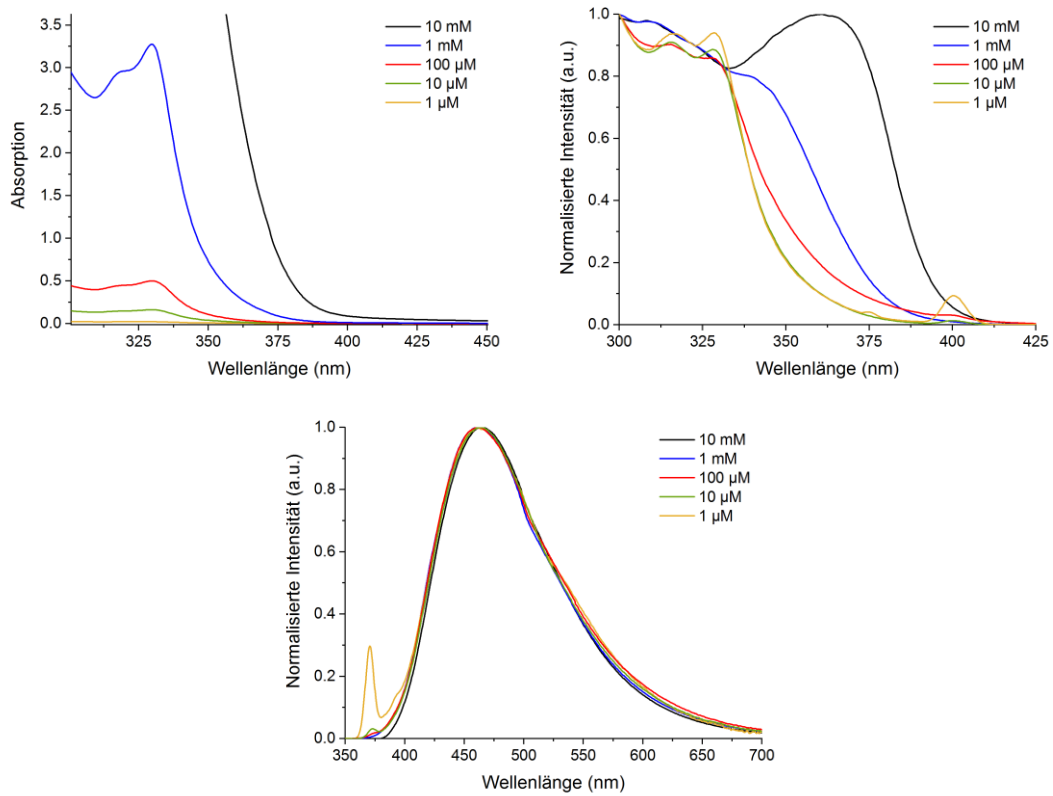


Abbildung 103. Einfluss der Konzentration von **142** auf UV-vis und Fluoreszenzspektren von **142** in H₂O.^[184] (Oben links) Konzentrationsabhängige UV-vis Spektren von **142** in H₂O. (Oben rechts) Normalisierte Fluoreszenz-Anregungsspektren ($\lambda_{em} = 466$ nm) von **142** in verschiedenen Konzentrationen in H₂O. (Unten) Normalisierte Fluoreszenzspektren von **142** in verschiedenen Konzentrationen in H₂O. $\lambda_{ex} = 365$ nm (10 mM), 341 nm (1 mM), 329 nm (100 μM, 10 μM, 1 μM). Die Konzentrationen $c = 10$ mM, 1 mM wurden in 2x10 mm Quarzküvetten gemessen, $c = 100$ μM einer 3x10 mm Quarzküvette, $c = 10$ μM, 1 μM wurden in 10x10 mm Quarzküvetten gemessen.

Tabelle 18. Gelierungseigenschaften von **142** in H₂O/organischen Lösemittelgemischen.^{a [184]}

Co-Solvens	1 h nach Zugabe	17 h nach Zugabe	Bei 80 °C ^b	1 h nach Erhitzen	17 h nach Erhitzen	Wiedererhitzt auf 80 °C ^b	1 h nach Erhitzen	1 d nach Erhitzen
MeOH	Sol	Sol	S	Sol	Sol	S	Sol	Sol
EtOH	Sol	Sol	S	Sol	G	S	Sol	G
<i>i</i> -PrOH	Sol	Sol	S	G	G	S	G	G
HFIP	P	G	G	G	G	G	G	G
Aceton	P	G	S	G	G	S	G	G
CH ₃ CN	P	G	Sol	G	G	Sol	G	G
DMSO	Sol	Sol	Sol	Sol	Sol	Sol	Sol	Sol
DMF	Sol	Sol	Sol	G	G	Sol	G	G
THF	S	S	S	S	S	S	S	S
1,4-Dioxan	G	G	G	G	G	G	G	G

[a] Ein Co-Solvens (500 µL) wurde zu einer Lösung von **142** (10 mg) in H₂O (500 µL) hinzugegeben. [b] 10 min bei 80 °C. L: Lösung. G: Gel. P: Präzipitat.

Tabelle 19. Gelierungseigenschaften von **142** mit Meglumin (**141**) in H₂O/organischen Lösemittelgemischen.^{a [184]}

Co-Solvens	1 h nach Zugabe	17 h nach Zugabe	Bei 80 °C ^b	1 h nach Erhitzen	17 h nach Erhitzen	Wiedererhitzt auf 80 °C ^b	1 h nach Erhitzen	1 d nach Erhitzen
MeOH	Sol	Sol	L	G	G	L	G	G
EtOH	P	Sol	L	G	G	L	G	G
<i>i</i> -PrOH	P	Sol	Sol ^c	G	G	L	G	G
HFIP	P	G	P	P	G+L	L+P	P	G+P
Aceton	P	G	L	G	G	L	G	G
CH ₃ CN	P	G	L	G	G	L	G	G
DMSO	Sol	Sol	L	G	G	L	G	G
DMF	Sol	Sol	L	G	G	L	G	G
THF	L	L	L	L	L	L	L	L
1,4-Dioxan	G	G	L	G	G	L	G	G

[a] Ein Co-Solvens (500 µL) wurde zu einer Lösung von **142** (10 mg) und Meglumin (**141**, 10 mg) in H₂O (500 µL) hinzugegeben. [b] 10 min bei 80 °C. [c] Die Farbe der Fluoreszenz deutete auf eine Lösung hin, jedoch war das Gemisch leicht trüb. L: Lösung. G: Gel. P: Präzipitat.

5.2.2 Anhang zu Kapitel 3.3

Für allgemeine Informationen zu den durchgeführten Experimenten, wie zum Beispiel den verwendeten Geräten, siehe Kapitel 5.1.

5.2.2.1 Messung von sehr langen RTP-Lebenszeiten^[215]

Da viele RTP-Lebenszeiten deutlich zu lang für den Phosphoreszenz-Modus des Spektrometers waren und ansonsten kein passendes Gerät zum Messen zur Verfügung stand, musste eine Behelfslösung für die Messung der Zerfallskurven zur Bestimmung der RTP-Lebenszeiten gefunden werden. Hierfür wurde während einer kontinuierlichen Messung (*time-course* Modus, Fluoreszenz) am Maximum der Phosphoreszenz gemessen. Bei offener Lichtquelle wurde nach Erreichen einer konstanten Intensität die Lichtquelle durch einen manuell bedienten Federmechanismus schnell verdeckt, so dass nur noch die emittierte Phosphoreszenz gemessen wurde. *De facto* gelang es so auf einfache Weise, Zerfallskurven der RTP zu messen (für Details siehe den *preprint*).^[215]



Abbildung 104. Selbstgebauter Shutter mit Federmechanismus zum Verdecken der Lichtquelle des Spektrometers. Geschlossen (links) und offen (rechts). Der Probenhalter wurde für die Fotos ausgebaut.^[215]

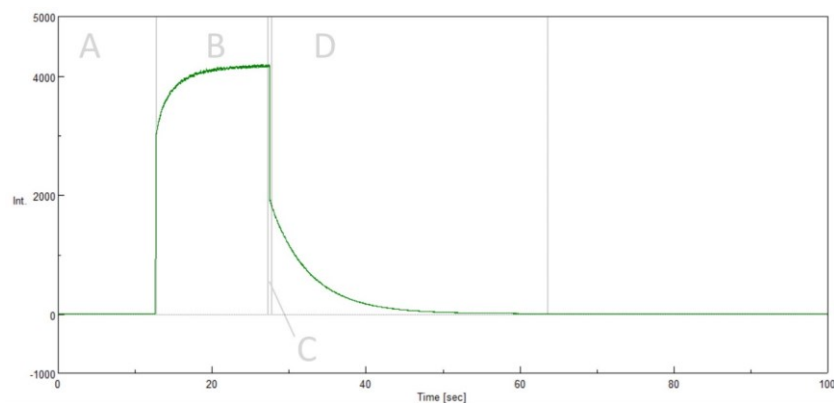


Abbildung 105. Beispielhafter Kurvenverlauf während einer RTP-Lebenszeit Messung für das 4-OMe DBI (167). (A) Shutter geschlossen. (B) Shutter geöffnet, Equilibrierung. (C) Schließen des Shutters. (D) Shutter geschlossen, Zerfallskurve.^[215]

5.2.2.2 GC-MS

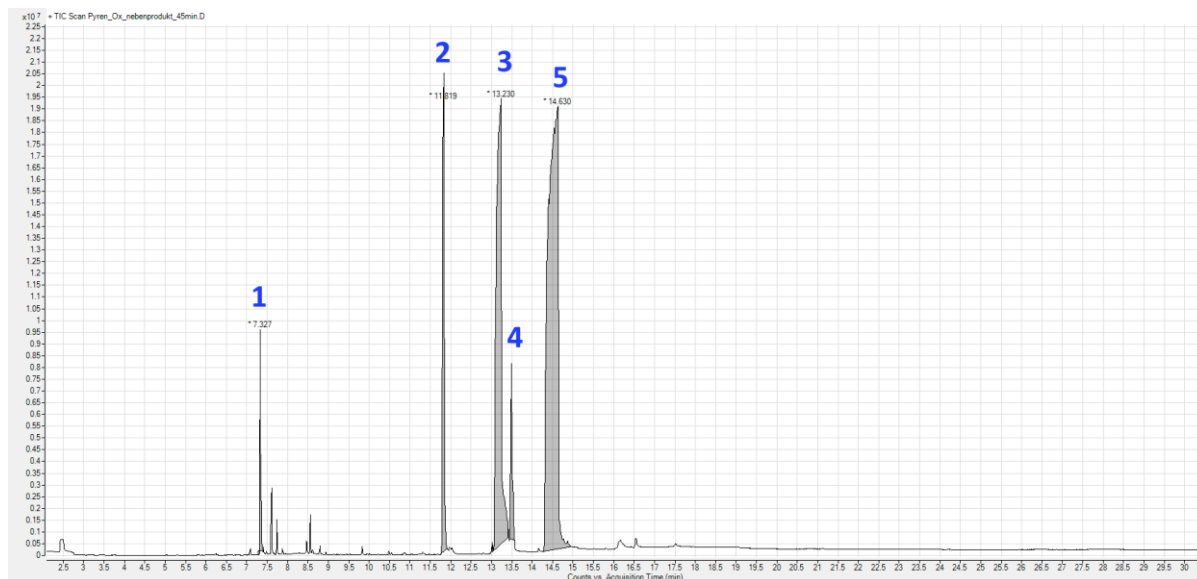


Abbildung 106. GC-MS Chromatogramm der RTP-auslösenden Fraktion aus der säulenchromatographischen Aufreinigung von **204**.

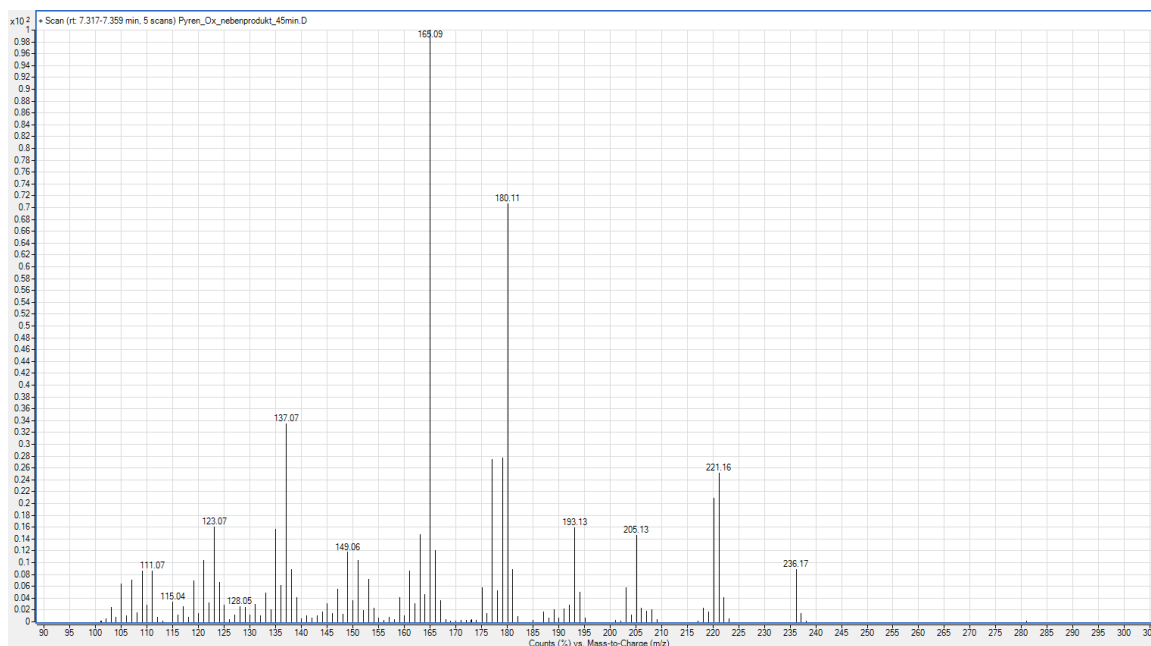


Abbildung 107. GC-MS Spektrum (EI, 70 eV) von Verunreinigung 1.

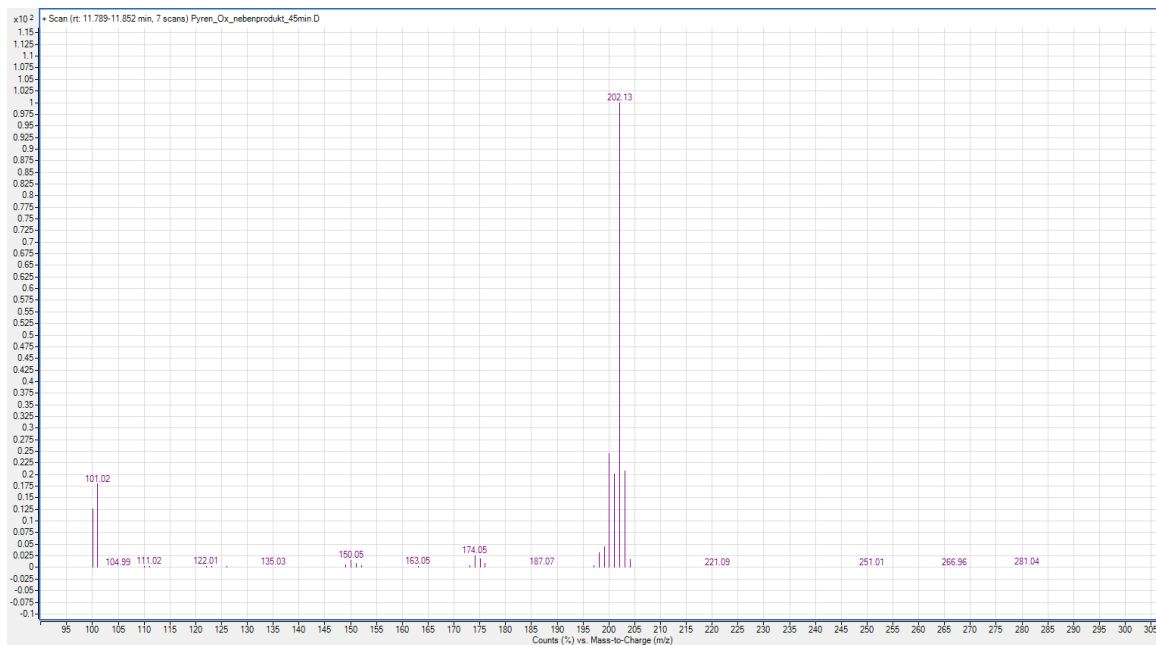


Abbildung 108. GC-MS Spektrum (EI, 70 eV) von Verunreinigung 2.

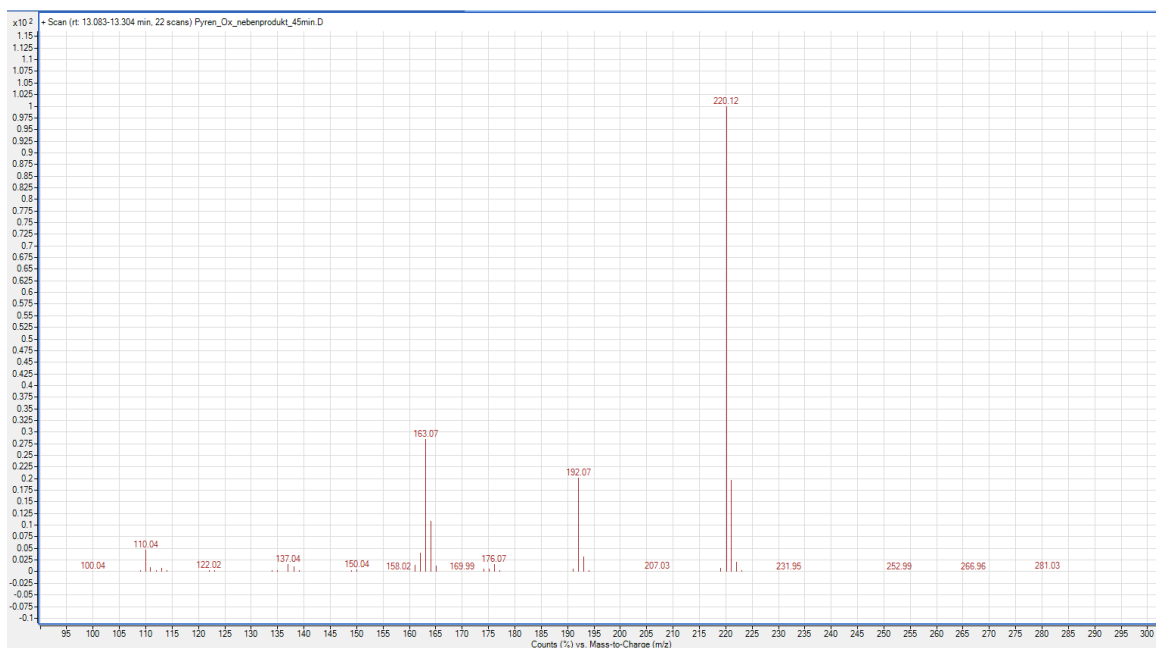


Abbildung 109. GC-MS Spektrum (EI, 70 eV) von Verunreinigung 3.

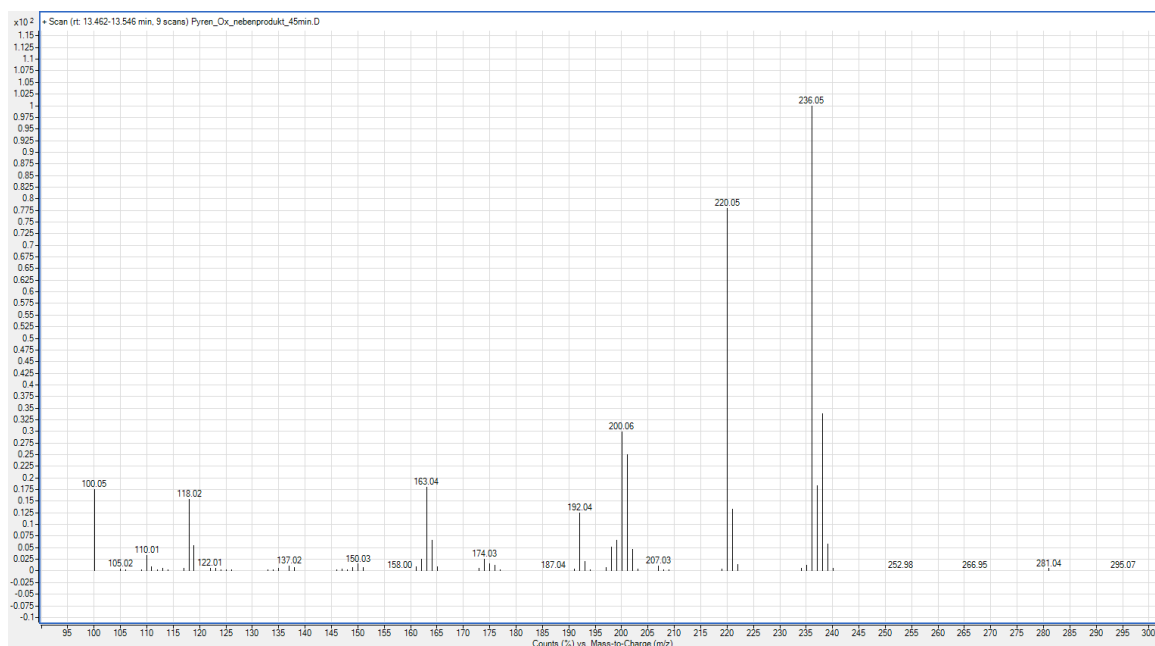


Abbildung 110. GC-MS Spektrum (EI, 70 eV) von Verunreinigung 4.

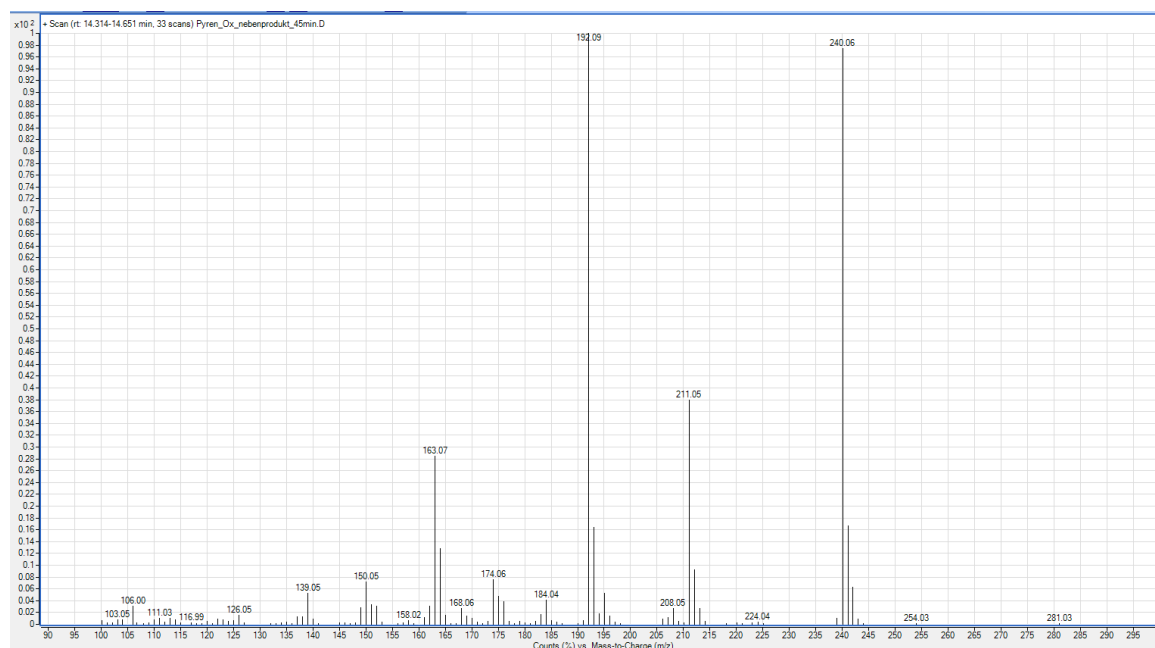


Abbildung 111. GC-MS Spektrum (EI, 70 eV) von Verunreinigung 5.

5.2.2.3 Lumineszenz-Spektren

Host-guest Systeme mit Coronen (31)

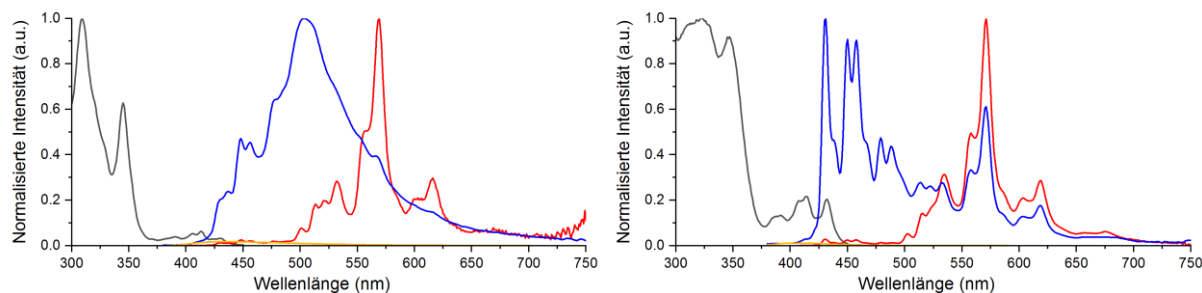


Abbildung 112. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-H DBI (**147**) (links) und 4-Cl DBI (**161**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

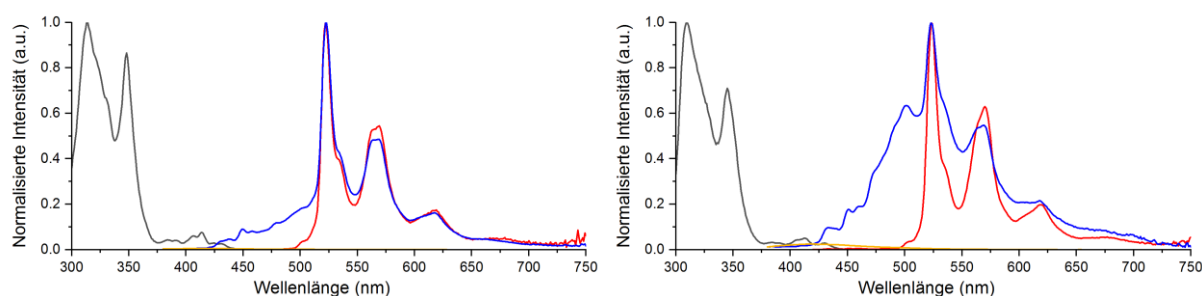


Abbildung 113. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 2-Br DBI (**156**) (links) und 3-Br DBI (**157**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

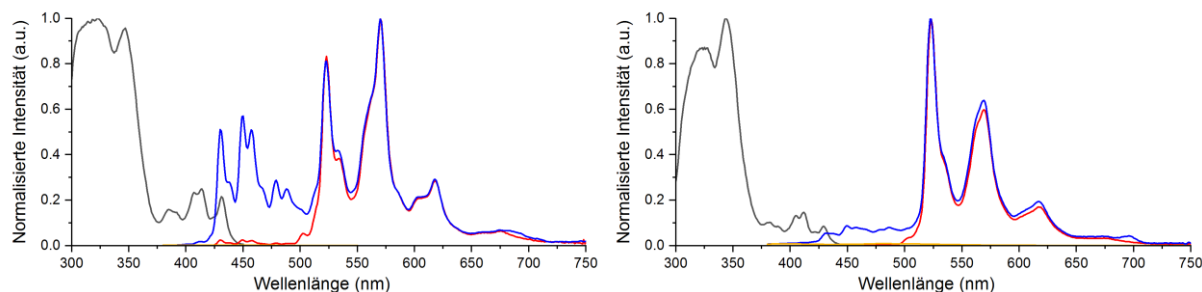


Abbildung 114. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Br DBI (**158**) (links) und 4-Br-2-OMe DBI (**159**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

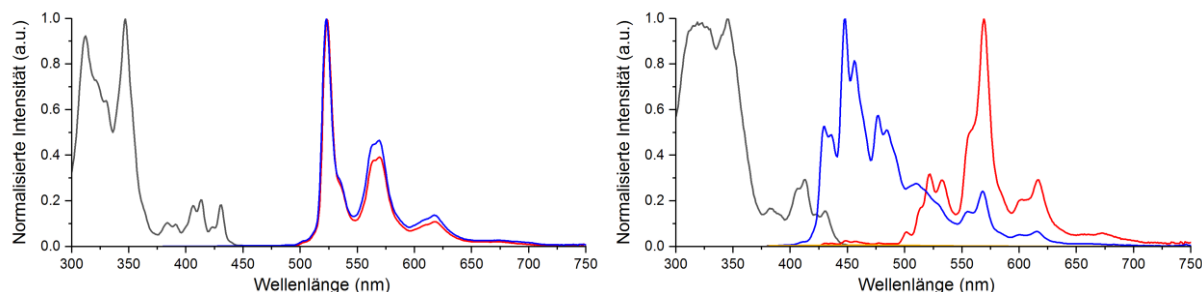


Abbildung 115. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-I DBI (**160**) (links) und 4-OMe DBI (**167**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

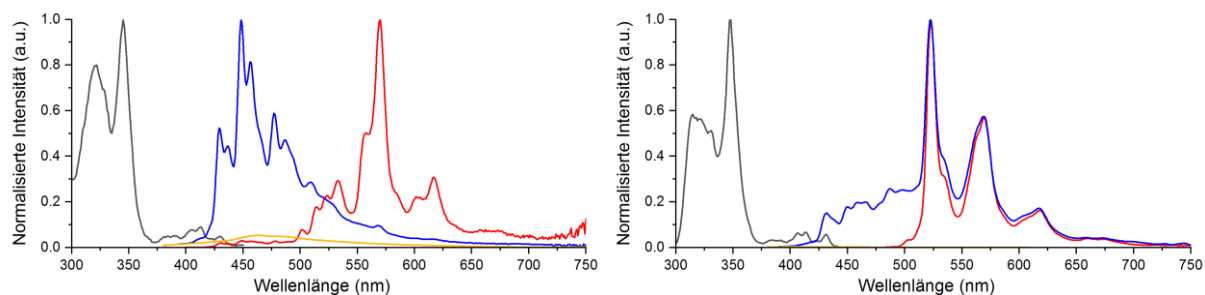


Abbildung 116. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-(OPh(4-OMe)) DBI (**168**) (links) und 4-(OPh(4-Br)) DBI (**169**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

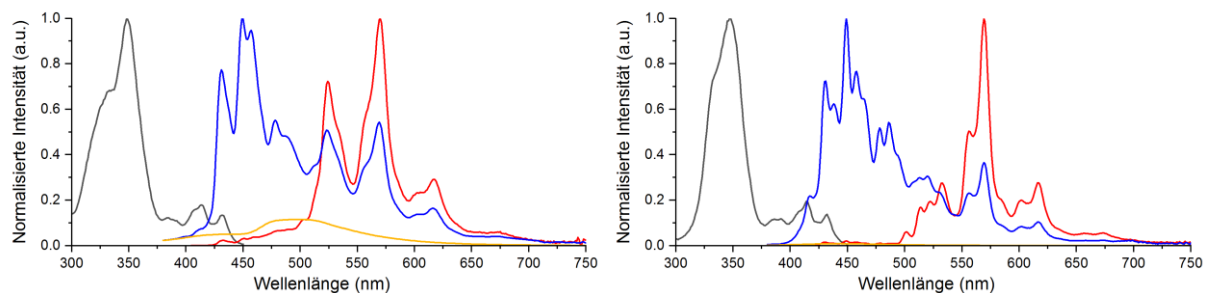


Abbildung 117. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-SMe DBI (**171**) (links) und 4-SPh DBI (**172**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

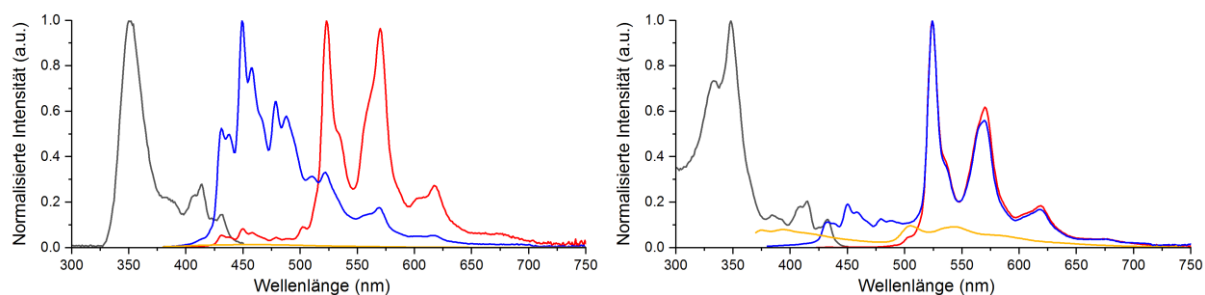


Abbildung 118. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-(SPH(4-SMe)) DBI (**173**) (links) und 4-(SPH(4-Br)) DBI (**174**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

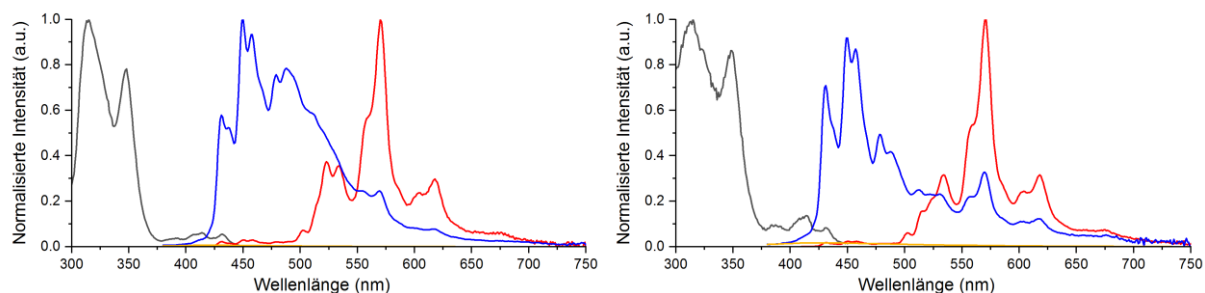


Abbildung 119. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-S(O)Me DBI (**199**) (links) und 4-SO₂Me DBI (**200**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

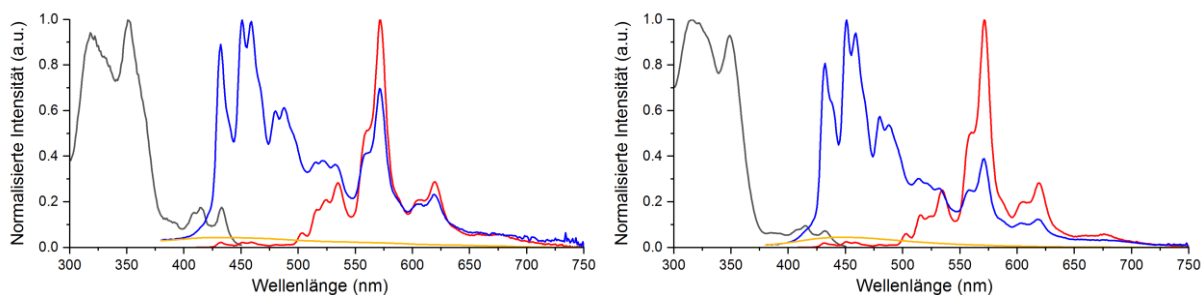


Abbildung 120. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-CHO DBI (**165**) (links) und 4-CN DBI (**163**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

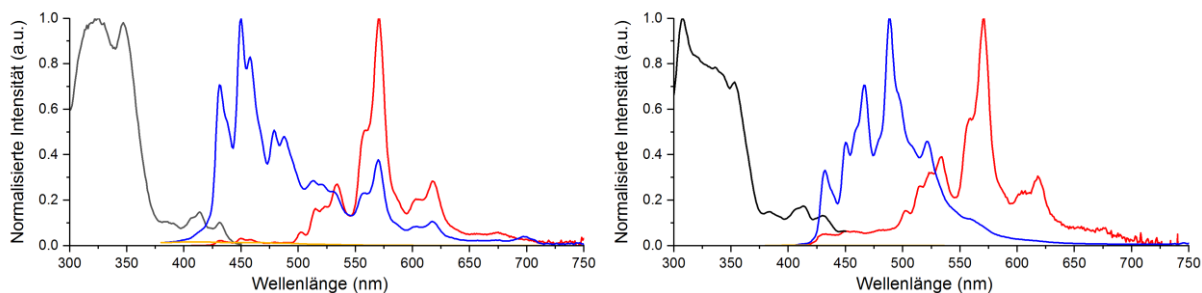


Abbildung 121. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-CO₂Me DBI (**164**) (links) und 4-CF₃ DBI (**162**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

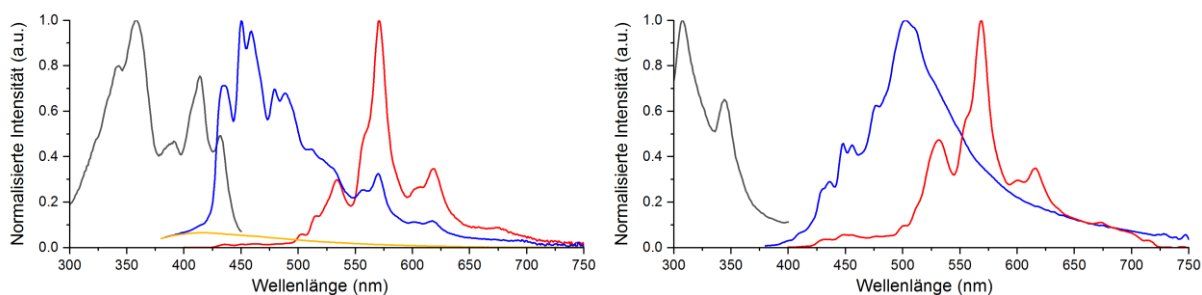


Abbildung 122. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-B(OH)₂ DBI (**170**) (links) und 4-Bpin DBI (**175**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm für alles außer dem rechten Phosphoreszenz-Spektrum, hier $\lambda_{ex} = 307$ nm.^[215]

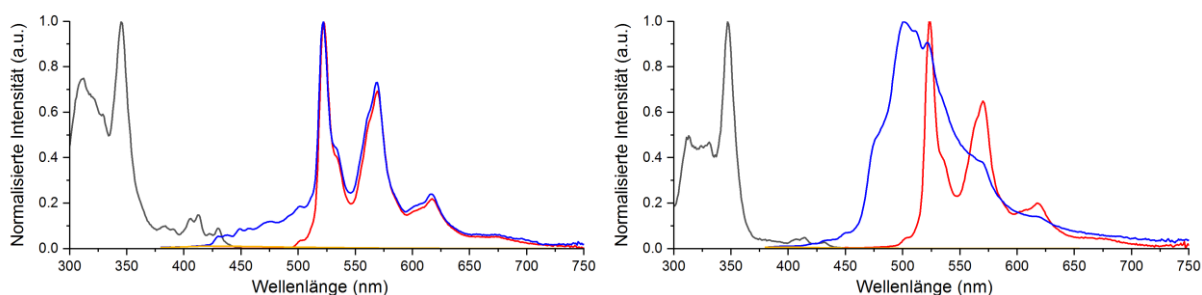


Abbildung 123. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne *guest* (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). Diamid (**190**) (links) und Pyridin-3,5-Dicarbonsäureester (**198**) (rechts) jeweils mit Coronen (**31**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

Host-guest Systeme mit Coronen- d_{12} (32)

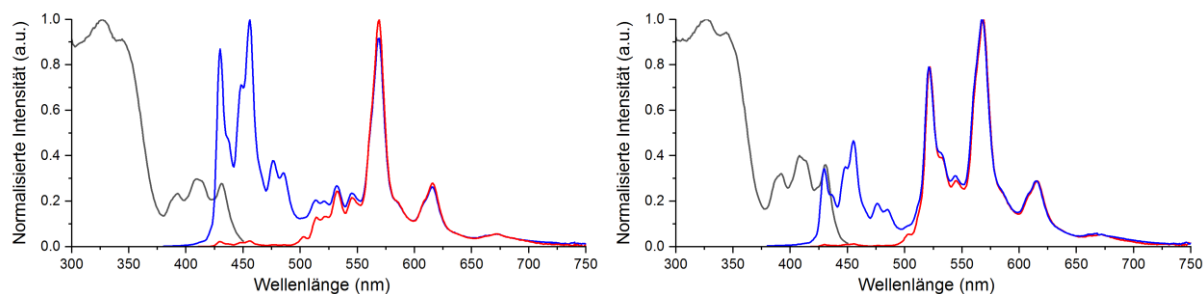


Abbildung 124. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Cl DBI (**161**) (links) und 4-Br DBI (**158**) (rechts) jeweils mit Coronen- d_{12} (**32**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

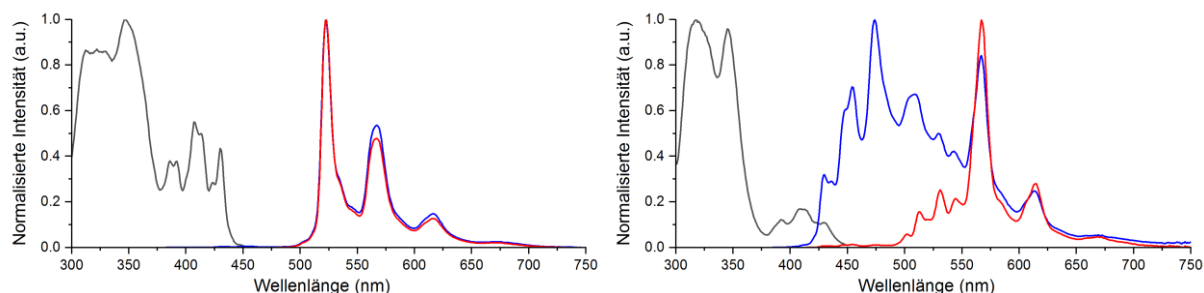


Abbildung 125. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-I DBI (**160**) (links) und 4-OMe DBI (**167**) (rechts) jeweils mit Coronen- d_{12} (**32**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

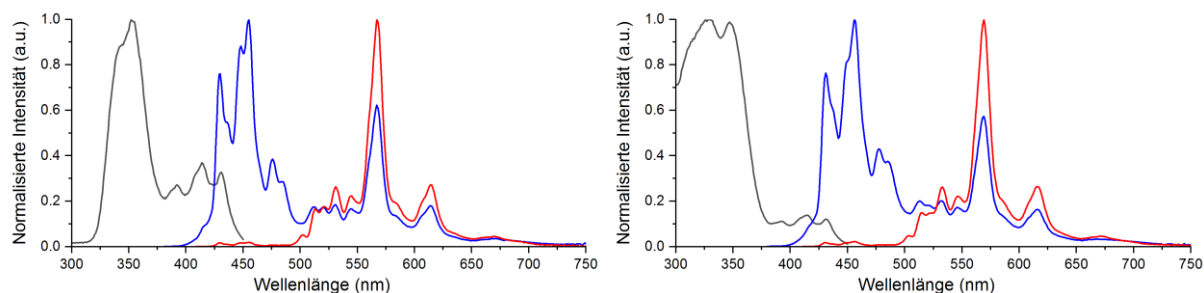


Abbildung 126. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-SPh DBI (**172**) (links) und 4-CN DBI (**163**) (rechts) jeweils mit Coronen- d_{12} (**32**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

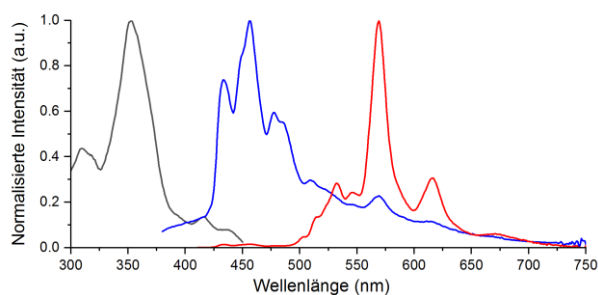


Abbildung 127. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{em} = 571$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-B(OH)₂ DBI (**170**) mit Coronen- d_{12} (**32**) (0.1 wt%). $\lambda_{ex} = 350$ nm.^[215]

Host-guest Systeme mit dem 4-Br DBI (158) als host

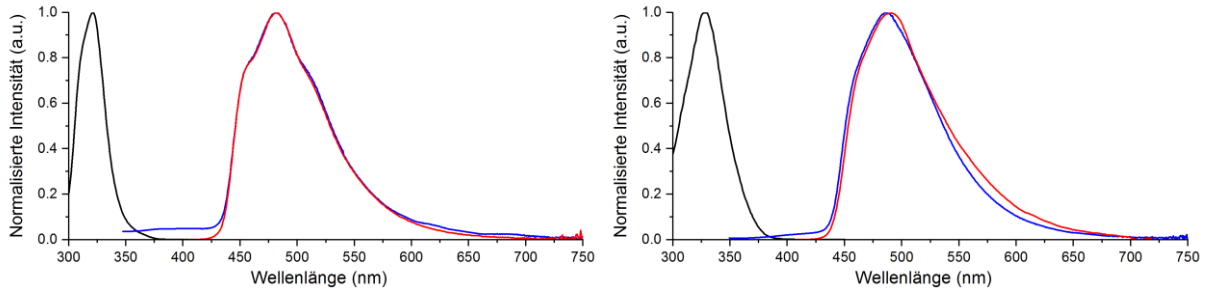


Abbildung 128. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Br DBI (158) mit **G1** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 322 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 481 \text{ nm}$) und **G2** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 489 \text{ nm}$) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

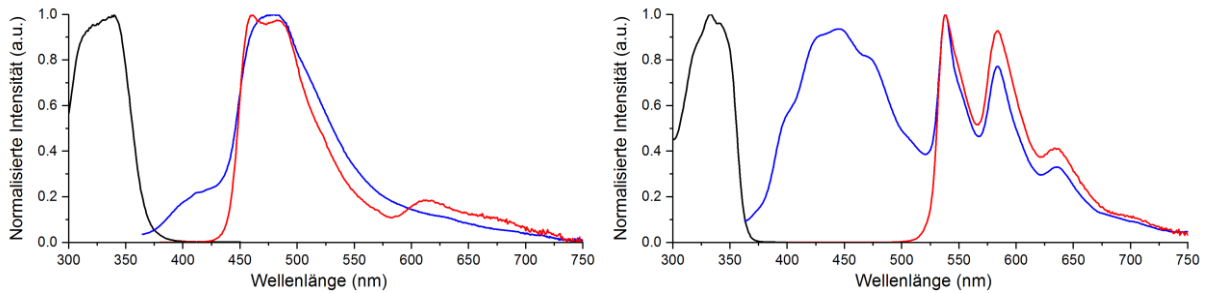


Abbildung 129. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Br DBI (158) mit **G3** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$) und **G4** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 584 \text{ nm}$) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

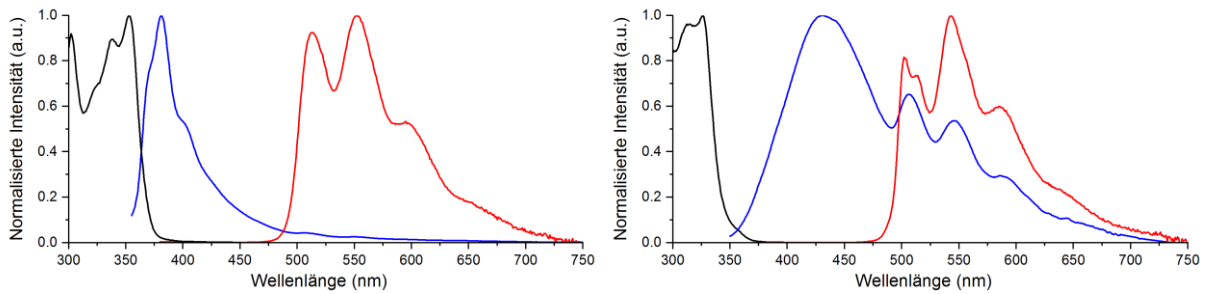


Abbildung 130. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Br DBI (158) mit **G5** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 555 \text{ nm}$) und **G6** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 326 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 543 \text{ nm}$) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

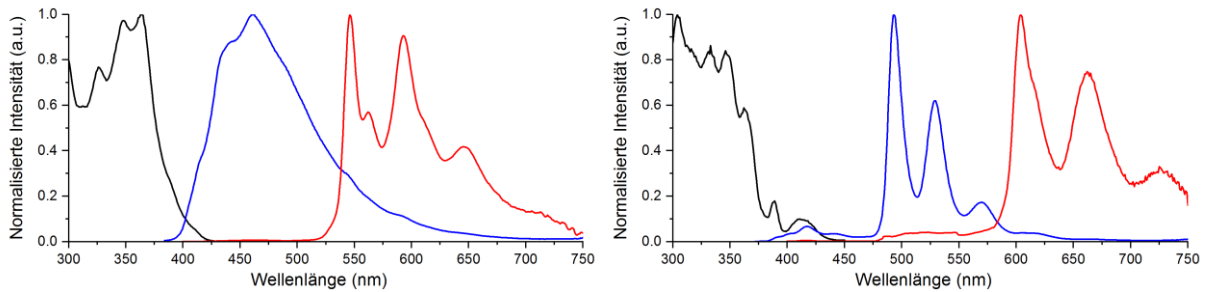


Abbildung 131. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Br DBI (158) mit **G7** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 364 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 593 \text{ nm}$) und **G8** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 346 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 604 \text{ nm}$) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

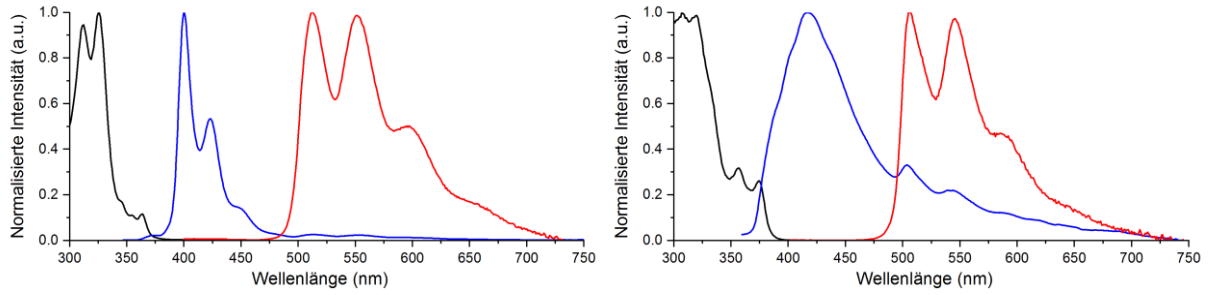


Abbildung 132. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Br DBI (**158**) mit **G9** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 552 \text{ nm}$) und **G10** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

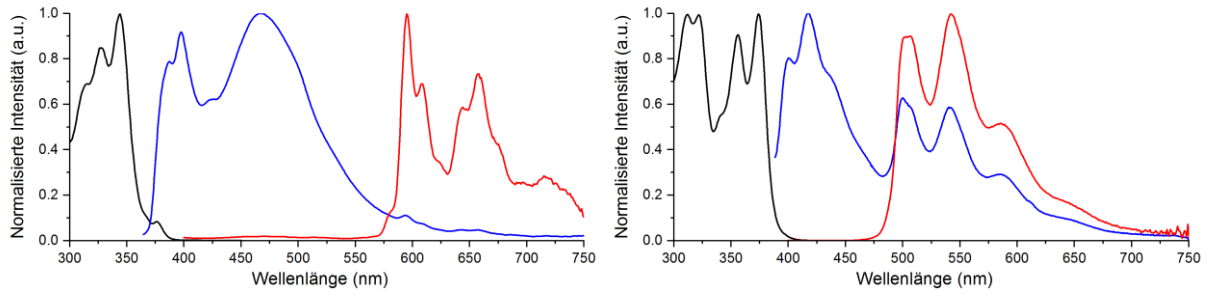


Abbildung 133. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Br DBI (**158**) mit **G11** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 593 \text{ nm}$) und **G12** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 374 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

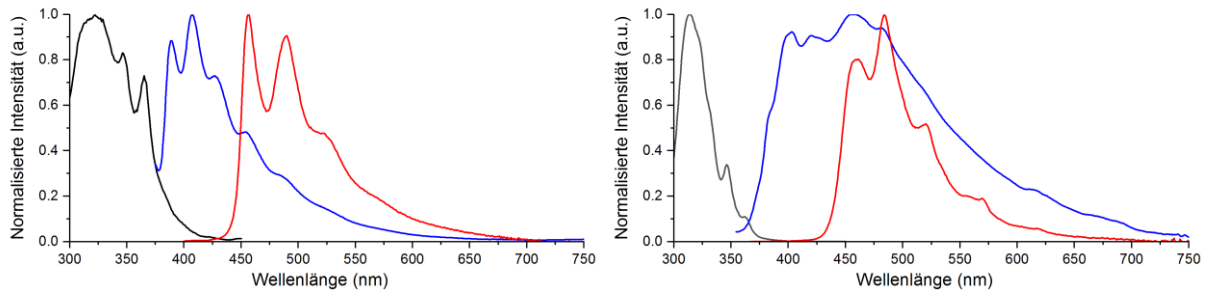


Abbildung 134. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Br DBI (**158**) mit **G13** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 457 \text{ nm}$) und **G14** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 313 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

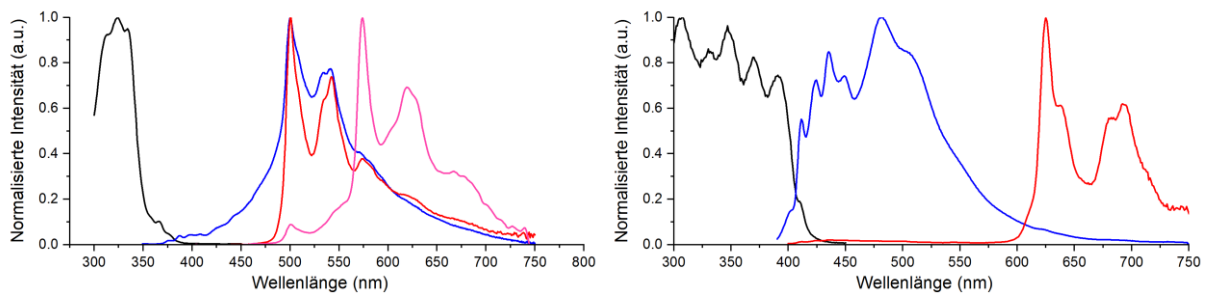


Abbildung 135. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektren (rot und pink). 4-Br DBI (**158**) mit **G15** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 324 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$; pinkes RTP-Spektrum: $\lambda_{\text{ex}} = 399 \text{ nm}$) und **G16** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 372 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

Andere host-guest Systeme

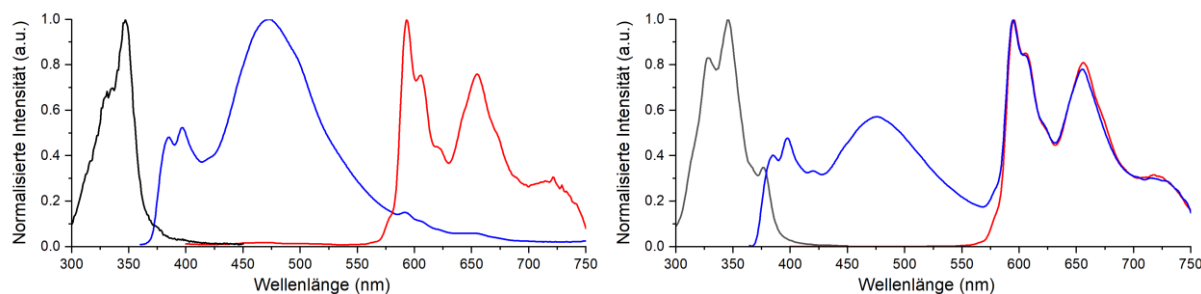


Abbildung 136. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum, *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). 4-Cl DBI (**161**) mit **G11** (links, $\lambda_{\text{ex}} = 347$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 593$ nm) und 4-I DBI (**160**) mit **G11** (rechts, $\lambda_{\text{ex}} = 346$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm) (jeweils 0.1 wt%).^[215]

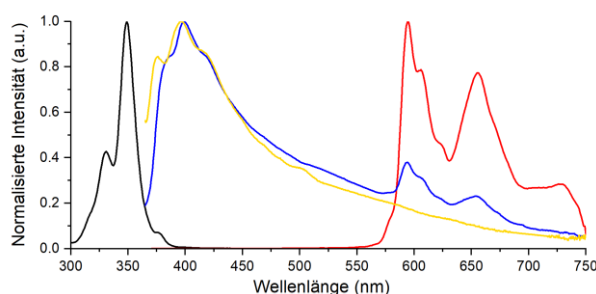


Abbildung 137. *Host-guest*-Matrix-System aus p-Toluylsäure (95 wt %), 4-Br DBI (**158**, 5 wt%) und Pyren-*d*₁₀ (100 ppm). Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (schwarz, $\lambda_{\text{em}} = 595$ nm), *steady-state*-Lumineszenzspektrum (blau) mit Messung ohne DBI (orange) und Phosphoreszenz-Spektrum (rot). $\lambda_{\text{ex}} = 349$ nm.^[215]

5.2.2.4 Phosphoreszierendes Brot

Das Rezept für das Brot stammte aus dem Internet.¹⁰

Trockenhefe (7 g) wurde in Milch (75 mL, 3.8 % Fett) suspendiert. Zucker (5 g) und Salz (250 mg) wurden hinzugegeben und die Mischung für 45 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Währenddessen wurde eine Mischung aus Weizenmehl (125 g), 4-Br DBI (**158**, 1.5 g) und Coronen (**31**, 5 mg; 0.33 wt% bezogen auf **158**) in DCM (125 mL) suspendiert. Das Lösungsmittel wurde bei 600 mbar/50 °C am Rotationsverdampfer entfernt und das Mehl für weitere 10 min bei 8 mbar/50 °C weiter getrocknet, so dass keine Klumpen mehr vorhanden waren. Es wurde in eine Schüssel überführt, mit der Hefe-Milch vermengt und für 5 min zu einem homogenen Teig geknetet. Es wurde kein Mehl überführt, welches an der Kolbenwand klebte. Nach 45 min wurde der Teig in ein mit Butter eingefettetes 1 L Becherglas überführt und mit Aluminiumfolie abgedeckt. Das Becherglas wurde in einen auf 200 °C vorgeheizten Trockenschrank gestellt und für 40 min gebacken. Anschließend wurde die Aluminiumfolie entfernt und für weitere 5 min bei 200 °C gebacken. Nach dem Abkühlen wurde ein Brot erhalten, welches ca. 190 g wog (Abbildung 138). Es wurde gleichzeitig ein zweites Brot als Kontrolle hergestellt, welches exakt gleich zubereitet wurde, jedoch kein 4-Br DBI (**158**) enthielt.

¹⁰ URL: <https://www.chefkoch.de/rezepte/19041004878652/Kastenweissbrot.html> [Stand 13.08.23.]

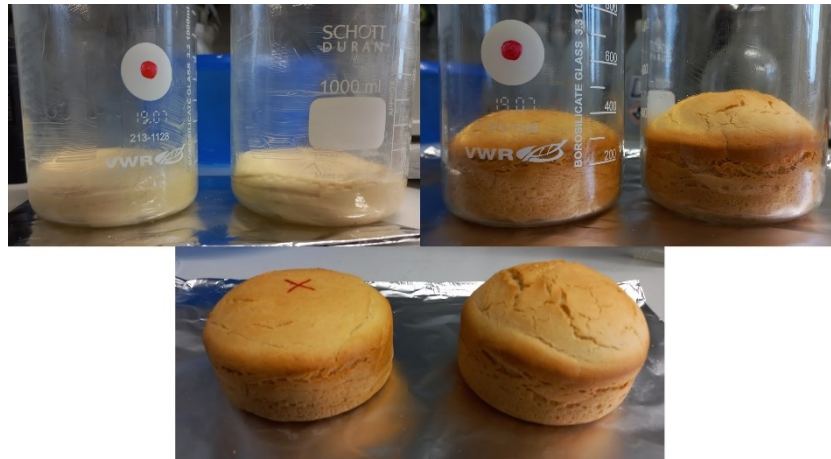


Abbildung 138. (Oben links) Fertige Teige im Becherglas. (Oben rechts) Brote direkt nach dem Backen. (Unten) Fertige Brote. Das Kontrollbrot zeigte praktisch keine Phosphoreszenz (Abbildung 139).

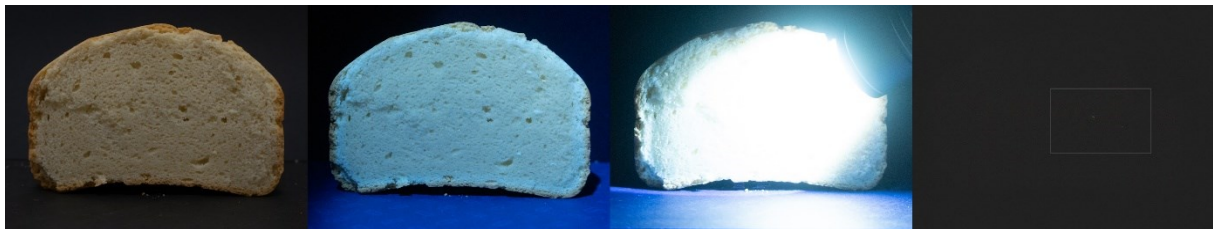
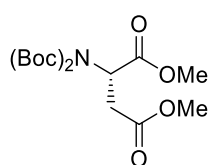


Abbildung 139. Kontrollbrot mit Coronen (31), jedoch ohne 4-Br DBI (158). Von links nach rechts: 1) Brot unter Tageslicht; 2) Brot unter UV-Licht; 3) Brot unter UV Licht (direkte Bestrahlung); 4) ca. 1 s nach Ausschalten der UV-Lampe nach direkter Bestrahlung. $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$. Für 4) wurden Kontrast und Helligkeit des Bildes erhöht und ein Kasten eingefügt, in welchem geringe Phosphoreszenz vorhanden ist.

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 Synthesevorschriften zu Kapitel 3.1

5.3.1.1 Darstellung von Boc₂-Asp(OMe)-OMe (**103**)

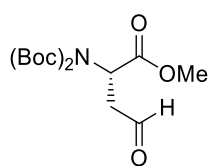


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[177] L-Asparaginsäure (5.00 g, 36.8 mmol, 1.0 Äq., **101**) wurde unter N₂-Atmosphäre in Methanol (75 mL) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Thionylchlorid (8.0 mL, 110 mmol, 3.0 Äq.) wurde mittels einer Spritzenpumpe (1 mL/min) hinzuge tropft und die Reaktionsmischung anschließend unter Entfernung der Kühlung für 36 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand 2x mit Et₂O (50 mL) versetzt und das Lösungsmittel im Vakuum wieder entfernt. Nach Zugabe von mehr Et₂O (50 mL) wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und vollständig getrocknet. H-Asp(OMe)-OMe • HCl (**102**) wurde als farbloser Feststoff erhalten (7.00 g, 35.4 mmol, 96 %). Dieser Feststoff wurde unter N₂-Atmosphäre in DCM (70 mL) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. NEt₃ (9.7 mL, 71.0 mmol, 2.0 Äq.) wurde hinzugegeben und für 10 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Boc₂O (11.6 g, 53.2 mmol, 1.5 Äq.) in drei Portionen hinzugegeben. Es wurde für 48 h unter langsamen Erwärmen auf RT gerührt und anschließend ges. NH₄Cl-Lösung (100 mL) hinzugegeben. Nach starkem Rühren für 20 min wurde die wässrige Phase abgetrennt und die org. Phase nochmals mit ges. NH₄Cl-Lösung (1x 100 mL) gewaschen. Sie wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde unter N₂-Atmosphäre in trockenem MeCN (160 mL) gelöst und anschließend nacheinander DMAP (872 mg, 7.10 mmol, 20 mol%) und Boc₂O (11.6 g, 53.2 mmol, 1.5 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei RT gerührt und anschließend ges. NH₄Cl Lösung (1x 200 mL) hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM). Nach dem Trocknen wurde **103** als gelblicher Feststoff erhalten (11.7 g, 32.4 mmol, 91 %; 88 % über drei Schritte).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 5.46 (s, 1H), 3.73 (d, *J* = 15.4 Hz, 6H), 3.26 (dd, *J* = 16.4 Hz, 7.1 Hz, 1H), 2.75 (dd, *J* = 16.4 Hz, 6.5 Hz, 1H), 1.52 (s, 18H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 171.2, 170.4, 151.7, 83.7, 55.0, 52.6, 52.1, 35.8, 28.1 ppm. **Smp.** 55 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[177]

5.3.1.2 Darstellung von Boc₂-Ala(β-formyl)-OMe (**104**)



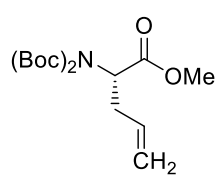
Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[178] Boc₂-Asp(OMe)-OMe (4.00 g, 11.1 mmol, 1.0 Äq., **103**) wurde unter N₂-Atmosphäre in trockenem Et₂O (60 mL) gelöst und auf -80 °C abgekühlt. DIBAL-H (0.95 M in Toluol, 15.1 mL, 14.3 mmol, 1.3 Äq.) wurde mittels einer Spritzenpumpe mit 0.6 mL/min hinzuge tropft und die Reaktionsmischung für 3 h bei -80 °C gerührt. Anschließend wurde eine 10 % Citronensäure Lösung (50 mL, mit NaOH auf pH 7 eingestellt) hinzugegeben, die Kühlung entfernt

und die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan + Ethylacetat, 8 + 1, zwei Säulen nötig, da das Produkt auf der Säule schmiert) aufgereinigt und **104** als farbloses Öl erhalten (2.63 g, 7.94 mmol, 72 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 9.78 (s, 1H), 5.52 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.41 (dd, *J* = 17.8 Hz, 6.8 Hz, 1H), 2.82 (dd, *J* = 17.9 Hz, 6.0 Hz, 1H), 1.50 (s, 18H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 198.6, 170.4, 151.8, 83.9, 53.1, 52.8, 45.1, 28.1 ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[178]

5.3.1.3 Darstellung von Boc₂-Gly(α-Allyl)-OMe (**105**)

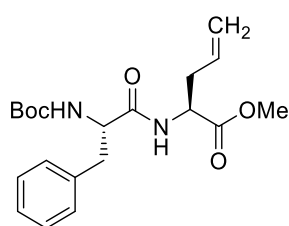


Nach leicht abgewandelten Literaturvorschriften.^[179,180]

Methyltriphenylphosphoniumbromid (3.83 g, 10.7 mmol, 1.35 Äq.) wurde unter N₂-Atmosphäre in trockenem THF (40 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. KO^tBu (1.11 g, 9.92 mmol, 1.25 Äq.) wurde portionsweise über 10 min hinzugegeben und die Reaktionsmischung nach vollständiger Zugabe für 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Boc₂-Ala(β-formyl)-OMe (2.63 g, 7.94 mmol, 1.0 Äq., **104**) in trockenem THF (15 mL) über 10 min hinzugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 4.5 h bei 0 °C weitergerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl Lösung (50 mL) und Wasser (50 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan + Ethylacetat, 8 + 1) aufgereinigt und **105** als farbloses Öl erhalten (2.14 g, 6.50 mmol, 82 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 5.84 – 5.69 (m, 1H), 5.09 (d, *J* = 17.1 Hz, 1H), 5.05 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 4.96 (dd, *J* = 10.0 Hz, 5.1 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.85 (dt, *J* = 14.5 Hz, 5.4 Hz, 1H), 2.65 (dt, *J* = 14.5 Hz, 9.3 Hz, 1H), 1.60 – 1.36 (m, 18H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 171.0, 152.1, 134.1, 118.1, 83.2, 57.7, 52.3, 34.6, 28.1 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2980, 1745, 1698, 1366, 1256, 1223, 1151, 1121, 995, 918, 845, 783, 760. **HR-MS (ESI):** Berechnet für C₁₆H₂₇NNaO₆⁺ [M+Na]⁺: *m/z* = 352.17306, gefunden: *m/z* = 352.17314.

5.3.1.4 Darstellung von Boc-Phe-Gly(α-Allyl)-OMe (**106**)

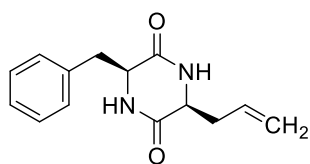


Boc₂-Gly(α-Allyl)-OMe (2.00 g, 6.07 mmol, 1.0 Äq., **105**) wurde unter N₂-Atmosphäre in trockenem DCM (60 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. TFA (4.6 mL, 60 mmol, 10 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h unter langsamen Erwärmen auf RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und verbliebene TFA azeotrop mit DCM, MeOH und Toluol nacheinander so lange entfernt, bis ein Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde getrocknet und anschließend unter N₂-Atmosphäre in trockenem DCM (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt, Boc-Phe-OH (1.60 g,

6.07 mmol, 1.0 Äq.) und NEt_3 (1.66 mL, 12.0 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben und für 10 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde HBTU (2.28 g, 6.07 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung unter langsamen Erwärmen auf RT für 21 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit DCM (40 mL) verdünnt und mit ges. NH_4Cl Lösung (1x 100 mL) und ges. NaHCO_3 Lösung (1x 100 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan + Ethylacetat, 4 + 1) aufgereinigt und **106** als farbloser Feststoff erhalten (1.99 g, 5.34 mmol, 88 %).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_3CN) δ = 7.29 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.23 (dd, J = 7.9 Hz, 2.3 Hz, 3H), 6.94 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 5.73 (ddt, J = 17.2 Hz, 10.1 Hz, 7.1 Hz, 1H), 5.51 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 5.13 (dd, J = 17.1 Hz, 1.8 Hz, 1H), 5.09 (dd, J = 10.4 Hz, 1.8 Hz, 1H), 4.46 (td, J = 7.6 Hz, 5.3 Hz, 1H), 4.28 (q, J = 8.4 Hz, 7.9 Hz, 1H), 3.67 (s, 3H), 3.11 (dd, J = 14.2 Hz, 5.0 Hz, 1H), 2.80 (dd, J = 14.1 Hz, 9.3 Hz, 1H), 2.54 (dt, J = 13.1 Hz, 6.3 Hz, 1H), 2.44 (dt, J = 14.4 Hz, 7.4 Hz, 1H), 1.34 (s, 9H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CD_3CN)** δ = 172.7, 172.4, 156.3, 138.6, 134.0, 130.3, 129.3, 127.5, 119.0, 80.0, 56.5, 52.9, 52.7, 38.5, 36.6, 28.4 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3285, 2979, 1744, 1655, 1531, 1438, 1391, 1365, 1272, 1169, 1049, 1023, 919, 858, 696. **HR-MS (ESI):** Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NaO}_5^+$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: m/z = 399.18904, gefunden: m/z = 399.18909. **Smp.** 75–78 °C.

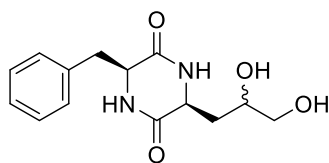
5.3.1.5 Darstellung von cyclo-(Phe-Gly(α -Allyl)) (99)



Boc-Phe-Gly(α -Allyl)-OMe (1.78 g, 4.73 mmol, 1.0 Äq. **106**) wurde unter N_2 -Atmosphäre in trockenem DCM (50 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. TFA (3.6 mL, 47 mmol, 10 Äq.) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h unter langsamen Erwärmen auf RT gerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und verbliebene TFA azeotrop mit DCM, MeOH und Toluol nacheinander so lange entfernt, bis ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde in MeCN (40 mL) gelöst, mit NEt_3 (0.98 mL, 7.15 mmol, 1.5 Äq.) versetzt und für 10 min bei RT gerührt. Anschließend wurde HCO_2H (0.71 mL, 18.9 mmol, 4.0 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 7 h auf 65 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit THF (50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen wurde **99** als farbloser Feststoff erhalten (835 mg, 3.42 mmol, 72 %).

$^1\text{H NMR}$ (360 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 8.18 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.35 – 7.18 (m, 3H), 7.15 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 5.16 (dq, J = 10.3 Hz, 7.0 Hz, 1H), 4.77 (dd, J = 12.4 Hz, 8.1 Hz, 2H), 4.19 (s, 1H), 3.65 (s, 1H), 3.14 (dd, J = 13.4 Hz, 3.7 Hz, 1H), 2.84 (dd, J = 13.4 Hz, 4.9 Hz, 1H), 1.98 – 1.73 (m, 1H), 1.40 (dt, J = 14.0 Hz, 6.9 Hz, 1H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (91 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)** δ = 166.4, 166.0, 136.1, 133.4, 130.4, 128.1, 126.6, 117.8, 55.3, 53.6, 38.2, 37.9 ppm. **IR (ATR)** $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3187, 3053, 2978, 2890, 1661, 1496, 1459, 1341, 1210, 1096, 1020, 930, 915, 820, 776, 753, 695. **MS (EI, 70 eV):** Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2^+$ [M] $^+$: m/z = 244.12063, gefunden: m/z = 244.12042. **Smp.** 252–254 °C (Zersetzung).

5.3.1.6 Darstellung von *cyclo*-(Phe-Gly(2,3-dihydroxypropyl)) (**100**)

cyclo-(Phe-Gly(α -Allyl)) (200 mg, 819 μ mol, 1.0 Äq., **99**) wurde in einer Mischung aus *t*-BuOH (4 mL) und pH 4 Pufferlösung (4 mL) suspendiert. NMO (50 wt% in H₂O, 20.0 μ L, 982 μ mol, 1.2 Äq.) und K₂OsO₄ • 2H₂O (7.5 mg, 20.5 μ mol, 3 mol%) wurden nacheinander

hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Na₂S₂O₅ (950 mg, 5.00 mmol, 6.1 Äq.) in H₂O (2 mL) beendet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck komplett entfernt. Der Rückstand wurde in MeOH (10 mL) suspendiert, für 1 min zum Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen über eine Filtersäule (MeOH) von unlöslichen Feststoffen getrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über eine Säule mit RP-18 Kieselgel aufgereinigt (Durchmesser ca. 3 cm, Höhe ca. 6 cm; Laufmittel: H₂O + MeCN, 11 + 1). Da nach dem Entfernen des Lösungsmittels von den vereinigten Produktfraktionen das Produkt **100** zu fest an der Glaskolbenwand klebte, wurde es in Aceton gelöst, dieses für 5 min zum Refluxieren erhitzt und das Produkt anschließend durch Zugabe von Cyclohexan unter Ultraschall ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wodurch sich ein leicht-abkratzbarer Feststoff-Film am Kolbenrand bildete. Der Prozess wurde so lange wiederholt, bis der gesamte Feststoff aus dem Glaskolben entfernt werden konnte. Auf diese Weise konnte **100** als farbloses Pulver erhalten werden (193 mg, 696 μ mol, 85 %).

1. Stereoisomer:

¹H NMR (360 MHz, D₂O) δ = 7.47 – 7.29 (m, 3 H), 7.21 (m, 2 H), 4.45 (m, 1 H), 3.98 – 3.89 (m, 1 H), 3.62 (td, J = 9.8 Hz, J = 3.7 Hz, 1 H), 3.35 – 3.24 (m, 2 H), 3.22 – 3.13 (m, 1 H), 3.09 – 2.95 (m, 1 H), 0.84 – 0.72 (m, 1 H), 0.55 – 0.42 (m, 1 H) ppm. ¹³C NMR (91 MHz, D₂O) δ = 169.28, 168.27, 134.5, 130.3, 128.6, 127.5, 69.1, 64.7, 55.3, 51.9, 38.5, 36.6 ppm.

2. Stereoisomer:

¹H NMR (360 MHz, D₂O) δ = 7.48 – 7.31 (m, 3 H), 7.21 (m, 2 H), 4.52 – 4.47 (m, 1 H), 3.95 (m, 1 H), 3.40 – 3.28 (m, 3 H), 3.22 – 3.14 (m, 1 H), 3.07 – 2.97 (m, 1 H), 1.39 – 1.17 (m, 1 H), -0.45 (t, $3J_{HH}$ = 12.7 Hz, 1 H) ppm. ¹³C NMR (91 MHz, D₂O) δ = 170.0, 168.7, 134.4, 130.3, 128.6, 127.6, 66.6, 65.0, 55.4, 50.7, 38.3, 36.4 ppm.

Die genaue Zuordnung erfolgte bereits in der Masterarbeit mittels 2D-NMR.^[174]

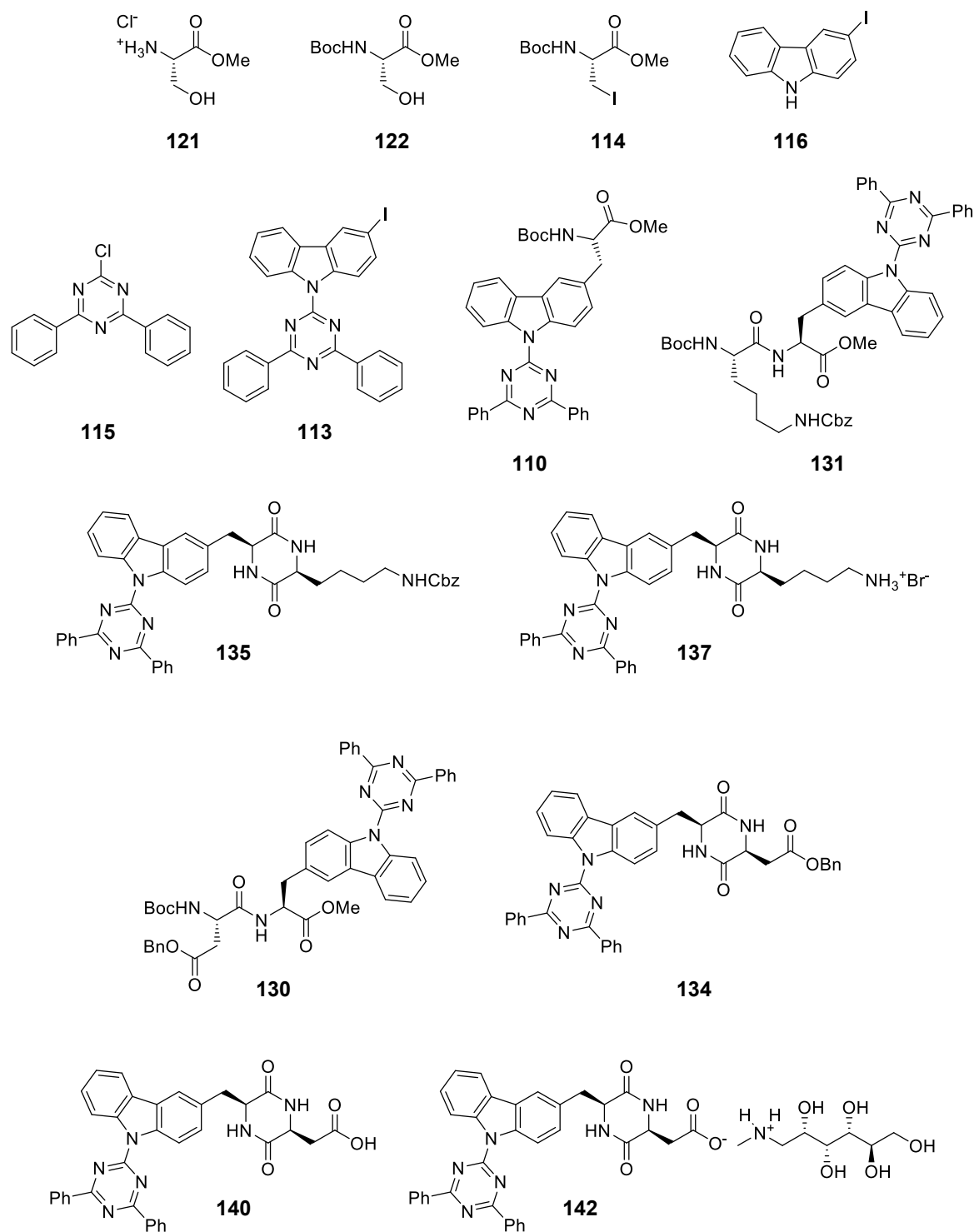
HRMS (EI, 70 eV) Berechnet für C₁₄H₁₈N₂O₄⁺ [M]⁺: 278.12611, gefunden m/z = 278.12589.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3378, 3186, 3029, 2889, 1660, 1462, 1341, 1245, 1100, 1036, 844, 754, 699.

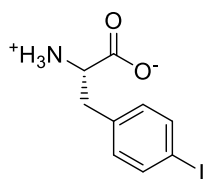
Smp. 226–228 °C (Zersetzung).

5.3.2 Synthesevorschriften zu Kapitel 3.2

Die Darstellungen und Eigenschaften der folgenden Moleküle wurden bereits in der Veröffentlichung^[184] beschrieben und sind daher hier nicht extra aufgeführt:



5.3.2.1 Darstellung von 4-Iod-L-Phenylalanin (125)

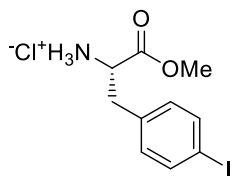


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[195] L-Phenylalanin (10.0 g, 60.5 mmol, 5.0 Äq.) wurde bei RT portionsweise zu einer Lösung von konz. H₂SO₄ (7.6 mL) in Essigsäure (60 mL) gegeben. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurden nacheinander KIO₃ (2.60 g, 12.1 mmol, 1.0 Äq.) und I₂ (6.14 g, 24.1 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 18 h bei 75 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Danach wurde NaIO₄ (180 mg, 0.84 mmol, 7 mol%) hinzugegeben und für weitere 4 h bei 75 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung am Rotationsverdampfer auf ca. 50 mL eingengt und Wasser (150 mL) hinzugegeben. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und mit DCM (2x 50 mL) gewaschen. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von 5 N KOH auf 6 eingestellt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und dieser aus H₂O+EtOH (1+1) umkristallisiert. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde das Produkt als sehr feine, kristalline Plättchen erhalten (11.9 g, 40.8 mmol, 67 %).

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆ + 1 Tropfen TFA) δ = 8.23 (s, 3H), 7.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.17 (q, *J* = 5.9 Hz, 1H), 3.04 (qd, *J* = 14.4 Hz, 6.5 Hz, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆ + 1 Tropfen TFA)** δ = 170.7, 137.8, 135.0, 132.3, 93.7, 53.4, 35.7 ppm. **Smp.** 258–260 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[195]

5.3.2.2 Darstellung von H-Phe(4-I)-OMe • HCl (126)

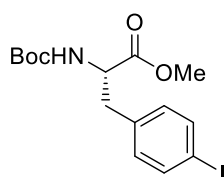


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[195] 4-Iod-L-Phenylalanin (**125**, 3.49 g, 12.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter N₂-Atmosphäre in Methanol (24 mL) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. SOCl₂ (1.74 mL, 24.0 mmol, 2.0 Äq.) wurde über 15 min hinzuge tropft und die Kühlung anschließend entfernt. Die Reaktionsmischung wurde für 19 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Et₂O (50 mL) suspendiert, filtriert und mit Et₂O (75 mL) nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt als leicht gelblicher Feststoff erhalten (3.94 g, 11.5 mmol, 96 %).

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.70 (s, 3H), 7.68 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.07 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.25 (s, 1H), 3.67 (s, 3H), 3.21 – 3.05 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆)** δ = 169.2, 137.3, 134.5, 131.9, 93.5, 52.9, 52.7, 35.2 ppm. **Smp.** 194–197 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[195]

5.3.2.3 Darstellung von Boc-Phe(4-I)-OMe (119)

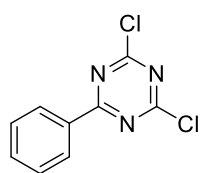


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[341] H-Phe(4-I)-OMe • HCl (**126**, 3.76 g, 11.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (35 mL) suspendiert und mit NEt₃ (3.1 mL, 22.0 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde auf 0 °C abgekühlt und Boc₂O (3.00 g, 13.8 mmol, 1.25 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter langsamen Erwärmen auf RT für 22 h gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 1 N HCl (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM (2x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaHCO₃ Lösung (3x 30 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das so erhaltene bräunliche Öl (4.41 g) wurde säulenchromatographisch (DCM) aufgereinigt. Das Produkt wurde als bräunlicher Feststoff (3.43 g, 7.50 mmol, 71 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.61 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 4.98 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 4.56 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.02 (ddd, *J* = 57.3 Hz, 13.9 Hz, 6.0 Hz, 2H), 1.41 (s, 8H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 172.2, 155.1, 137.7, 135.9, 131.4, 92.6, 80.2, 54.3, 52.4, 38.0, 28.4 ppm. Smp. 78–80 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[341]

5.3.2.4 Darstellung von 2,4-Dichlor-6-phenyl-1,3,5-triazin (128)

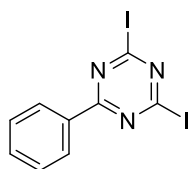


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[196] Magnesiumspäne (1.79 g, 73.5 mmol, 1.0 Äq.) wurden unter Vakuum in einem Schlenkcolben ausgeheizt. Unter N₂-Atmosphäre wurden trockenes THF (50 mL) und 1,2-Dibromethan (0.3 mL, 3.5 mmol, 5 mol%) hinzugegeben und für 15 min bei RT gerührt. Eine Lösung von Brombenzol (7.70 mL, 73.5 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (40 mL) wurde über 15 min zu der Suspension hinzugegeben und diese mittels eines Wasserbades (20 °C) gekühlt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h auf 45 °C erhitzt und anschließend auf -25 °C abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde eine Lösung von Cyanurchlorid (13.6 g, 73.5 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (50 mL) über 10 min hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h bei -25 °C gerührt. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und bei Umgebungstemperatur für weitere 16 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 1 N HCl (150 mL) gegeben und mit DCM extrahiert (4 x 50 mL). Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde aus *n*-Heptan (150 mL) umkristallisiert, wobei sich nicht alles in der Hitze löste. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und säulenchromatographisch (Cyclohexan + Ethylacetat, 4+1) von polaren Verunreinigungen abgetrennt. Der Rückstand wurde erneut aus *n*-Heptan (150 mL) umkristallisiert, woraufhin das Produkt als lange, leicht gelbliche Kristalle erhalten wurde (8.70 g). Durch Einengen der Mutterlauge und weiterem Auskristallisieren bei -25 °C wurden weitere 2.70 g des Produktes erhalten. Insgesamt wurden 11.4 g (50.4 mmol, 69 %) des Produktes erhalten.

¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ = 8.49 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.80 – 7.60 (m, 1H), 7.59 – 7.37 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 174.9, 172.1, 134.9, 132.7, 130.0, 129.2 ppm. **Smp.** 120 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[196]

5.3.2.5 Darstellung von 2,4-Diod-6-phenyl-1,3,5-triazin (118)

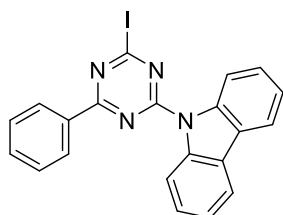


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[187] 2,4-Dichlor-6-phenyl-1,3,5-triazin (**128**, 6.78 g, 30.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde in TFA (30 mL) suspendiert und bei 0 °C HI (57 wt% in H₂O, 15.8 mL, 120 mmol, 4.0 Äq.) über 2 min hinzugegeben. Die Lösung wurde für 16 h bei 0 °C - RT gerührt und anschließend durch Zugabe von 5 N NaOH (72 mL, 360 mmol, 12 Äq.) fast vollständig neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit H₂O (100 mL) nachgewaschen und in DCM (120 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit einer Mischung aus 1 N NaOH (100 mL) und ges. Na₂S₂O₃ Lösung (10 mL) gewaschen und die wässrige Phase mit DCM (50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde aus *n*-Heptan (200 mL) umkristallisiert, wobei sich in der Hitze nicht alles vollständig löste. Nach Abkühlen auf RT, Abfiltrieren und Trocknen des ausgefallenen Feststoffes wurde das Produkt als farblose Nadeln erhalten (9.20 g, 22.4 mmol, 75 %).

¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ = 8.43 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.67 – 7.59 (m, 1H), 7.50 (dd, *J* = 8.3 Hz, 7.4 Hz, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 170.3, 139.8, 134.6, 132.4, 129.9, 129.1 ppm. **Smp.** 191 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[187]

5.3.2.6 Darstellung von 9-(4-Iod-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-9*H*-carbazol (117)

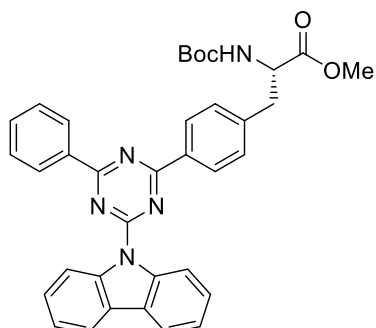


In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurde unter N₂-Atmosphäre Carbazol (**36**, 2.15 g, 12.8 mmol, 1.05 Äq.) in trockenem THF (36 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. NaH (60 % Dispersion in Mineralöl, 513 mg, 12.8 mmol, 1.05 Äq.) wurde portionsweise hinzugegeben und die Lösung für 15 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 2,4-Diod-6-phenyl-1,3,5-triazin (**118**, 5.00 g, 12.2 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem THF (22 mL) über 5 min hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 17 h bei 0 °C - RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl Lösung (5 mL) und H₂O (50 mL) beendet und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser wurde in Aceton (30 mL) suspendiert, zum Sieden erhitzt und schnell abfiltriert. Dasselbe wurde mit EtOAc (30 mL) wiederholt. Nach dem Trocknen wurde **117** als farbloses Pulver (3.87 g, 8.63 mmol, 71 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.55 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 8.01 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.65 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.57 (dt, *J* = 15.9 Hz, 7.4 Hz, 4H), 7.43 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 171.4, 161.6, 140.8, 138.7, 134.5, 133.6, 129.6, 129.1, 127.5, 127.1, 124.2, 119.8, 118.2 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1524, 1486, 1448, 1370, 1312, 1229, 1173,

1093, 976, 916, 815, 791, 768, 752, 719, 698, 680, 669. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für $C_{21}H_{13}N_4I^+$ $[M]^+$: $m/z = 448.01795$, gefunden: $m/z = 448.01706$. **Smp.** 232 °C.

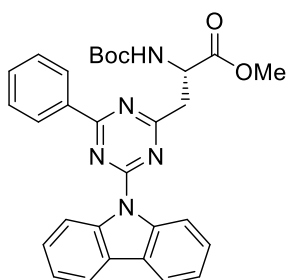
5.3.2.7 Darstellung von *N*-(*Tert*-butoxycarbonyl)-*para*-(4-(9*H*-carbazol-9-yl)-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-*L*-phenylalanin Methylester (**111**)



9-(4-Iod-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-9*H*-carbazol (**117**, 1.85 g, 4.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einem ausgeheiztem Schlenkcolben unter N_2 -Atmosphäre in trockenem THF (20 mL) suspendiert und auf -50 °C gekühlt. $iPrMgCl \cdot LiCl$ (1.3 M in THF, 3.3 mL, 4.30 mmol, 1.05 Äq.) wurde über 5 min hinzugegropft und nach vollständiger Zugabe für 45 min bei -50 °C gerührt. Eine Lösung von trockenem $ZnCl_2$ (842 mg, 6.18 mmol, 1.5 Äq. in 15 mL THF) wurde über 5 min hinzugegeben, für weitere 5 min gerührt und die Reaktionsmischung anschließend über 30 min auf 0 °C erwärmt. Zur rotbräunlichen Suspension wurden nacheinander SPhos (135 mg, 330 μ mol, 8 mol%), $Pd(OAc)_2$ (37 mg, 165 μ mol, 4 mol%) und Boc-Phe(4-I)-OMe (**119**, 2.00 g, 4.53 mmol, 1.1 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 17 h auf 50 °C erwärmt, wobei erst eine Entfärbung eintrat, und später eine leichte Grünfärbung der Suspension. Nach dem Kühlen auf RT wurden DCM (200 mL), ges. NH_4Cl Lösung (80 mL) und H_2O (20 mL) hinzugegeben und die Mischung filtriert. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (DCM) aufgereinigt. Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten, der in einer Mischung aus MeOH (20 mL) und Aceton (5 mL) suspendiert und direkt wieder abfiltriert wurde. Nach dem Trocknen wurde **111** als farbloser Feststoff erhalten (810 mg, 1.35 mmol, 33 %).

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.12$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.72 (dd, $J = 8.2$ Hz, 1.5 Hz, 2H), 8.65 (s, 2H), 8.21 – 7.95 (m, 2H), 7.70 – 7.53 (m, 5H), 7.43 (td, $J = 7.4$ Hz, 0.9 Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 5.08 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.71 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 3.23 (ddd, $J = 52.2$ Hz, 14.0 Hz, 5.9 Hz, 2H), 1.46 (s, 9H) ppm. **^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$)** $\delta = 172.5, 172.3, 172.2, 165.3, 155.2, 141.4, 139.2, 136.4, 135.2, 132.8, 129.9, 129.5, 129.2, 128.9, 127.1, 126.8, 123.4, 119.8, 117.9, 80.3, 54.5, 52.5, 38.7, 28.5$ ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 1732, 1687, 1589, 1524, 1488, 1446, 1371, 1333, 1246, 1166, 1004, 821, 778, 753, 721, 703. **HR-MS (ESI):** Berechnet für $C_{36}H_{34}N_5O_4^+$ $[M+H]^+$: $m/z = 600.26053$, gefunden: $m/z = 600.25987$. **Smp.** 191–193 °C.

5.3.2.8 Darstellung von *N*-(*Tert*-butoxycarbonyl)- β -(4-(9*H*-carbazol-9-yl)-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-*L*-alanin Methylester (**112**)

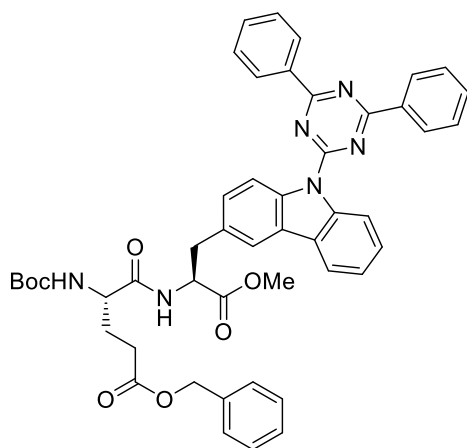


Nach einer leicht abgeänderten Literaturvorschrift.^[185] Zink wurde nach einer Literaturvorschrift aktiviert.^[342] Zink (327 mg, 5.0 mmol, 5.0 Äq.) wurde für 3 min bei RT in 1 N HCl suspendiert (5 mL). Die Flüssigkeit wurde abdekantiert und der Feststoff nacheinander mit MeOH (3x 5 mL) und Et_2O (3x 5 mL) gewaschen. Das aktivierte Zink wurde in einen Schlenkcolben überführt und im Vakuum mit einer Heißluftpistole für

mehrere Minuten getrocknet. Anschließend wurden unter N₂-Atmosphäre trockenes DMF (5 mL) und I₂ (38 mg, 0.15 mmol, 15 mol%) hinzugegeben und für 5 min bei RT gerührt. Nach Kühlen der Suspension auf 0 °C wurde Boc-β-Iod-Ala-OMe (**114**, 330 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben, das Eisbad entfernt und für 3 h bei RT gerührt. Es erfolgte nacheinander die Zugabe von Pd₂(dba)₃ (46 mg, 50 μmol, 5 mol%), XPhos (48 mg, 100 μmol, 10 mol%) und von 9-(4-Iod-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-9*H*-carbazol (**117**, 448 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.). Die Reaktionsmischung wurde für 15 h auf 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden die Reaktionsmischung direkt auf eine kurze Säule (Kieselgel, equilibriert mit DCM) gegeben und das Produkt mit DCM eluiert. Das so erhaltene, rohe Produktgemisch wurde vom Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (mehrere Stufen, 1. 20 % Cyclohexan in DCM, 2. 100 % DCM, 3. 5 % MeOH in DCM). **112** wurde als farbloser Feststoff erhalten (87 mg, 166 μmol, 17 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 9.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.61 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 8.06 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.72 – 7.60 (m, 3H), 7.57 (ddd, *J* = 8.5 Hz, 7.2 Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.43 (td, *J* = 7.4 Hz, 1.0 Hz, 2H), 5.78 (s, 1H), 4.98 (s, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.77 – 3.51 (m, 2H), 1.42 (s, 9H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 176.1, 172.3, 171.9, 164.6, 155.6, 139.1, 135.6, 133.3, 129.4, 129.1, 127.3, 127.0, 123.8, 119.8, 118.2, 80.3, 52.8, 51.4, 40.8, 28.5 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3440, 2978, 1717, 1534, 1487, 1448, 1375, 1334, 1250, 1216, 1162, 1064, 1020, 992, 849, 810, 773, 755, 725, 700, 683. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für C₃₀H₂₉N₅O₄⁺ [M]⁺: *m/z* = 523.22141, gefunden: *m/z* = 523.22126. **Smp.** 185 °C (Zersetzung).

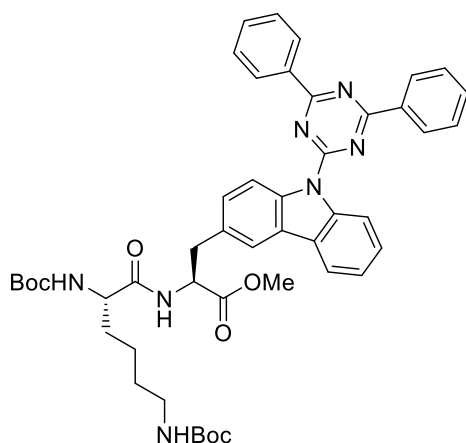
5.3.2.9 Darstellung von Boc-Glu(OBn)-Ala(3-(DPhCz(3-T)))-OMe (**129**)



Boc-Ala(3-(DPhCz(3-T)))-OMe (**110**, 924 mg, 1.63 mmol, 1.0 Äq.) wurde in trockenem DCM (25 mL) gelöst und mit TFA (1.26 mL, 16.3 mmol, 10 Äq.) versetzt. Die intensivgelbe Lösung wurde für 18 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Verbleibende TFA wurde durch Zugabe und anschließendes Evaporieren von DCM, MeOH und Toluol so lange wiederholt, bis ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde in einer Mischung aus trockenem DCM (25 mL) und trockenem DMF (8 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und nacheinander mit NEt₃ (0.5 mL, 3.59 mmol, 2.2 Äq.), Boc-Glu(OBn)-OH (577 mg, 1.71 mmol, 1.05 Äq.) und HBTU (649 mg, 1.71 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Die Kühlung wurde entfernt und die Reaktionsmischung für 3 d unter starkem Rühren bei RT gerührt. Anschließend wurde Methanol (50 mL) hinzugegeben und die Suspension für 2 h bei -18 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH (25 mL) nachgewaschen. Anschließend wurde der Feststoff in Aceton (20 mL) suspendiert, zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert. Nach dem Trocknen wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (1.21 g, 1.48 mmol, 91 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 9.16 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 9.11 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.92 – 8.60 (m, 4H), 8.13 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.72 – 7.59 (m, 7H), 7.45 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.34 – 7.23 (m, 4H)*, 7.01 – 6.62 (m, 1H), 5.24 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.13 – 4.83 (m, 3H), 4.23 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.36 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 2.69 – 2.29 (m, 2H), 2.14 (dd, *J* = 13.5 Hz, 7.2 Hz, 1H), 2.03 – 1.81 (m, 1H), 1.40 (d, *J* = 1.3 Hz, 9H) ppm. *Integral 7 im Spektrum, überlagert von CHCl₃-Signal. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 173.3, 172.6, 171.9, 171.5, 165.3, 155.7, 139.5, 138.5, 136.4, 135.8, 132.9, 130.8, 129.3, 129.0, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 127.3, 127.2, 126.5, 123.5, 120.5, 120.0, 118.04, 117.96, 80.2, 66.6, 53.9, 53.8, 52.6, 38.0, 30.6, 28.4, 28.2 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3314, 1741, 1732, 1692, 1651, 1526, 1455, 1445, 1375, 1346, 1169, 1054, 833, 818, 786, 726, 704, 684. **HR-MS (ESI):** Berechnet für C₄₈H₄₆N₆NaO₇⁺ [M+H]⁺: *m/z* = 841.33202, gefunden: *m/z* = 841.33158. **Smp.** 216 °C (Zersetzung).

5.3.2.10 Darstellung von Boc-Lys(Boc)-Ala(3-(DPhCz(3-T)))-OMe (132)



Boc-Ala(3-(DPhCz(3-T)))-OMe (**110**, 453 mg, 756 μmol, 1.0 Äq.) wurde in trockenem DCM (10 mL) gelöst und mit TFA (584 μL, 7.56 mmol, 10 Äq.) versetzt. Die intensivgelbe Lösung wurde für 18 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Verbleibende TFA wurde durch Zugabe und anschließendes Evaporieren von DCM, MeOH und Toluol so lange wiederholt, bis ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde in einer Mischung aus trockenem DCM (10 mL) und trockenem DMF (2 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und nacheinander

mit NEt₃ (0.23 mL, 1.66 mmol, 2.2 Äq.), Boc-Lys(Boc)-OH (288 mg, 832 μmol, 1.1 Äq.) und HBTU (315 mg, 832 μmol, 1.1 Äq.) versetzt. Die Kühlung wurde entfernt und die Reaktionsmischung für 3 d unter starkem Rühren bei RT gerührt. Anschließend wurde Aceton (15 mL) hinzugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Aceton (15 mL) nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (509 mg, 612 μmol, 81 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 9.16 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 9.09 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.76 (dd, *J* = 8.1 Hz, 1.6 Hz, 4H), 8.11 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.78 – 7.49 (m, 7H), 7.44 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.37 (dd, *J* = 8.5 Hz, 1.8 Hz, 1H), 6.59 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.09 (s, 1H), 5.02 – 4.92 (m, 1H), 4.61 – 4.27 (m, 1H), 4.05 (s, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.38 (dd, *J* = 13.4 Hz, 6.6 Hz, 1H), 3.32 (dd, *J* = 14.7 Hz, 5.8 Hz, 1H), 3.02 (s, 2H), 1.79 (s, 1H), 1.64 – 1.49 (m, 4H), 1.47 – 1.36 (m, 19H), 1.35 – 1.24 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 172.6, 172.0, 165.3, 156.3, 139.5, 138.4, 136.4, 132.9, 131.0, 129.3, 129.0, 128.3, 127.3, 127.1, 126.6, 123.5, 120.5, 120.0, 118.0, 80.2, 79.2, 54.8, 53.6, 52.6, 39.9, 38.1, 29.8, 28.6, 28.4, 22.6 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3325, 2933, 1733, 1683, 1650, 1525, 1456, 1445, 1347, 1272, 1250, 1170, 866, 818, 766, 704, 684. **HR-MS (ESI):** Berechnet für C₄₇H₅₄N₇O₇⁺ [M+H]⁺: *m/z* = 828.40792, gefunden: *m/z* = 828.40729. **Smp.** 220 °C (Zersetzung).

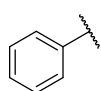
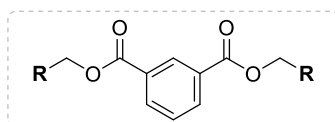
5.3.3 Synthesevorschriften zu Kapitel 3.3

Diejenigen der nachfolgenden Synthesen, welche von Jonas Bentrup im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter meiner Anleitung durchgeführt wurden, sind mit einem „[JB]“ in der Überschrift gekennzeichnet. Die Vorschriften wurden von ihm erstellt und für diese Arbeit teilweise leicht umgeschrieben.

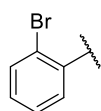
Isophthalsäure (**13**) wurde von Alfa Aesar™ bezogen (No. A14445; LOT Y07C005); genauso wie Isophthaloylchlorid (**155**) (No. A15904). Kommerzielles **155** wurde für alle Synthesen verwendet, die nicht mit „[JB]“ in der Überschrift gekennzeichnet sind.

Die Darstellungen und Eigenschaften der folgenden Moleküle wurden bereits im *preprint*^[215] beschrieben und sind daher hier nicht extra aufgeführt:

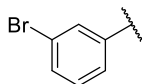
DBIs:



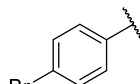
147



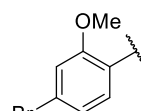
156



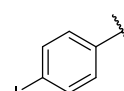
157



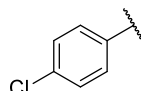
158



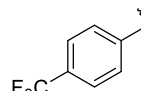
159



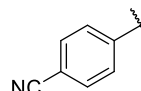
160



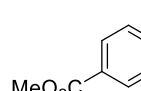
161



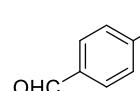
162



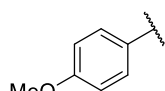
163



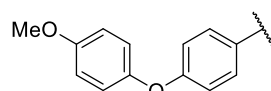
164



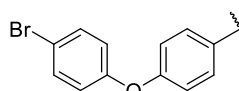
165



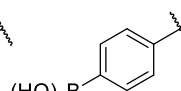
167



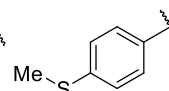
168



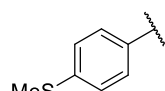
169



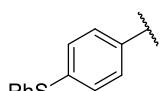
170



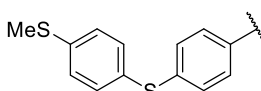
199



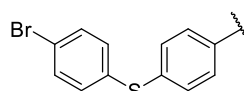
171



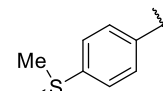
172



173



174

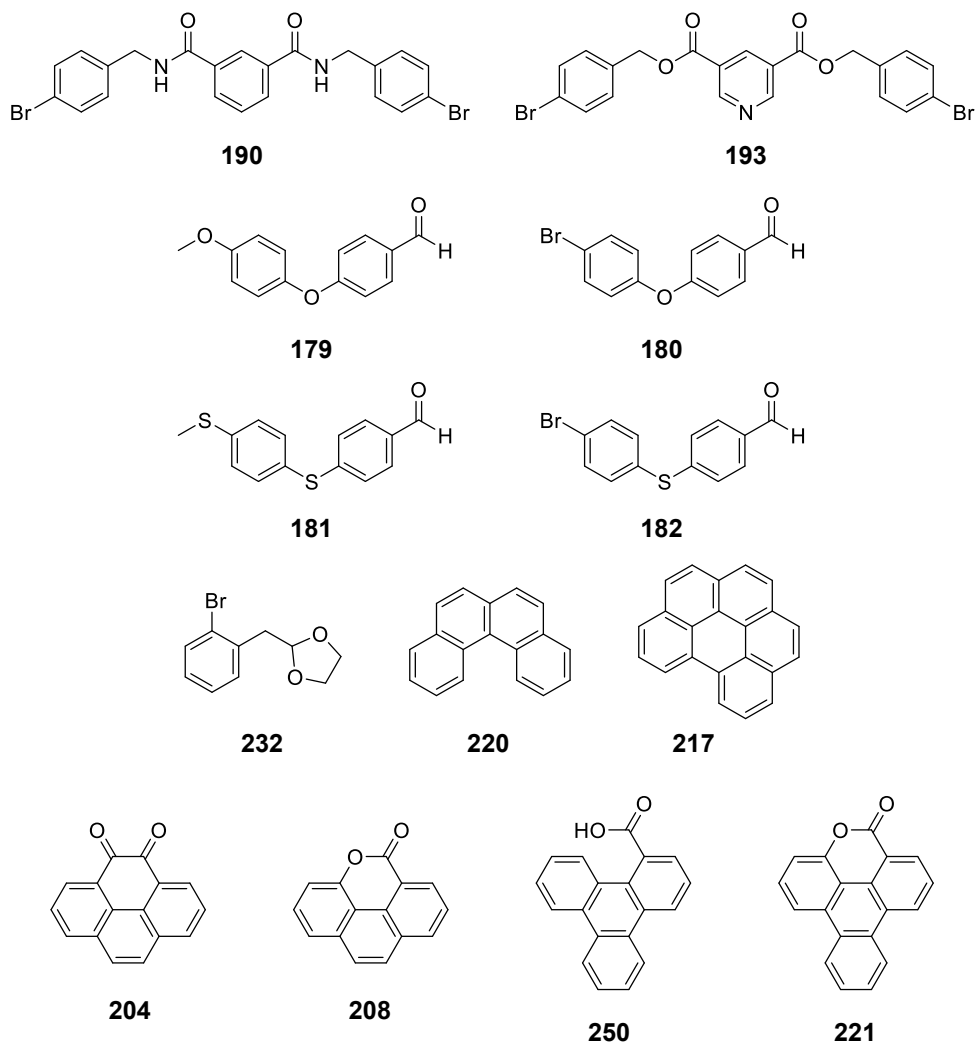


200

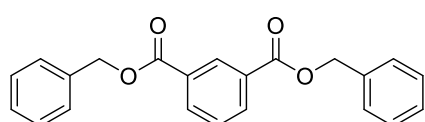
Für Dibenzyl Isophthalat (**147**) wurde die Darstellung aus dem Säurechlorid im *preprint* beschrieben, während die Synthese aus der freien Säure hier beschrieben ist.

(weitere Verbindungen auf nächster Seite)

Weitere, bereits im *preprint* beschriebene Verbindungen:



5.3.3.1 Darstellung von Dibenzyl Isophthalat (147) aus Isophthalsäure (13) [JB]

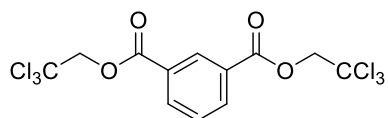


Isophthalsäure (13) (1.00 g, 6.02 mmol, 1.0 Äq.), DMAP (147 mg, 1.20 mmol 0.2 Äq.) und Benzylalkohol (2.60 g, 2.70 mL, 24.1 mmol, 4.0 Äq.) wurden in trockenem DCM (12 mL) unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Nach Zugabe von DIC (2.45 g, 3.00 mL, 19.4 mmol, 3.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 19 h bei 0 °C gerührt. Die org. Phase wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung (30 mL) und einer Lösung aus Citronensäure (10.0 g) und H₂O (100 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde mit einer 0.5 N HCl-Lösung (3 x 33 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 30 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (2 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und dieses anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand per Säulenchromatographie (DCM) aufgereinigt. **147** wurde als leicht bräunlicher Feststoff (1.06 g, 3.06 mmol, 51 %) erhalten. Zum Auskristallisieren wurde das Produkt in DCM gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Die Lösung wurde über 72 h bei 4°C gelagert. Nach dem Auskristallisieren wurden farblose Kristalle (0.70 g, 2.02 mmol, 34 %) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.79 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.28 (dd, J = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.53 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.52 – 7.45 (m, 4H), 7.41 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 7.39 – 7.32 (m, 2H), 5.41 (s, 4H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3)** δ = 165.6, 135.8, 134.1, 131.0, 130.7, 128.7, 128.5, 128.4, 67.1 ppm. **Smp.** 84 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[343]

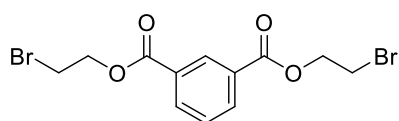
5.3.3.2 Darstellung von Bis(2,2,2-trichlorethyl) Isophthalat (148) [JB]



Isophthalsäure (**13**) (1.00 g, 6.02 mmol, 1.0 Äq.), DMAP (147 mg, 1.20 mmol 0.2 Äq.) und 2,2,2-Trichlorethanol (3.60 g, 2.32 mL, 24.1 mmol, 4.0 Äq.) wurden in trockenem DCM (12 mL) unter einer N_2 -Atmosphäre gelöst. Nach Zugabe von DIC (2.45 g, 3.00 mL, 19.4 mmol 3.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 19 h bei 0° C gerührt. Die org. Phase wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung (3 x 30 mL), ges. NH_4Cl -Lösung (30 mL) und ges. NaCl -Lösung (30 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und dieses anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (DCM) aufgereinigt. **148** wurde als farbloser Feststoff (1.35 g, 3.15 mmol, 53 %) erhalten. Zum Auskristallisieren wurde das Produkt in DCM gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Die Lösung wurde über 72 h bei 4 °C gelagert. Nach dem Auskristallisieren wurden farblose Kristalle (0.63 g, 1.47 mmol, 24 %) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.87 (t, J = 1.6 Hz, 2H), 8.37 (dd, J = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 3H), 8.01 – 7.40 (m, 1H), 5.00 (s, 6H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3)** δ = 164.0, 135.1, 131.8, 129.7, 129.4, 94.9, 74.8 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2978, 1724, 1456, 1412, 1285, 1143, 1022, 968, 726, 664. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}_4^{+}$ $[\text{M}]^{+}$: m/z = 425.85538, gefunden: m/z = 425.85522. **Smp.** 101 °C.

5.3.3.3 Darstellung von Bis(2-bromethyl) Isophthalat (149) [JB]

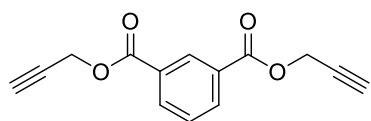


Isophthalsäure (**13**) (2.00 g, 12.0 mmol, 1.0 Äq.), DMAP (296 mg, 2.40 mmol 0.2 Äq.) und 2-Bromethanol (6.00 g, 3.40 mL, 48.0 mmol, 4.0 Äq.) wurden unter einer N_2 -Atmosphäre in trockenem DCM (24 mL) gelöst. Nach der Zugabe von DIC (4.90 g, 6.00 mL, 38.7 mmol, 3.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 19 h bei 0 °C gerührt. Die org. Phase wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung (3 x 100 mL), ges. NH_4Cl -Lösung (20 mL) und ges. NaCl -Lösung (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (80 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und dieses anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (DCM) aufgereinigt. **149** wurde als leicht bräunlicher Feststoff (1.74 g, 4.58 mmol, 38 %) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.71 (td, J = 1.7 Hz, 0.5 Hz, 1H), 8.26 (dd, J = 7.8 Hz, 1.7 Hz, 2H), 7.56 (td, J = 7.8 Hz, 0.6 Hz, 1H), 4.65 (t, J = 6.1 Hz, 4H), 3.65 (t, J = 6.1 Hz, 4H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3)** δ = 165.2, 134.4, 131.1, 130.3, 128.9, 64.6, 28.7 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3034,

2950, 1728, 1712, 1482, 1463, 1438, 1379, 1294, 1279, 1250, 1229, 723. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für $C_{12}H_{12}^{79}Br_2O_4^{+}$ $[M]^{+}$: $m/z = 377.91023$, gefunden: $m/z = 377.91113$. **Smp.** 62 °C.

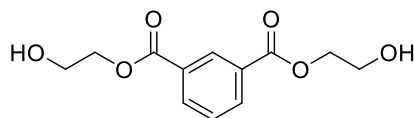
5.3.3.4 Darstellung von Dipropargyl Isophthalat (150) [JB]



Isophthalsäure (**13**) (1.00 g, 6.02 mmol, 1.0 Äq.), DMAP (147 mg, 1.20 mmol 0.2 Äq.) und Propargylalkohol (1.45 g, 1.80 mL, 24.1 mmol, 4.0 Äq.) wurden in trockenem DCM (12 mL) unter N_2 -Atmosphäre gelöst. Nach Zugabe von DIC (2.45 g, 3.00 mL, 19.4 mmol 3.2 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 22 h bei 0° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer 0.5 N HCl-Lösung (3 x 33 mL), ges. $NaHCO_3$ -Lösung (3 x 30 mL), ges. NH_4Cl -Lösung (30 mL) und ges. $NaCl$ -Lösung (30 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und dieses anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Cyclohexan:EtOAc, 6:1) aufgereinigt. **150** wurde als farbloser Feststoff (0.86 g, 3.55 mmol, 53 %) erhalten. Zum Auskristallisieren wurde das Produkt in DCM gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Die Lösung wurde über 72 h bei 4° C gelagert. Nach dem Auskristallisieren wurden farblose Kristalle (0.26 g, 1.44 mmol, 24 %) erhalten. **1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$)** $\delta = 8.71$ (td, $J = 1.8$ Hz, 0.6 Hz, 1H), 8.25 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.54 (td, $J = 7.8$ Hz, 0.6 Hz, 1H), 4.94 (d, $J = 2.4$ Hz, 4H), 2.54 (t, $J = 2.5$ Hz, 2H) ppm. **^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$)** $\delta = 164.9, 134.5, 131.2, 130.1, 128.9, 77.5, 75.5, 52.9$ ppm. **Smp.** 89 °C.

Die angegebenen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[344]

5.3.3.5 Darstellung von Bis(2-hydroxyethyl) Isophthalat (151) [JB]

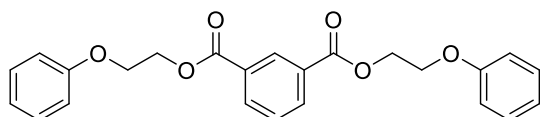


Isophthalsäure (**13**) (10.0 g, 60.0 mmol, 1.0 Äq.) und Ethylenglycol (100 mL, 1.79 mol, 60.0 Äq.) wurden in Toluol (40 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde mit $TsOH \cdot H_2O$ (5.70 g, 30 mmol, 0.5 Äq.) versetzt und unter Wasserabscheidung für 1 h bei 140 °C gerührt. Hierbei wurde im Verlauf der Reaktion Toluol (40 mL) abgelassen und mit neuem Toluol (60 ml) ersetzt. Nach dem Rühren wurde zu der Lösung $NaOAc$ (3.28 g, 40.0 mmol, 0.60 Äq.) hinzugegeben und für weitere 30 min bei RT gerührt. Die Lösung trübte sich hierbei stark. Die Reaktionsmischung wurde mit H_2O (100 mL) versetzt. Die Phasen wurden voneinander getrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Cyclohexan: Ethylacetat, 1:1) aufgereinigt. Hierbei konnten zunächst nur geringe Produktmengen (0.86 g, 3.39 mmol, 7%) isoliert werden. Die wässrige Phase wurde daraufhin mit Ethylacetat (4 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und dieses anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (EtOAc) aufgereinigt. Als vereinigtes Produkt der beiden Säulen wurde **151** als farbloser Feststoff (5.48 g, 21.6 mmol, 36 %) erhalten. Zum Auskristallisieren wurde das Produkt in DCM + 2-Propanol gelöst und mit *n*-Pentan

überschichtet. Die Lösung wurde über 72 h bei 4° C gelagert. Nach dem Auskristallisieren wurden farblose Kristalle (1.77 g, 6.96 mmol) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.60 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.13 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.43 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.63 – 4.19 (m, 4H), 4.17 – 3.75 (m, 4H), 3.71 – 2.89 (m, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 166.1, 134.1, 130.8, 130.3, 128.7, 67.0, 61.0 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3285, 2933, 2876, 1720, 1300, 1240, 1147, 1069, 1019, 728. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für C₁₂H₁₄O₆⁺ [M]⁺: *m/z* = 255.08688, gefunden: *m/z* = 255.08641. **Smp.** 80 °C.

5.3.3.6 Darstellung von Bis(2-phenoxyethyl) Isophthalat (152) [JB]

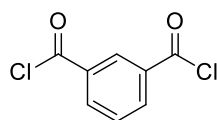


Bis(2-hydroxyethyl) Isophthalat (**151**) (500 mg, 1.84 mmol, 1.0 Äq.), PPh₃ (1.25 g, 4.78 mmol, 2.6 Äq.) und Phenol (450 mg, 4.78 mmol, 2.6 Äq.) wurden in

trockenem THF (6 mL) unter einer N₂-Atmosphäre gelöst, auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit DIAD (966 mg, 938 µL, 4.78 mmol, 2.6 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde für 20 h bei 0 °C gerührt. Nach dem Rühren wurde die Lösung mit ges. NH₄Cl-Lösung (11 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und dieses anschließend abfiltriert. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie aufgereinigt (DCM). **152** wurde als braunes Öl (0.35 g, 0.86 mmol, 47 %) erhalten. Zum Auskristallisieren wurde das Produkt in DCM gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Die Lösung wurde über 72 h bei 4° C gelagert. Nach dem Auskristallisieren wurden farblose Kristalle (0.21 g, 0.52 mmol, 28 %) erhalten.

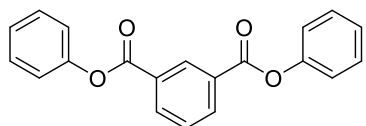
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.74 (td, *J* = 1.7 Hz, 0.6 Hz, 1H), 8.25 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.7 Hz, 2H), 7.53 (td, *J* = 7.8 Hz, 0.6 Hz, 1H), 7.42 – 7.27 (m, 4H), 7.12 – 6.77 (m, 6H), 4.86 – 4.55 (m, 4H), 4.47 – 4.18 (m, 4H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 165.8, 158.6, 134.3, 131.1, 130.5, 129.7, 128.8, 121.4, 114.8, 65.9, 63.8 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3061, 2962, 1716, 1585, 1489, 1442, 1290, 1239, 1245, 756, 721, 692. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für C₂₄H₁₂O₆⁺ [M]⁺: *m/z* = 406.14164, gefunden: *m/z* = 406.14138. **Smp.** 79 °C.

5.3.3.7 Darstellung von Isophthaloylchlorid (155) [JB]



Isophthalsäure (**13**) (4.50 g, 27.1 mmol, 3.0 Äq.) wurde unter N₂-Atmosphäre, in Thionylchlorid (16.1 g, 9.81 mL, 135.5 mmol, 5.0 Äq.) suspendiert, mit 1-Formylpiperidin (0.1 mL, 0.87 mmol, 0.1 Äq.) versetzt und bei 80 °C für 90 min gerührt, bis sich alles gelöst hatte. Das überschüssige Thionylchlorid wurde bei vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es wurde ein rötliches Öl erhalten, welches in trockenem THF (60 mL) gelöst und direkt weiterverwendet wurde. 20 mL der dargestellten Lösung wurden jeweils für weitere Synthesen verwendet.

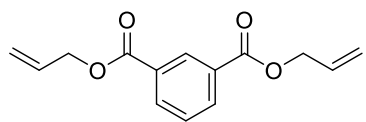
5.3.3.8 Darstellung von Diphenyl Isophthalat (153) [JB]



Eine Lösung des zuvor dargestellten Isophthaloylchlorids (**155**, ca. 1.83 g, 9.03 mmol, 1.0 Äq.) in THF (20 mL) wurde auf -10 °C gekühlt, mit NaH (832 mg, 20.8 mmol, 2.3 Äq.) und Phenol (2.13 g, 22.6 mmol, 2.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei -10 °C bis RT gerührt. Die Reaktion wurde mittels AcOH (1 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 45 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, dieses abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Cyclohexan: EtOAc, 5:1) aufgereinigt. **153** wurde als leicht bräunlicher Feststoff (0.76 g, 2.39 mmol, 26 %) erhalten. Zum Auskristallisieren wurde das Produkt in DCM gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Die Lösung wurde über 72 h bei 4° C gelagert. Nach dem Auskristallisieren wurden farblose Kristalle (0.35 g, 0.74 mmol, 8 %) erhalten.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 9.05 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.48 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.69 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.59 – 7.40 (m, 4H), 7.40 – 7.08 (m, 6H) ppm. **C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3057, 1730, 1588, 1484, 1305, 1222, 1187, 1174, 933, 827, 757, 743, 711, 685. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für C₂₀H₁₄O₄⁺ [M]⁺: *m/z* = 318.08921, gefunden: *m/z* = 318.08931. **Smp.** 139 °C.

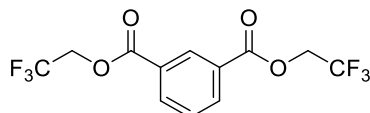
5.3.3.9 Darstellung von Diallyl Isophthalat (154) [JB]



Eine Lösung des zuvor dargestellten Isophthaloylchlorids (**155**, ca. 1.83 g, 9.03 mmol, 1.0 Äq.) in THF (20 mL) wurde auf -10 °C gekühlt, mit NaH (0.832 g, 20.8 mmol, 2.3 Äq.) und Allylalkohol (1.33 g, 1.56 mL, 22.6 mmol, 2.5 Äq.) versetzt und für 20 h bei -10 °C bis RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von AcOH (1 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 45 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Cyclohexan: EtOAc, 5:1) und anschließend per Kugelrohr-Destillation aufgereinigt. **154** wurde als farbloses Öl (0.66 g, 2.64 mmol, 30 %) erhalten.

¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ = 8.73 (td, *J* = 1.7 Hz, 0.5 Hz, 1H), 8.25 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.54 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.05 (ddt, *J* = 17.1 Hz, 10.5 Hz, 5.7 Hz, 2H), 5.42 (dd, *J* = 17.2 Hz, 1.5 Hz, 2H), 5.38 – 5.13 (m, 2H), 4.85 (dt, *J* = 5.7 Hz, 1.4 Hz, 4H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 165.5, 134.1, 132.1, 130.9, 130.8, 128.8, 118.8, 66.1 ppm.

Die angegebenen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[345]

5.3.3.10 Darstellung von Bis(2,2,2-trifluorethyl) Isophthalat (145)

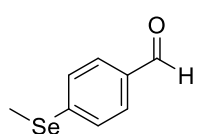
Darstellung über Isophthaloylchlorid (155) aus Isophthalsäure (13) [JB]: Eine Lösung des zuvor dargestellten Isophthaloylchlorids (**155**, ca. 1.83 g, 9.03 mmol, 1.0 Äq.) in THF (20 mL) wurde auf -10 °C gekühlt, mit NaH (832 mg, 20.8 mmol, 2.3 Äq.) und 2,2,2-Trifluorethanol (2.26 g, 1.64 mL, 22.6 mmol, 2.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei -10 °C bis RT gerührt. Die Reaktion wurde mittels AcOH (1 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit ges. NaHCO₃ Lösung (2 x 45 mL) und ges. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand per Säulenchromatographie (Cyclohexan:EtOAc, 5:1) aufgereinigt. **145** wurde als leicht bräunlicher Feststoff (1.35 g, 4.08 mmol, 45%) erhalten. Zum Auskristallisieren wurde das Produkt in DCM gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Die Lösung wurde über 72 h bei 4° C gelagert. Nach dem Auskristallisieren wurden klare Kristalle (0.60 g, 1.82 mmol, 20 %) erhalten. Die Kristalle zeigten sichtbare, grüne RTP.

Darstellung aus Isophthalsäure (13): Isophthalsäure (**13**, 2.00 g, 12.0 mmol) wurde in einer Mischung aus 2,2,2-Trifluorethanol (3.50 mL, 48.6 mmol, 4.05 Äq.), DMAP (588 mg, 4.82 mmol, 40 mol%) und NEt₃ (5.0 mL, 36.1 mmol, 3.0 Äq.) in trockenem DCM (36 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. EDC • HCl (5.77 g, 30.1 mmol, 2.5 eq) wurde in einer Portion hinzugegeben und das Gemisch für 3 d bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit DCM (80 mL) verdünnt und mit ges. NaHCO₃ Lösung (3 x 50 mL), ges. NH₄Cl Lösung (2 x 50 mL) und ges. NaCl Lösung (50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde aus einer Mischung von Aceton (25 mL), H₂O (10 mL) und MeOH (5 mL) umkristallisiert. Die Kristallisation erfolgte bei -17 °C für 24 h. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit MeOH (20 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen wurde **145** als farblose Kristalle erhalten (1.45 g, 4.39 mmol, 36 %). Die Kristalle zeigten sichtbare, grüne RTP.

Darstellung über kommerzielles Isophthaloylchlorid (155): 2,2,2-Trifluorethanol (1.1 mL, 15.4 mmol, 2.2 Äq.) und Pyridin (2.16 mL, 26.8 mmol, 4.0 Äq.) wurden in DCM (20 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Isophthaloylchlorid (**155**, 1.36 g, 6.70 mmol, 1.0 Äq.) wurde über 2 min hinzugegeben und das Eisbad entfernt. Die Reaktionsmischung für 17 h bei Umgebungstemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus einer Mischung von Aceton (20 mL), H₂O (10 mL) und MeOH (5 mL) umkristallisiert. Die Kristallisation erfolgte bei -17 °C für 24 h. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit MeOH (25 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen wurde **145** als farblose Kristalle erhalten (1.86 g, 5.62 mmol, 84 %). Die Kristalle zeigten keine RTP.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 8.92 – 8.53 (m, 1H), 8.30 (dd, J = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 0.6 Hz, 1H), 4.74 (d, J = 8.4 Hz, 4H) ppm. **^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3)** δ = 164.0, 135.1, 131.6, 129.4, 129.3, 125.9, 124.0, 122.2, 120.3, 61.6, 61.3, 61.1, 60.8 ppm. **^{19}F NMR (565 MHz, CDCl_3)** δ = -73.68 (t, J = 8.3 Hz) ppm. **IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):** 2978, 1724, 1456, 1412, 1285, 1143, 1022, 968, 726, 664. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_4^+$ $[\text{M}]^+$: m/z = 330.03268, gefunden: m/z = 330.03241. **Smp.** 97 °C.

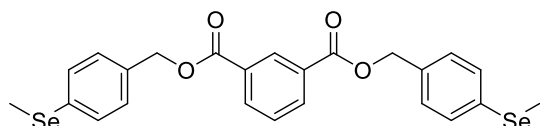
5.3.3.11 Darstellung von 4-(Methylseleno)benzaldehyd (**185**)



1,4-Dibromobenzol (**184**, 5.90 g, 25.0 mmol, 1.0 Äq.) und Selen (1.98 g, 25.0 mmol, 1.0 Äq.) wurden in einem ausgeheiztem Schlenkkolben unter N_2 -Atmosphäre in trockenem THF (120 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung von MeLi in Et_2O (1.6 M, 16.4 mL, 26.3 mmol, 1.05 Äq.) wurde über 15 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde für 45 min bei -78 °C gerührt und die Temperatur anschließend über 60 min auf -20 °C erhöht. Nach weiteren 3.5 h bei -20 °C wurde erneut auf -78 °C gekühlt und eine Lösung von *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 12 mL, 30.0 mmol, 1.2 Äq.) über 15 min hinzugegeben. Es wurde für 20 min bei -78 °C gerührt und anschließend DMF (3.9 mL, 50 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Nach 60 min bei -78 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. NaHCO_3 -Lösung (100 mL) beendet. Nach Erwärmen des Gemisches auf RT wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus DCM (40 mL) und Cyclohexan (20 mL) gelöst und mit einer Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (5.0 g, 26.3 mmol, 1.05 Äq.) in H_2O (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde für 1 h bei RT gerührt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Cyclohexan (50 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde in einer Mischung aus DCM (100 mL) und ges. NaHCO_3 -Lösung (100 mL) suspendiert und so lange mit 1 N NaOH-Lösung versetzt, bis alles gelöst war. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 4 mL gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche laut GC-MS aus einem Gemisch aus Produkt und 4-Tolualdehyd bestand. Die beiden Verbindungen wurden durch eine Kugelrohr-Destillation voneinander getrennt (Siedepunkte: 4-Tolualdehyd: 60-70 °C, 0.25 mbar; **185**: 120–125 °C, 0.25 mbar). **185** wurde als gelbliches Öl erhalten (1.79 g, 8.99 mmol, 36 %).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ = 9.93 (s, 1H), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H) ppm. **^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3)** δ = 191.6, 142.5, 134.1, 130.1, 129.0, 6.6 ppm. **^{77}Se NMR (115 MHz, CDCl_3)** δ = 225.4 ppm.

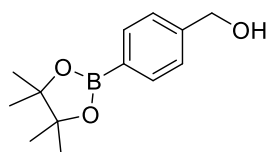
Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[346]

5.3.3.12 Darstellung von Bis(4-(methylseleno)benzyl) Isophthalat (166)

4-(Methylseleno)benzaldehyd (**185**, 1.50 g, 7.53 mmol, 2.5 Äq.) wurde in MeOH (25 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. NaBH₄ (712 mg, 18.8 mmol, 6.3 Äq.) wurde in drei Portionen über 5 min hinzugegeben und die Mischung für 1 h bei 0 °C gerührt.

Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl-Lösung (10 mL) beendet und MeOH unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM (3x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in DCM (25 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nacheinander wurden Pyridin (1.0 mL, 12.0 mmol, 4.0 Äq.) und Isophthaloylchlorid (**155**, 615 mg, 3.00 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben und die Kühlung entfernt. Es wurde für 22 h bei Umgebungstemperatur gerührt und anschließend ges. NaHCO₃-Lösung (25 mL) und DCM (25 mL) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung, ges. NH₄Cl-Lösung und ges. NaCl-Lösung (je 1x 30 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einer Mischung von Aceton (30 mL), MeOH (8 mL) und H₂O (6 mL) umkristallisiert. Es wurde für 24 h bei -17 °C auskristallisiert und der ausgefallene Feststoff anschließend abfiltriert und mit MeOH (50 mL) gewaschen. **166** wurde als farbloser Feststoff erhalten (1.23 g, 2.31 mmol, 77 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.72 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 8.24 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.52 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.49 – 7.39 (m, 4H), 7.39 – 7.28 (m, 4H), 5.34 (s, 4H), 2.36 (s, 6H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 165.7, 134.1, 133.7, 132.5, 131.0, 130.7, 130.5, 129.2, 128.8, 66.8, 7.3 ppm. **⁷⁷Se NMR (114 MHz, CDCl₃)** δ = 202.5 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2959, 1728, 1594, 1492, 1450, 1369, 1252, 1226, 1084, 1068, 958, 945, 900, 836, 795, 730, 703. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für C₂₄H₂₂O₄⁸⁰Se₂⁺ [M]⁺: *m/z* = 533.98430, gefunden: *m/z* = 533.98479. **Smp.** 83 °C.

5.3.3.13 Darstellung von 4-Hydroxymethylphenylboronsäurepinakolester (178)

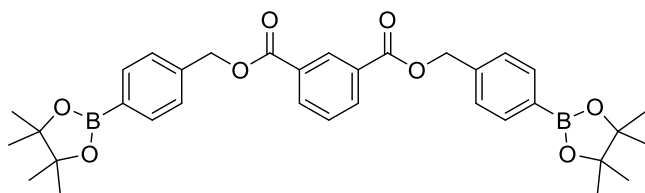
4-Hydroxymethylphenylboronsäure (**176**, 2.33 g, 14.7 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einer Mischung aus DCM (30 mL) und MeOH (1 mL) suspendiert und Pinakol (**177**, 1.73 g, 14.7 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben. Die Mischung wurde für 22 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel

wurde entfernt und der Rückstand per Kugelrohr-Destillation aufgereinigt (150-170 °C, 0.20 mbar). **178** wurde als farbloses Öl erhalten (2.16 g, 9.22 mmol, 63 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.80 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 4.71 (s, 2H), 1.35 (s, 12H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 144.1, 135.2, 126.2, 84.0, 65.4, 25.0 ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[347] Das ¹³C-NMR Signal des Kohlenstoffes, an dem das Bor-Atom substituiert ist, ist im Spektrum aufgrund der Schwäche des Signals nicht sichtbar.

5.3.3.14 Darstellung von Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)benzyl)isophthalat (**175**)



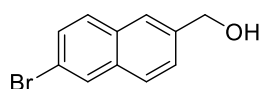
4-Hydroxymethylphenylboronsäurepinakol-ester (**178**, 2.03 g, 8.67 mmol, 2.2 Äq.) wurde in einer Mischung aus DCM (12 mL) und Pyridin (1.3 mL, 15.8 mmol, 4.0 Äq.) gelöst und diese auf 0 °C gekühlt.

Isophthaloylchlorid (**155**, 800 mg, 3.94 mmol, 1.0 Äq.) wurde hinzugegeben und die Kühlung entfernt. Es wurde für 10 h bei Umgebungstemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton (20 mL) gelöst und nacheinander mit MeCN (20 mL) und H₂O (10 mL) versetzt. Es bildete sich ein gelbliches Öl, welches durch Zugabe von MeOH (20 mL) zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es wurde mehr MeOH (30 mL) hinzugegeben und für 24 h bei -17 °C kristallisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH (60 mL) gewaschen. Es wurden 1.4 g farbloser Feststoff (2.34 mmol, 59 %) erhalten, welcher jedoch unter UV-Licht orange fluoreszierte. Der Feststoff wurde per Säulenchromatographie (DCM+EtOAc+NEt₃, 100+2.5+1) aufgereinigt, wodurch die orange-fluoreszierende Verunreinigung abgetrennt werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels der Produktfraktionen wurde ein farbloser, klebriger Schaum erhalten, der laut ¹H-NMR Spektrum geringe Mengen eines unbekanntes Nebenproduktes enthielt. Der Schaum konnte mit *n*-Pentan teilweise zu einem Feststoff gefällt werden. **175** wurde als farbloser Feststoff erhalten (870 mg, 1.46 mmol, 37 %), wobei das Nebenprodukt als Gemisch mit **175** selektiv weiterhin als klebriger Schaum an der Kolbenwand fest gebunden war.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.74 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.24 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.7 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.52 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 5.40 (s, 4H), 1.35 (s, 24H) ppm.
¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 165.7, 138.9, 135.2, 134.2, 131.1, 130.8, 128.8, 127.6, 84.0, 67.1, 25.0 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2978, 1720, 1615, 1359, 1297, 1280, 1233, 1140, 1089, 963, 858, 818, 727, 712, 656. **HR-MS (ESI):** Berechnet für C₃₄H₄₀B₂NaO₈⁺ [M+Na]⁺: *m/z* = 621.28015, gefunden: *m/z* = 621.28045. **Smp.** 141 °C.

Das ¹³C-NMR Signal des Kohlenstoffes, an dem das Bor-Atom substituiert ist, ist im Spektrum aufgrund der Schwäche des Signals nicht sichtbar.

5.3.3.15 Darstellung von (6-Bromnaphth-2-yl)methanol (**197**)



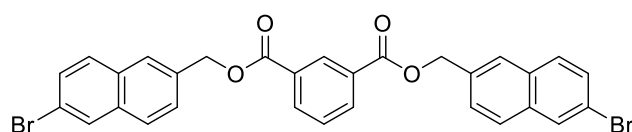
6-Brom-2-Naphthoesäure (**196**, 2.01 g, 8.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter N₂-Atmosphäre in trockenem THF (35 mL) suspendiert und auf -10 °C gekühlt. BH₃ · SMe₂ (910 µL, 9.6 mmol, 1.2 Äq.) wurde über 2 min hinzugegeben und die gelbe Suspension für 5 min bei -10 °C gerührt. Die Kühlung wurde entfernt und für 3 d bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von MeOH (5 mL) beendet. Nachdem keine Gasentwicklung mehr stattfand, wurde H₂O (50 mL) hinzugegeben und alle organischen Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zum wässrigen Rückstand wurden DCM (50 mL), H₂O (20 mL) und

1 M Na₂CO₃-Lösung (30 mL) gegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die org. Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. **197** wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten (1.83 g, 7.72 mmol, 97 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.99 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.55 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.85 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 139.0, 134.1, 131.9, 129.9, 129.7, 129.7, 127.6, 126.3, 125.4, 120.0, 65.4 ppm. **Smp.** 149–150 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[348]

5.3.3.16 Darstellung von Bis((6-bromnaphth-2-yl)methyl) Isophthalat (**198**)



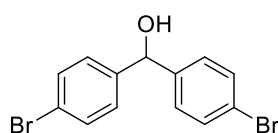
(6-Bromnaphth-2-yl)methanol (**197**, 1.03 g,

4.40 mmol, 2.2 Äq.) wurde in einer Mischung

aus DCM (10 mL) und Pyridin (640 µL, 8.00 mmol, 4.0 Äq.) gelöst diese und auf 0 °C gekühlt. Isophthaloylchlorid (**155**, 406 mg, 2.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde hinzugegeben und die Kühlung entfernt. Es wurde für 14 h bei Umgebungstemperatur gerührt und anschließend MeOH (10 mL) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser enthielt noch ca. 20 mol% **197** und wurde per Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt (DCM+EtOAc, 99+1). **198** wurde als farbloser Feststoff erhalten (486 mg, 0.96 mmol, 48 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.78 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.28 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.8 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.62 – 7.50 (m, 5H), 5.52 (s, 4H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 165.7, 134.4, 134.3, 133.9, 131.8, 131.1, 130.7, 130.0, 129.8, 128.9, 127.8, 127.5, 127.1, 120.6, 67.1 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2928, 1717, 1611, 1586, 1501, 1462, 1443, 1241, 1130, 1099, 1063, 1018, 883, 586, 819, 720, 698, 676. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für C₃₀H₂₀⁷⁹Br₂O₄⁺⁺ [M]⁺⁺: *m/z* = 601.97228, gefunden: *m/z* = 601.97284. **Smp.** 182–183 °C.

5.3.3.17 Darstellung von Bis(4-bromphenyl)methanol (**194**)



4,4'-Dibrombenzophenon (2.04 g, 6.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einer

Mischung aus MeOH (15 mL) und DCM (5 mL) suspendiert und auf 0 °C

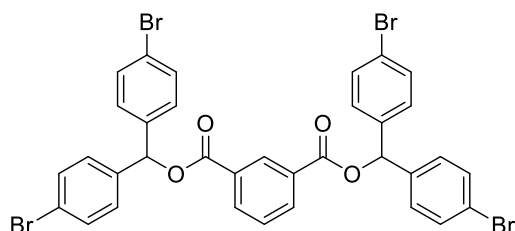
gekühlt. NaBH₄ (567 mg, 15.0 mmol, 2.5 Äq.) wurde in drei Portionen über 5 min hinzugegeben und die Suspension für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden H₂O (30 mL) und DCM (25 mL) hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (20 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde mit ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (DCM) aufgereinigt. Der so erhaltene, farblose Feststoff wurde in einer Mischung aus *n*-Pentan:DCM (10:1, 20 mL) suspendiert, für 2 min

im Ultraschallbad behandelt, abfiltriert und mit *n*-Pentan (30 mL) nachgewaschen. **194** wurde als farbloser Feststoff erhalten (1.79 g, 5.22 mmol, 87 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 5.73 (s, 1H), 2.34 (s, 1H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 142.3, 131.7, 128.2, 121.8, 75.1 ppm. **Smp.** 113 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[349]

5.3.3.18 Darstellung von Bis(bis(4-bromphenyl)methyl) Isophthalat (**195**)

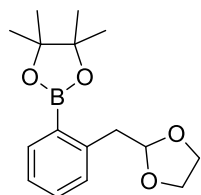


Bis(4-bromphenyl)methanol (**194**, 1.50 g, 4.40 mmol, 2.2 Äq.) wurde in einer Mischung aus DCM (8 mL) und Pyridin (640 µL, 8.00 mmol, 4.0 Äq.) gelöst und diese auf 0 °C gekühlt. Isophthaloylchlorid (**155**, 406 mg, 2.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde hinzugegeben und die

Kühlung entfernt. Es wurde für 14 h bei Umgebungstemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. MeOH (20 mL) wurde zum Rückstand gegeben, wodurch dieser ein zähflüssiges Öl bildete. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand nochmals mit MeOH (20 mL) extrahiert. Das Öl wurde in DCM (10 mL) gelöst und *n*-Pentan hinzugegeben, bis eine Trübung der Lösung einsetzte. Anschließend wurde so viel DCM hinzugegeben, bis wieder eine klare Lösung vorlag. Diese wurde für 24 h bei -17 °C gelagert, wobei das Produkt ausfiel. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen wurde **195** als farbloser Feststoff erhalten (1.18 g, 1.44 mmol, 72 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.79 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.31 (dd, *J* = 7.8 Hz, 1.7 Hz, 2H), 7.59 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.55 – 7.39 (m, 8H), 7.37 – 7.17 (m, 8H), 7.01 (s, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 164.6, 138.5, 134.5, 132.1, 131.2, 130.5, 129.2, 128.9, 122.6, 76.9 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 1724, 1590, 1486, 1437, 1406, 1338, 1282, 1229, 1122, 1090, 1069, 1009, 991, 809, 793, 722. **HR-MS (EI, 70 eV):** Berechnet für C₃₄H₂₂⁷⁹Br₄O₄⁺ [M]⁺: *m/z* = 809.82461, gefunden: *m/z* = 809.82278. **Smp.** 93–95 °C.

5.3.3.19 Darstellung von 2-(2-((1,3-Dioxolan-2-yl)methyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]-dioxaborolan (**233**)



Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[270] 2-(2-Brombenzyl)-1,3-dioxolan (**232**, 3.20 g, 13.2 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einem ausgeheiztem Schlenk Kolben unter N₂-Atmosphäre in trockenem Toluol (40 mL) gelöst und nacheinander mit PdCl₂ (289 mg, 395 µmol, 3 mol%), KOAc (7.75 g, 79.9 mmol, 6.0 Äq.) und Bis(pinakolato)dibor (3.68 g, 14.5 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Die

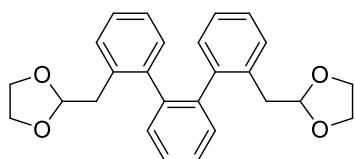
Suspension wurde für 24 h auf 95 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung über Celite filtriert und mit EtOAc (50 mL) nachgewaschen (tiefrote Lösung). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über eine kurze Kieselgel-Säule (DCM) filtriert (ergab gelbe Lösung, ~90 % rein nach NMR). Das Lösungsmittel

wurde entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan (30 mL) versetzt und für 4 d bei -17 °C auskristallisiert. Der kristalline Feststoff wurde schnell abfiltriert und mit *n*-Pentan (10 mL) nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurde **233** als leicht gelbliche Kristalle erhalten (1.90 g, 6.80 mmol, 74 %).

¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ = 7.78 (dd, *J* = 7.5 Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.37 (td, *J* = 7.5 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.32 – 7.25 (m, 1H), 7.23 (td, *J* = 7.4 Hz, 1.2 Hz, 1H), 5.09 (t, *J* = 4.9 Hz, 1H), 4.03 – 3.85 (m, 2H), 3.85 – 3.66 (m, 2H), 3.31 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 1.35 (s, 12H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 142.5, 135.9, 130.9, 130.8, 126.0, 105.5, 83.6, 65.0, 40.3, 25.0 ppm. **Smp.** 54 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[270]

5.3.3.20 Darstellung von 2,2''-Bis((1,3-dioxolan-2-yl)methyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**237**)

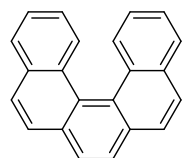


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[269] **233** (638 mg, 2.20 mmol, 2.2 Äq.) wurde in einem Druckgefäß in 1,4-Dioxan (4 mL) und H₂O (2 mL) gelöst. Nacheinander wurden 1,2-Dibromobenzol (**236**, 119 µL, 1.00 mmol, 1.0 Äq.), Pd₂dba₃ (32 mg, 35 µmol, 3.5 mol%), SPhos (29 mg, 70 µmol, 6 mol%) und K₃PO₄ (1.27 g, 6.00 mmol, 6.0 Äq.) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit N₂ gespült, fest verschlossen und für 16 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden H₂O (10 mL) und EtOAc (15 mL) hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (2x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Cyclohexan+DCM, 4+2 → 1+2) aufgereinigt. **237** wurde als farbloses Öl erhalten (288 mg, 0.72 mmol, 72 %).

¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ = 7.45 – 7.34 (m, 3H), 7.31 (dd, *J* = 5.7 Hz, 3.4 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.15 – 7.08 (m, 2H), 7.05 – 6.96 (m, 4H), 4.90 (td, *J* = 5.0 Hz, 3.0 Hz, 2H), 3.98 – 3.83 (m, 4H), 3.83 – 3.73 (m, 4H), 2.82 (ddd, *J* = 17.8 Hz, 14.4 Hz, 5.0 Hz, 2H), 2.65 (ddd, *J* = 67.3 Hz, 14.4 Hz, 5.0 Hz, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 141.6, 141.1, 140.4, 134.2, 134.0, 131.8, 131.4, 130.9, 130.2, 129.8, 129.7, 127.17, 127.11, 127.07, 127.02, 125.9, 125.6, 104.8, 104.7, 64.96, 64.94, 64.81, 64.78, 37.9, 37.3 ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[269]

5.3.3.21 Darstellung von [5]-Helicen (**223**)

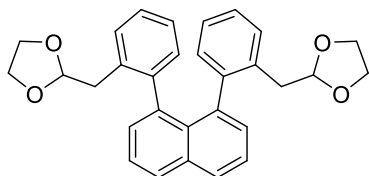


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[269] **237** (220 mg, 547 µmol, 1.0 Äq.) wurde in HFIP (5.5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. TfOH (8.2 µL, 93 µmol, 17 mol%) wurde hinzugegeben und für 5 min bei 0 °C gerührt. Die Kühlung wurde entfernt und für weitere 50 min bei RT gerührt. Anschließend wurden MeOH (5 mL) und Pyridin (100 µL) hinzugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch eine kurze Filtersäule (Kieselgel, Cyclohexan+Toluol, 4+1) aufgereinigt. Anschließend wurde der so erhaltene Feststoff in *n*-Pentan (20 mL) suspendiert, für 2 min im Ultraschallbad behandelt und abfiltriert. Nach dem Trocknen wurde **223** als leicht gelblicher Feststoff erhalten (55 mg, 198 µmol, 36 %).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.48 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.90 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.53 (ddd, J = 8.0 Hz, 6.8 Hz, 1.1 Hz, 2H), 7.28 (ddd, J = 8.4 Hz, 6.8 Hz, 1.4 Hz, 2H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2)** δ = 133.2, 132.9, 131.3, 129.4, 128.4, 128.0, 127.8, 127.4, 126.86, 126.85, 124.9 ppm. **Smp.** 173–174 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[269]

5.3.3.22 Darstellung von 1,8-Bis(2-((1,3-dioxolan-2-yl)methyl)phenyl)naphthalin (**239**)

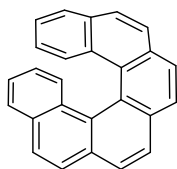


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[269] **233** (638 mg, 2.20 mmol, 2.2 Äq.) wurde in einem Druckgefäß in 1,4-Dioxan (4 mL) und H_2O (2 mL) gelöst. Nacheinander wurden 1,8-Dibromaphthalin (**238**, 286 mg, 1.00 mmol, 1.0 Äq.), Pd_2dba_3 (32 mg, 35 μmol , 3.5 mol%), SPhos (29 mg, 70 μmol , 6 mol%) und K_3PO_4 (1.27 g, 6.00 mmol, 6.0 Äq.) hinzugegeben. Das Gefäß wurde mit N_2 gespült, verschlossen und für 16 h auf 120 °C erhitzt. Aufgrund einer undichten Dichtung des Druckgefäßes verdampfte ca. 90 % des Lösungsmittels während der Reaktionszeit. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der Rückstand mit EtOAc (3x 20 mL) extrahiert und die Extrakte jeweils über eine kurze Filtriersäule (Kieselgel, EtOAc) filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und ca. 520 mg eines gelben Öls erhalten. Dieses wurde per Säulenchromatographie (Toluol+EtOAc, 40+1) aufgereinigt. **239** wurde als farbloses Öl erhalten, welches über mehrere Stunden auskristallisierte (240 mg, 1.06 mmol, 53 %).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 7.92 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 7.13 – 6.97 (m, 1H), 6.97 – 6.84 (m, 2H), 6.84 – 6.64 (m, 1H), 4.66 (dd, J = 6.1 Hz, 4.3 Hz, 1H), 3.80 (tt, J = 7.9 Hz, 4.2 Hz, 1H), 3.75 – 3.50 (m, 3H), 2.53 (dd, J = 14.1 Hz, 4.3 Hz, 1H), 2.37 (dd, J = 14.1 Hz, 6.0 Hz, 1H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3)** δ = 142.8, 139.0, 134.7, 133.9, 131.2, 130.1, 129.3, 129.2, 129.1, 127.0, 125.4, 125.0, 104.3, 64.8, 64.6, 39.1 ppm. **Smp.** 144–145 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[269]

5.3.3.23 Darstellung von [6]-Helicen (**224**)

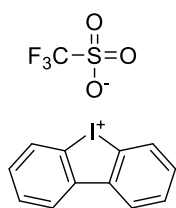


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[269] **239** (200 mg, 442 μmol , 1.0 Äq.) wurde in HFIP (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. TfOH (20 μL , 227 μmol , 51 mol%) wurde hinzugegeben und für 75 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde Na_2CO_3 (200 mg) hinzugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch eine kurze Filtriersäule (Kieselgel, Cyclohexan+Toluol, 4+1) aufgereinigt. **224** wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten (50 mg, 152 μmol , 34 %).

$^1\text{H NMR}$ (601 MHz, CDCl_3) δ = 8.00 (q, J = 8.1 Hz, 2H), 7.97 – 7.90 (m, 2H), 7.83 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.23 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.69 (t, J = 7.7 Hz, 1H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3)** δ = 133.2, 131.9, 131.4, 130.0, 128.1, 128.0, 127.8, 127.6, 127.4, 127.0, 126.3, 125.7, 124.8, 124.2 ppm. **Smp.** 229–230 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[269]

5.3.3.24 Darstellung von Diphenyliodolium-trifluoromethanesulfonat (**242**)

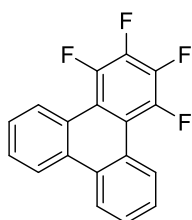


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift von A. BOELKE *et al.*^[275] 2-Aminobiphenyl (**241**, 3.05 g, 18.0 mmol, 1.0 Äq.) und TsOH • H₂O (10.3 g, 54.0 mmol, 3.0 Äq.) wurden in MeCN (75 mL) gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Eine Lösung aus NaNO₂ (2.48 g, 36.0 mmol, 2.0 Äq.) in H₂O (6 mL) wurde über 5 min hinzuge tropft. Nach weiteren 5 min wurde eine Lösung von KI (7.50 g, 45.0 mmol, 2.5 Äq.) in H₂O (6 mL) über 5 min hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 5 min im Eisbad gerührt und dieses dann entfernt. Nach 60 min Rühren bei Umgebungstemperatur wurde NaHCO₃ (5 g) hinzugegeben, gefolgt von H₂O (200 mL) und einer Lösung von Na₂S₂O₃ (8.5 g) in H₂O (50 mL). Anschließend wurde ges. NaHCO₃-Lösung hinzugegeben, bis der pH-Wert der Lösung 9 erreichte. EtOAc (100 mL) wurde hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene orangene Öl wurde in DCM (60 mL) gelöst und im Eisbad gekühlt. *m*CPBA (4.50 g, 22.5 mmol, 1.25 Äq.) wurde hinzugegeben und nach 5 min TfOH (4.75 mL, 54.0 mmol, 4.0 Äq.) über 5 min hinzuge tropft. Nach weiteren 5 min wurde das Eisbad entfernt und für 45 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Et₂O (30 mL) suspendiert und für 2 min im Ultraschallbad behandelt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Et₂O (20 mL) und *n*-Pentan (2x 50 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen wurde **242** als grauer Feststoff erhalten (7.26 g, 17.3 mmol, 94 %; exakte Literaturliteraturausbeute).

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.49 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.72 (ddd, *J* = 8.5 Hz, 7.3 Hz, 1.4 Hz, 1H) ppm. ¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 141.7, 131.1, 130.7, 130.6, 127.0, 121.6 ppm. ¹⁹F NMR (565 MHz, DMSO-*d*₆) δ = -77.7 ppm. Smp. 238–241 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[275]

5.3.3.25 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrafluortriphenylen (**222**)



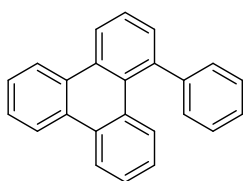
Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[274] Diphenyliodolium-trifluoromethanesulfonat (**242**, 1.00 g, 2.34 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einem ausgeheiztem Schlenk Kolben unter N₂-Atmosphäre in trockenem DMF (10 mL) gelöst. Nacheinander wurden 2,3,4,5-Tetrafluorbenzoesäure (907 mg, 4.67 mmol, 2.0 Äq.), Pd(OAc)₂ (52 mg, 234 μmol, 10 mol%) und K₃PO₄ (992 mg, 4.67 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Die Mischung wurde in ein auf 135 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben und für 15 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde 1 N HCl (50 mL) hinzugegeben und die Reaktionsmischung mit DCM (3x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung (3 x 70 mL) und ges. NaCl-Lösung (2x 50 mL) gewaschen und anschließend filtriert. Die org. Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und

das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde per Säulenchromatographie (Cyclohexan → Cyclohexan:Toluol, 2:1) aufgereinigt. Der so erhaltene Feststoff wurde in DCM (5 mL) suspendiert und *n*-Pentan (15 mL) hinzugegeben. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Feststoff noch zweimal mit einer Mischung aus DCM (1 mL) und *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen wurde **222** als farbloser Feststoff erhalten (120 mg, 398 μmol, 17 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.91 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.4 Hz, 2H), 8.78 – 8.48 (m, 2H), 7.71 (ddd, *J* = 8.3 Hz, 7.0 Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.66 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 147.1, 145.4, 140.4, 138.7, 130.5, 128.7, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 126.1, 123.4, 116.5 ppm. **¹⁹F NMR (565 MHz, CDCl₃)** δ = (-137.8) – (-138.0) (m), (-157.1) – (-157.3) (m) ppm. **Smp.** 205–206 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[350]

5.3.3.26 Darstellung von 1-Phenyltriphenylen (**247**)

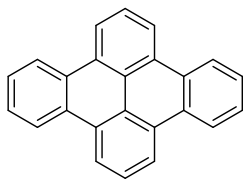


Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[274] Diphenyliodolium-trifluoromethanesulfonat (**242**, 1.71 g, 4.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde in einem ausgeheiztem Schlenkcolben unter N₂-Atmosphäre in trockenem DMF (16 mL) gelöst. Nacheinander wurden Biphenyl-2-carbonsäure (1.59 g, 8.00 mmol, 2.0 Äq.), Pd(OAc)₂ (45 mg, 200 μmol, 5 mol%) und K₃PO₄ (1.87 g, 8.80 mmol, 2.2 Äq.) hinzugegeben. Die Mischung wurde in ein auf 145 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben und für 26 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde DMF aus dem noch warmen Gemisch unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in EtOAc (100 mL) suspendiert, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in MeOH (50 mL) suspendiert und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. H₂O (5 mL) wurde zum Filtrat gegeben, wodurch mehr Feststoff ausfiel. Dieser wurde ebenfalls abfiltriert. Die Feststoffe wurden vereinigt und per Kugelrohr-Destillation aufgereinigt (240-250 °C, 0.23 mbar). Die Produktfraktion (318 mg, ca. 90 % rein) wurde aus abs. EtOH umkristallisiert, wodurch **247** als farbloser Feststoff (210 mg, 0.68 mmol, 17 %) erhalten wurde.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.75 – 8.63 (m, 2H), 8.63 – 8.58 (m, 1H), 8.55 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.71 – 7.60 (m, 3H), 7.53 (dd, *J* = 7.2 Hz, 1.3 Hz, 1H), 7.50 – 7.34 (m, 6H), 7.06 (ddd, *J* = 8.4 Hz, 7.0 Hz, 1.3 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 145.5, 140.9, 131.7, 131.6, 131.2, 130.4, 130.2, 130.1, 129.8, 129.3, 129.2, 128.8, 127.05, 127.48, 127.1, 126.8, 126.5, 125.1, 123.8, 123.30, 123.25, 122.4 ppm. **Smp.** 160–162 °C.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.^[278]

5.3.3.27 Versuchte Darstellung von Dibenzo[e,f]pyren (246)



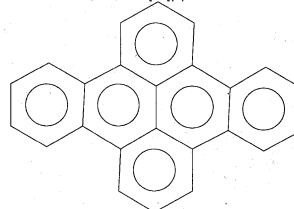
Nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift.^[278] 1-Phenyltriphenylen (**247**, 107 mg, 350 μmol , 1 Äq.) wurde in DCM (35 mL) gelöst und für 10 min Argon in die Lösung eingeleitet. FeCl_3 (397 mg, 2.45 mmol, 7.0 Äq.) wurde hinzugegeben und für 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurden nacheinander MeOH (20 mL), H_2O (10 mL) und DCM (10 mL) hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die org. Phase wurde durch Zentrifugation vom feinen Niederschlag getrennt und dieser nacheinander mit MeOH, H_2O , MeOH und Aceton (je 5 mL) versetzt, zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert. Nach dem Trocknen wurden 44 mg eines sehr dunklen, gelbgrünen Feststoffes erhalten. Dieser wurde in Chlorbenzol (20 mL) suspendiert, zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus DCM (10 mL) und EtOAc (5 mL) suspendiert. Die Suspension wurde zentrifugiert und das überstehende Lösungsmittel abdekantiert. Nach dem Trocknen wurden 36 mg eines gelben Feststoffes erhalten. Die Reinheit betrug laut $^1\text{H-NMR}$ ca. 69 %.

$^1\text{H NMR}$ (601 MHz, CDCl_3 , nur Produktsignale) $\delta = 8.94$ (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 8.86 – 8.82 (m, 2H), 8.08 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.77 – 7.74 (m, 2H) ppm. Die Daten (nur $^1\text{H-NMR}$ Signale des Produktes) stimmen denen aus der Literatur überein, welche in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen wurden.^[351]

MS (EI, 70 eV):

Hit	SI	RSI	Prob	Name	Libran
1	883	898	26.43	Dibenz[<i>a,e</i>]aceanthrylene	mainli
2	879	885	22.32	Indeno[1,2,3- <i>fg</i>]naphthacene	mainli
3	878	910	21.46	Dibenz[<i>a,i</i>]pyrene	mainli
4	862	897	12.35	1,2,9,10-Dibenzopyrene	mainli
5	847	878	7.49	1,2,4,5-Dibenzopyrene	mainli
6	847	864	7.49	3,4,8,9-Dibenzopyrene	mainli
8	780	817	0.50	Coronene, 1,2-dihydro-	mainli
9	675	682	0.03	Coronene, 1,2,5,6-tetrahydro-	mainli
10	644	655	0.00	Anthracene, 9-bromo-10-[2-naphthalenyl]-	mainli
11	600	608	0.00	Acenaphthylidene, 1,1'-bis-	mainli
12	591	624	0.00	Coronene	mainli
13	584	720	0.00	4'-Bromo-flavone	mainli

Dibenzo[*fg,op*]naphthacene
Formula C₂₄H₁₄, MW 302, CAS# 192-51-8, Entry# 284484
Dibenzo[*e,f*]pyrene



Raw data - Library entry

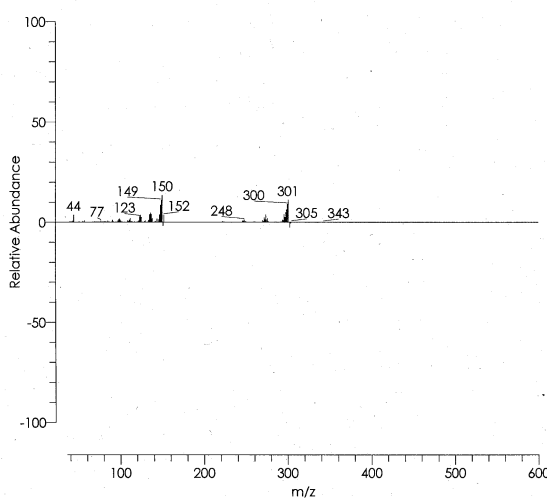
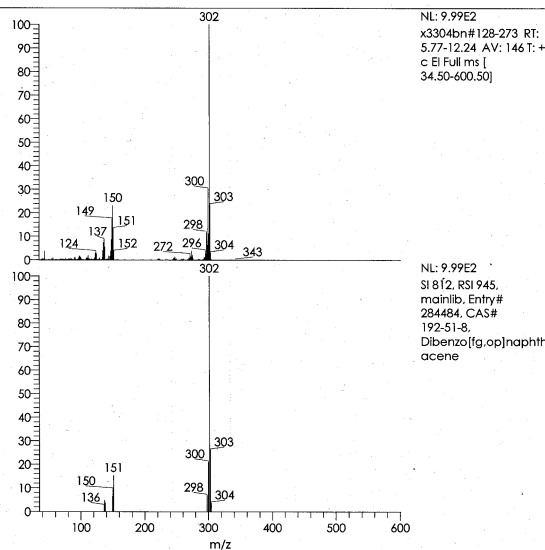
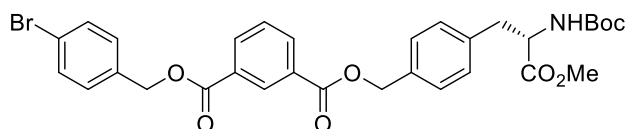


Abbildung 140. EI-MS (70 eV) des Reaktionsproduktes. Links, Mitte: Gemessenes Spektrum. Links, unten: EI-MS (70 eV) von **246**. Rechts, Mitte: Differenzen.

5.3.4 Synthesevorschriften zu Kapitel 3.5

5.3.4.1 Darstellung von (S)-4-Brombenzyl 4-(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)-3-methoxy-3-oxopropyl)benzyl Isophthalat [Boc-Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-OMe] (**309**)

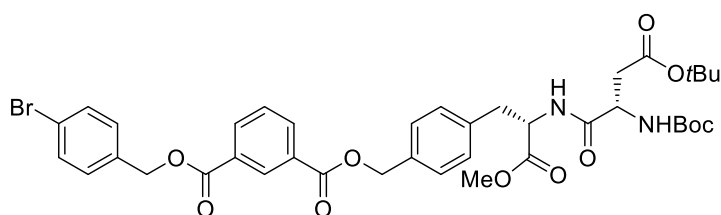


Nach einer leicht abgeänderten Literaturvorschrift.^[185] Zink wurde nach einer Literaturvorschrift aktiviert.^[342] Zink (1.63 g,

25.0 mmol, 5.0 Äq.) wurde für 3 min bei RT in 1 N HCl suspendiert (10 mL). Die Flüssigkeit wurde abdekantiert und der Feststoff nacheinander mit MeOH (3x 10 mL) und Et₂O (3x 10 mL) gewaschen. Das aktivierte Zink wurde in einen Schlenkcolben überführt und im Vakuum mit einer Heißluftpistole für mehrere Minuten getrocknet. Anschließend wurden unter N₂-Atmosphäre trockenes DMF (10 mL) und I₂ (190 mg, 0.75 mmol, 15 mol%) hinzugegeben und für 5 min bei RT gerührt. Nach Kühlen der Suspension auf 0 °C wurde Boc-β-Iod-Ala-OMe (**114**, 1.65 g, 5.00 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben, das Eisbad entfernt und für 3 h bei RT gerührt. Es erfolgte nacheinander die Zugabe von Pd(OAc)₂ (56 mg, 0.25 mmol, 5 mol%), SPhos (205 mg, 0.50 mmol, 10 mol%) und 4-Br DBI (**158**, 3.28 g, 6.50 mmol, 1.3 Äq.) sowie trockenem 1,4-Dioxan (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 14 h auf 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden EtOAc (60 mL), ges. NH₄Cl Lösung (40 mL) und H₂O (20 mL) hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Celite filtriert und dieses mit EtOAc (20 mL) nachgewaschen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die org. Phase mit ges. NaCl Lösung (50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (DCM) aufgereinigt; es wurde so lange eluiert, bis alles restliche 4-Br DBI (**158**) eluiert war, dann wurde alles verbleibende Material mit EtOAc eluiert. Nach einer zweiten säulenchromatographischen Aufreinigung (Cyclohexan:EE:CH₃CN; 76:22:2) wurde **309** als farbloses Harz erhalten (1.07 g; davon Produkt: 910 mg, 1.45 mmol, 29 %). Im Produkt verblieben ca. 1.3 Äq. Cyclohexan, die sich nicht im Vakuum (mit oder ohne Hitze) entfernen ließen.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.72 (s, 1H), 8.25 (ddd, *J* = 11.0 Hz, 7.6 Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J* = 12.9 Hz, 8.0 Hz, 3H), 7.38 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 5.34 (d, *J* = 16.3 Hz, 4H), 4.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 4.60 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.10 (ddd, *J* = 50.9 Hz, 14.0 Hz, 5.9 Hz, 2H), 1.42 (d, *J* = 10.4 Hz, 16H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 172.4, 165.7, 165.6, 155.2, 136.5, 134.9, 134.6, 134.3, 134.1, 132.0, 131.1, 130.8, 130.6, 130.1, 129.8, 128.9, 128.7, 122.6, 80.1, 66.9, 66.4, 54.5, 52.4, 38.2, 32.0, 29.2, 28.4, 27.1, 22.8, 14.3 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3321, 2928, 1716, 1489, 1366, 1297, 1226, 1162, 1071, 1012, 800, 728. **HR-MS (ESI):** Berechnet für C₃₁H₃₂⁷⁹BrNNaO₈⁺ [M+Na]⁺: *m/z* = 648.11900, gefunden: *m/z* = 648.11909.

5.3.4.2 Darstellung von 4-Brombenzyl (4-((S)-2-((S)-4-(tert-butoxy)-2-((tert-butoxy-carbonyl)amino)-4-oxobutanamido)-3-methoxy-3-oxopropyl)benzyl) Isophthalat [Boc-Asp(OtBu)-Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-OMe] (310)

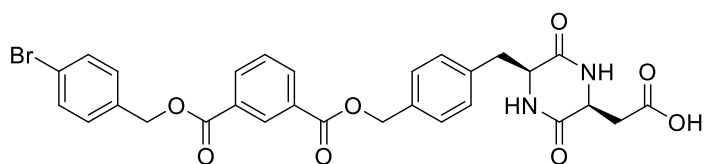


Boc-Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-OMe (**309**, 910 mg, 1.45 mmol, 1.0 Äq.) wurde in trockenem DCM (8 mL) gelöst und mit TFA (1.7 mL, 22.0 mmol, 15 Äq.) versetzt. Nach Rühren für 3 h bei RT

wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibende TFA wurde durch wiederholte Zugabe und anschließendes Evaporieren von DCM und Toluol entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde in einer Mischung aus trockenem DCM (9 mL) und trockenem DMF (1 mL) gelöst, auf 0 °C abgekühlt und nacheinander mit NEt₃ (0.6 mL, 4.35 mmol, 3.0 Äq.), Boc-Asp(OtBu)-OH (441 mg, 1.53 mmol, 1.05 Äq.) und HBTU (578 mg, 1.53 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Nach kurzer Zeit bildete sich eine Suspension. Die Kühlung wurde entfernt und die Reaktionsmischung für 36 h unter starkem Rühren bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand direkt per Säulenchromatographie (40 % EtOAc in Cyclohexan) aufgereinigt. **310** wurde als farbloser Feststoff erhalten (1.08 g, 1.35 mmol, 93 %).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 8.73 (s, 1H), 8.25 (dd, *J* = 13.6 Hz, 7.8 Hz, 2H), 7.69 – 7.45 (m, 3H), 7.38 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.65 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 5.36 (s, 2H), 5.33 (s, 2H), 4.81 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.46 (s, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.12 (qd, *J* = 13.9 Hz, 5.9 Hz, 2H), 2.86 (dd, *J* = 17.1 Hz, 4.6 Hz, 1H), 2.58 (dd, *J* = 17.1 Hz, 6.5 Hz, 1H), 1.42 (s, 9H), 1.41 (s, 9H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ = 171.5, 170.8, 165.7, 165.6, 155.6, 136.3, 134.9, 134.6, 134.3, 134.1, 132.0, 131.1, 130.8, 130.6, 130.1, 129.8, 128.9, 128.7, 122.6, 81.9, 80.5, 66.9, 66.4, 53.6, 52.4, 50.7, 37.7, 37.4, 28.4, 28.2 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3314, 2978, 1727, 1662, 1524, 1366, 1301, 1233, 1160, 1131, 1093, 1071, 1014, 949, 837, 813, 793, 756, 727. **HR-MS (ESI):** Berechnet für C₃₉H₄₅⁷⁹BrN₂NaO₁₁⁺ [M+Na]⁺: *m/z* = 819.20989, gefunden: *m/z* = 819.20830. **Smp.** 88–91 °C.

5.3.4.3 Darstellung von 2-((2S,5S)-5-(4-(((3-(((4-brombenzyl)oxy)carbonyl)benzoyl)-oxy)methyl)benzyl)-3,6-dioxopiperazin-2-yl)essigsäure [cyclo-(Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-Asp)] (311)

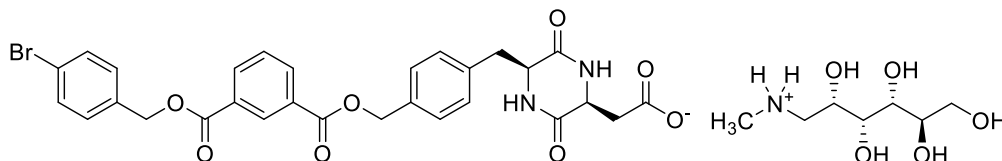


Boc-Asp(OtBu)-Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-OMe (**310**, 1.00 g, 1.25 mmol, 1.0 Äq.) wurde in trockenem DCM (7.5 mL) gelöst und mit TFA (2.4 mL, 31.3 mmol,

25 Äq.) versetzt. Die Lösung wurde für 1.5 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Verbliebene TFA wurde mit Toluol (3x 10 mL) co-evaporiert. Das so erhaltene Öl wurde in 1,4-Dioxan (15 mL) gelöst und nacheinander mit DIPEA (530 µL, 2.51 mmol, 3.0 Äq.) und AcOH (572 µL, 10.0 mmol, 8.0 Äq.) versetzt, wodurch eine teilweise Gelierung eintrat. CHCl₃ (5 mL) wurde hinzugegeben und die Mischung für 2 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf ca. 40 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit AcOH (0.4 mL), *i*-PrOH (15 mL) und Et₂O (15 mL) versetzt. Die Mischung wurde für 15 min auf 0 °C gekühlt und der ausgefallene Feststoff anschließend abfiltriert und getrocknet. Es wurden 590 mg farbloser Feststoff erhalten, welcher eine Mischung aus **311** und dessen *t*-Butyl Ester-Derivat enthielt (ca. 40 % Ester). Der Feststoff wurde in DCM (10 mL) gelöst, mit TFA (1.5 mL) versetzt und unter N₂-Atmosphäre für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Toluol (3x 10 mL) co-evaporiert. Der so erhaltene Feststoff wurde in Aceton (15 mL) suspendiert, für 5 min im Ultraschallbad gehalten und anschließend abfiltriert und mit DCM (10 mL) nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurde **311** als farbloser Feststoff erhalten (440 mg, 722 µmol, 58 %).

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 12.24 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.24 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.14 (s, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.69 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.43 (dd, *J* = 23.7 Hz, 7.8 Hz, 4H), 7.23 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 5.35 (d, *J* = 12.9 Hz, 4H), 4.22 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 4.05 (s, 1H), 3.11 (dd, *J* = 13.8 Hz, 4.7 Hz, 1H), 2.97 (dd, *J* = 13.8 Hz, 5.0 Hz, 1H), 2.12 (dd, *J* = 16.5 Hz, 5.5 Hz, 1H), 1.69 (dd, *J* = 16.5 Hz, 6.8 Hz, 1H) ppm. **¹³C NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆)** δ = 171.4, 166.8, 166.6, 164.8, 164.7, 136.6, 135.3, 134.1, 133.9, 133.8, 131.5, 130.3, 130.2, 130.0, 129.71, 129.67, 128.2, 121.4, 66.4, 65.8, 55.1, 51.0, 39.9, 37.6 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3048, 2893, 1714, 1668, 1455, 1298, 1231, 1129, 1094, 1072, 933, 802, 728. **HR-MS (ESI):** Berechnet für C₂₉H₂₅⁷⁹BrN₂NaO₈⁺ [M+Na]⁺: *m/z* = 631.06865, gefunden: *m/z* = 631.06777. **Smp.** 170 °C (Zersetzung).

5.3.4.4 Darstellung von N-Methyl-D-Glucammonium 2-((2S,5S)-5-(4-(((3-((4-brombenzyl)oxy)carbonyl)benzoyl)-oxy)methyl)benzyl)-3,6-dioxopiperazin-2-yl)acetat [cyclo-(Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-Asp) Meglumin-Salz] (308)



cyclo-(Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-Asp)] (**311**, 200 mg, 328 μmol , 1.0 Äq.) wurde in MeOH (4 mL) fein suspendiert. Meglumin (**141**, 70 mg, 359 μmol , 1.1 Äq.) wurde hinzugegeben und die Mischung für 5 min ins Ultraschallbad gestellt, wodurch eine Gelierung eintrat. Mehr MeOH (4 mL) wurde hinzugegeben und weiter im Ultraschallbad behandelt, bis eine gleichmäßige, feine Suspension entstand. Die Suspension wurde für weitere 15 min bei RT gerührt und anschließend für 30 min bei 0 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH (15 mL) und Aceton (15 mL) nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurde **308** als farbloser Feststoff erhalten (175 mg, 217 μmol , 66 %).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{D}_2\text{O} + \text{CD}_3\text{CN}$) δ = 8.48 (s, 1H), 8.19 (dd, J = 17.2 Hz, 7.9 Hz, 2H), 7.59 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 5.29 (d, J = 36.7 Hz, 4H), 4.09 – 3.96 (m, 2H), 3.82 – 3.47 (m, 6H), 3.21 – 2.95 (m, 4H), 2.66 (s, 3H), 2.27 (dd, J = 16.5 Hz, 3.0 Hz, 1H), 1.10 (dd, J = 16.5 Hz, 10.6 Hz, 1H) ppm. **$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, D_2O)** δ = 175.8, 168.4, 167.3, 165.8, 165.6, 135.1, 134.6, 134.4, 133.7, 133.5, 131.2, 130.1, 129.9, 129.70, 129.68, 129.58, 129.0, 128.2, 121.4, 70.5, 70.3, 70.0, 67.5, 66.7, 65.9, 62.2, 55.1, 51.9, 50.6, 40.2, 38.4, 32.5 ppm. **IR (ATR):** $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3193, 1720, 1668, 1575, 1391, 1297, 1233, 1142, 1070, 1011, 805, 726. **HR-MS (ESI):** Berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{24}^{79}\text{BrN}_2\text{O}_8^-$ [M-Meglumin-H]: m/z = 607.07349, gefunden: m/z = 607.07237. Im positiven Modus waren weder das Signal für [Meglumin+H] $^+$, noch ein [M+X] $^+$ Signal vorhanden. **Smp.** 127–132 °C (vermutlich Zersetzung).

5.4 Quantenchemische Rechnungen

5.4.1 Vorbemerkungen

Alle hier aufgeführten Rechnungen wurden eigenständig durchgeführt. Es wurden keine Rechnungen übernommen, die sich auch im *preprint* befinden,^[215] da diese von E. Hupf durchgeführt wurden.

5.4.2 Allgemeines

Die Rechnungen wurden mit dem ORCA-Programm^[229] in den Versionen 4.1.0 und 5.0.3 durchgeführt. Die Rechnungen wurden, wenn nicht anders angegeben, auf dem TPSSh^[235]-TZVP^[234]-Level der Theorie durchgeführt. Es wurde die BECKE-JOHNSON-Dämpfung (D3BJ) eingesetzt^[352,353] sowie der def2/J-Hilfsbasissatz^[354], die RIJCOSX-Näherung^[355] und das CPCM-Lösungsmittelmodell (mit CHCl₃ als Lösungsmittel).^[356] Die angegebenen Geometrien sind optimiert und weisen nach Berechnung der Schwingungen keine imaginären Frequenzen dieser auf.

Voroptimierungen der Strukturen wurden mittels GRIMMES's *xtb*-Programm in der Version 6.4.1 durchgeführt.^[249,250] Die Suche nach energetisch günstigen Konformeren wurde mittels *crest*-Funktion (Version 2.11.2) des *xtb*-Programms durchgeführt.^[357,358] Dies wurde per ">crest [geometrie].xyz --quick --g chcl3 --opt tight"-Eingabe gesteuert. Die --quick -Option wurde verwendet, da sie die Rechenzeit massiv verkürzte und gleichwertige Ergebnisse erzielte wie eine ausführlichere Rechnung. Mit --g chcl3 wurde das Lösungsmittelmodell für Chloroform eingebunden und mit --opt tight eine bessere Voroptimierung der Strukturen erzielt. Für ORCA-Rechnungen wurden anschließend die Geometrien des energetisch günstigsten Konformers verwendet.

5.4.3 Verwendetes *input-file* für ORCA-Rechnungen

input-file zur Geometrieoptimierung, Bestimmung der T_1 -Energien und der Schwingungen:

```
!TPSSh D3BJ def2-TZVP def2/J RIJCOSX VeryTightSCF CPCM(Chloroform) OPT
%id"OPT"
%scf
    MaxIter 200
end
%pal
    nprocs 8
end
%maxcore 4000
*xyz 0 1
[Atomkoordinaten]
*

#####

$new_job
%id"TDFFT"
!TPSSh D3BJ def2-TZVP def2/J RIJCOSX VeryTightSCF CPCM(Chloroform) DefGrid3 XYZfile

%scf
    MaxIter 200
end
%pal
    nprocs 8
end
%tdfft
    roots 10
    triplets true
    tda false
end
%maxcore 4000
*xyzfile 0 1

#####

$new_job
%id"FREQ"
!TPSSh D3BJ def2-TZVP def2/J RIJCOSX VeryTightSCF CPCM(Chloroform) FREQ
%scf
    MaxIter 200
end
%pal
    nprocs 8
end
%maxcore 4000
*xyzfile 0 1

#####
```


5.4.4 Liste der optimierten Molekülgeometrien Teil I

In diesem Kapitel sind der Übersichtlichkeit halber alle Geometrien aufgeführt, welche nicht für Kapitel 3.4 verwendet wurden.

4-Br DBI (158)

C	-5.554645	-1.077239	1.627645
C	-6.681728	-0.577307	0.984998
C	-4.494628	-1.535409	0.854601
C	-4.552288	-1.491787	-0.539989
C	-5.696261	-0.986333	-1.156048
C	-6.771374	-0.528578	-0.400026
C	-3.385026	-1.967728	-1.356724
Br	-8.141489	0.058513	2.034509
O	-2.267179	-1.035833	-1.248479
H	-3.649886	-2.078137	-2.406645
H	-2.977413	-2.899563	-0.969211
H	-5.746941	-0.941392	-2.237428
H	-5.506920	-1.112600	2.708088
H	-3.612014	-1.930285	1.345847
H	-7.657628	-0.136829	-0.881725
C	-2.304896	0.033549	-2.061411
C	-1.171948	0.965079	-1.818965
O	-3.166474	0.213074	-2.899628
C	-1.056665	2.091140	-2.639329
C	-0.244897	0.750601	-0.801353
C	0.793627	1.658911	-0.602504
C	0.906736	2.781948	-1.427768
C	-0.018929	2.993196	-2.443942
H	-1.785927	2.245801	-3.424563
H	-0.323546	-0.113524	-0.156737
O	2.680303	2.349149	0.621786
C	4.793920	1.254770	1.169505
C	4.919664	-0.050307	1.643632
C	5.710169	1.725672	0.226670
C	6.733710	0.911208	-0.242825
C	6.834896	-0.384878	0.250325
C	5.941673	-0.879609	1.191671
H	4.209603	-0.426998	2.370033
H	6.036885	-1.891229	1.563871
H	5.626998	2.740643	-0.146574
H	7.442844	1.279480	-0.972524
C	1.749181	1.386568	0.503706
O	1.695175	0.410845	1.226080
Br	8.239697	-1.509479	-0.380162
C	3.688079	2.146330	1.658243
H	3.203401	1.732454	2.540645
H	4.047509	3.153211	1.862242
H	0.069203	3.863913	-3.082036
H	1.715188	3.483413	-1.270968

Naphthalin (210)

C	-2.131103	1.212815	0.000000
C	-2.217269	-0.198138	-0.000000
C	-0.905010	1.832090	-0.000000
C	0.291431	1.072428	0.000000
C	0.204415	-0.354353	0.000000
C	-1.075786	-0.962382	-0.000000
C	1.571633	1.680457	-0.000000
C	2.713115	0.916214	-0.000000
C	2.626949	-0.494740	-0.000000
C	1.400857	-1.114015	0.000000
H	1.634046	2.763760	0.000000
H	3.686413	1.393462	-0.000000
H	3.534987	-1.086790	-0.000000
H	1.330264	-2.196773	0.000000
H	-3.039141	1.804865	-0.000000
H	-0.834417	2.914849	0.000000
H	-1.138200	-2.045684	0.000000

H -3.190566 -0.675386 -0.000000

Biphenyl (211)

C	-1.592865	0.176448	-0.237709
C	-1.596516	-1.198175	-0.012761
C	-0.396108	0.884178	-0.231350
C	0.823104	0.233377	-0.000657
C	0.804879	-1.149603	0.223894
C	-0.391726	-1.857811	0.218009
H	-2.523956	0.698763	-0.426738
H	-2.529285	-1.750164	-0.017482
H	-0.403562	1.949957	-0.429023
H	1.733972	-1.670403	0.425649
H	-0.383339	-2.926247	0.401904
C	2.095532	0.987719	0.004329
C	2.148290	2.303228	0.483838
C	3.343027	3.014565	0.487198
C	4.511662	2.425818	0.010152
C	4.473480	1.118577	-0.469312
C	3.278681	0.407383	-0.471595
H	1.249658	2.764874	0.876796
H	3.362239	4.028554	0.870534
H	5.442966	2.980279	0.012040
H	5.375225	0.653048	-0.850887
H	3.257475	-0.601824	-0.866832

Planare Geometrie:

C	-4.555405	2.852766	0.000004
C	-4.673561	1.466007	0.000000
C	-3.301938	3.453162	0.000004
C	-2.123473	2.690501	-0.000000
C	-2.264649	1.294124	-0.000004
C	-3.517086	0.691429	-0.000004
C	-0.782613	3.334971	-0.000000
C	-0.641438	4.731348	-0.000004
C	0.611000	5.334043	-0.000004
C	1.767475	4.559465	0.000000
C	1.649320	3.172706	0.000004
C	0.395853	2.572310	0.000004
H	0.347364	1.491444	0.000007
H	-1.515081	5.369601	-0.000007
H	0.680323	6.416032	-0.000007
H	2.744284	5.028847	0.000000
H	2.537060	2.550351	0.000007
H	-5.443146	3.475121	0.000007
H	-3.253449	4.534028	0.000007
H	-3.586409	-0.390559	-0.000006
H	-5.650370	0.996625	0.000000
H	-1.391005	0.655871	-0.000007

Acenaphthylen (212)

C	-4.370952	1.888382	0.000000
C	-4.379490	0.466928	0.000000
C	-3.156487	2.541999	0.000000
C	-1.981891	1.754824	-0.000000
C	-1.954135	0.361473	-0.000000
C	-3.220657	-0.286733	0.000000
H	-5.312909	2.426296	-0.000000
H	-5.336397	-0.042686	0.000000
H	-3.278657	-1.369835	0.000000
C	-0.839522	2.588118	0.000000
C	0.400096	1.983367	0.000000
C	0.465222	0.563501	-0.000000
C	-0.662722	-0.235683	-0.000000
H	1.319811	2.558498	0.000000
H	1.441706	0.092478	-0.000000
H	-0.561575	-1.315599	-0.000000

C	-2.707134	3.940423	-0.000000
C	-1.344077	3.967509	-0.000000
H	-3.361306	4.801773	-0.000000
H	-0.724748	4.854234	0.000000

Triphenylen (214)

C	-5.957554	1.412144	0.217385
C	-5.779259	-0.031136	0.348853
C	-4.826962	2.258901	0.113887
C	-3.482657	1.689303	0.146741
C	-3.309721	0.289649	0.276771
C	-4.475561	-0.584369	0.374428
C	-2.337155	2.504665	0.054393
C	-1.999457	-0.227791	0.310234
C	-4.337965	-1.981346	0.495226
C	-6.883235	-0.900808	0.449854
C	-1.063780	1.973621	0.087656
C	-0.892907	0.591684	0.217811
C	-5.435310	-2.812795	0.591065
C	-6.722532	-2.266223	0.569404
H	-2.444310	3.576192	-0.044264
H	-7.887810	-0.500948	0.434576
C	-5.033990	3.646393	-0.017762
C	-7.240876	1.993220	0.187967
C	-7.417828	3.355779	0.059630
C	-6.301494	4.191735	-0.045183
H	-4.186598	4.312944	-0.100628
H	-8.117865	1.365684	0.266933
H	-1.843006	-1.292745	0.412724
H	-3.352839	-2.426812	0.513557
H	0.101730	0.162316	0.246970
H	-5.295410	-3.883613	0.682433
H	-6.426686	5.263402	-0.147272
H	-8.418503	3.771484	0.040257
H	-0.203264	2.628374	0.014460
H	-7.592327	-2.908323	0.644786

Fluoranthren (215)

C	-4.645462	-0.452042	0.000000
C	-4.599589	-1.870832	0.000000
C	-3.457380	0.245872	-0.000000
C	-2.247053	-0.487049	-0.000000
C	-2.172218	-1.885040	-0.000000
C	-3.412353	-2.578411	-0.000000
C	-1.122181	0.371535	-0.000000
C	0.133842	-0.195547	0.000000
C	0.239783	-1.611029	0.000000
C	-0.864955	-2.441628	0.000000
H	-5.605890	0.051165	0.000000
H	-5.536106	-2.417078	0.000000
H	-3.427021	-3.662860	-0.000000
H	1.035101	0.407295	-0.000000
H	1.229343	-2.054012	0.000000
H	-0.734306	-3.518270	0.000000
C	-3.076497	1.667333	-0.000000
C	-1.653579	1.744157	-0.000000
C	-1.019386	2.979558	-0.000000
C	-1.798914	4.138569	-0.000000
C	-3.192331	4.063091	0.000000
C	-3.841311	2.826394	-0.000000
H	-4.924552	2.776960	0.000000
H	-1.315632	5.108814	0.000000
H	-3.777662	4.975400	0.000000
H	0.062800	3.049035	-0.000000

Perylen (3)

C	-4.828047	2.158902	-0.000158
C	-4.744059	0.770662	-0.001351
C	-3.676315	2.938723	0.000220
C	-2.408570	2.341908	-0.000587
C	-2.313491	0.920964	-0.001808

C	-3.497916	0.130059	-0.002193
H	-5.646619	0.169040	-0.001639
H	-5.800434	2.637982	0.000485
H	-3.750117	4.020940	0.001149
C	-1.199959	3.112071	-0.000224
C	0.019541	2.511585	-0.001017
C	0.145812	1.084191	-0.002256
C	-1.038613	0.293286	-0.002641
H	-1.280275	4.193947	0.000711
H	0.926127	3.107376	-0.000729
C	1.391955	0.443588	-0.003098
C	1.475943	-0.944652	-0.004292
C	0.324211	-1.724474	-0.004670
C	-0.943534	-1.127658	-0.003862
H	0.398014	-2.806690	-0.005599
H	2.294516	1.045209	-0.002810
H	2.448330	-1.423732	-0.004936
C	-3.371645	-1.297335	-0.003432
C	-2.152145	-1.897820	-0.004224
H	-4.278231	-1.893126	-0.003719
H	-2.071829	-2.979697	-0.005160

Anthracen (216)

C	-3.560173	-0.066429	-0.000000
C	-3.536412	-1.488907	-0.000000
C	-2.393550	0.646403	0.000000
C	-1.131313	-0.016287	0.000000
C	-1.107295	-1.457390	0.000000
C	-2.346543	-2.162129	0.000000
H	-4.513464	0.449533	-0.000000
H	-4.471956	-2.036377	-0.000000
H	-2.407936	1.731248	-0.000000
H	-2.324227	-3.246816	-0.000000
C	0.076309	0.685879	0.000000
C	1.306857	0.024756	0.000000
C	1.330876	-1.416348	0.000000
C	0.123254	-2.118514	0.000000
H	0.057806	1.771515	0.000000
H	0.141757	-3.204150	0.000000
C	2.546106	0.729494	0.000000
C	3.735975	0.056272	-0.000000
C	3.759736	-1.366206	-0.000000
C	2.593113	-2.079038	0.000000
H	2.523790	1.814181	0.000000
H	4.671519	0.603743	-0.000000
H	4.713026	-1.882168	-0.000000
H	2.607499	-3.163883	0.000000

Coronen (31)

C	-4.496719	2.488555	0.001664
C	-4.497405	1.118786	0.000551
C	-3.281241	3.223114	0.000890
C	-2.053900	2.513692	-0.001066
C	-2.054611	1.091199	-0.002216
C	-3.282663	0.383008	-0.001408
H	-5.434688	0.572817	0.001168
H	-5.433457	3.035459	0.003170
C	-0.821774	3.224206	-0.001877
C	0.409639	2.512458	-0.003831
C	0.408927	1.089965	-0.004979
C	-0.823198	0.379452	-0.004168
C	1.636268	0.380543	-0.006936
C	1.606572	-1.039461	-0.008065
C	0.419957	-1.723704	-0.007279
C	-0.823907	-1.038296	-0.005313
H	0.414508	-2.808464	-0.008165
H	2.548093	-1.578146	-0.009577
C	-3.254387	-1.037027	-0.002586
C	-2.068457	-1.722457	-0.004462
H	-4.196444	-1.574776	-0.001964
H	-2.064097	-2.807222	-0.005343
C	-3.251544	4.643118	0.002019
C	-2.064929	5.327362	0.001234

C	-0.821065	4.641953	-0.000733
C	0.423485	5.326114	-0.001584
C	1.609414	4.640684	-0.003460
C	1.637691	3.220649	-0.004637
C	2.852432	2.484871	-0.006597
C	2.851747	1.115102	-0.007709
H	3.789716	3.030840	-0.007214
H	3.788484	0.568198	-0.009215
H	-4.193065	5.181803	0.003532
H	-2.059481	6.412121	0.002120
H	0.419125	6.410880	-0.000704
H	2.551472	5.178433	-0.004082

Pyren (205)

C	-4.828047	2.158902	-0.000158
C	-4.744059	0.770662	-0.001351
C	-3.676315	2.938723	0.000220
C	-2.408570	2.341908	-0.000587
C	-2.313491	0.920964	-0.001808
C	-3.497916	0.130059	-0.002193
H	-5.646619	0.169040	-0.001639
H	-5.800434	2.637982	0.000485
H	-3.750117	4.020940	0.001149
C	-1.199959	3.112071	-0.000224
C	0.019541	2.511585	-0.001017
C	0.145812	1.084191	-0.002256
C	-1.038613	0.293286	-0.002641
H	-1.280275	4.193947	0.000711
H	0.926127	3.107376	-0.000729
C	1.391955	0.443588	-0.003098
C	1.475943	-0.944652	-0.004292
C	0.324211	-1.724474	-0.004670
C	-0.943534	-1.127658	-0.003862
H	0.398014	-2.806690	-0.005599
H	2.294516	1.045209	-0.002810
H	2.448330	-1.423732	-0.004936
C	-3.371645	-1.297335	-0.003432
C	-2.152145	-1.897820	-0.004224
H	-4.278231	-1.893126	-0.003719
H	-2.071829	-2.979697	-0.005160

Phenanthren (213)

C	-5.773431	1.509164	0.099797
C	-5.799218	0.099914	0.154501
C	-6.989853	-0.592846	0.235620
C	-8.213011	0.096600	0.265977
C	-8.219615	1.473271	0.213834
C	-7.014869	2.202936	0.130635
C	-4.540962	2.270654	0.013954
C	-7.032015	3.632822	0.077025
C	-5.879321	4.344972	-0.003162
C	-4.607230	3.690652	-0.037298
C	-3.415818	4.441860	-0.121361
C	-2.186455	3.820947	-0.154371
C	-2.115970	2.419198	-0.103536
C	-3.268152	1.664041	-0.021736
H	-7.992795	4.135936	0.102280
H	-5.899992	5.428914	-0.043384
H	-3.182766	0.585585	0.015488
H	-1.277943	4.408412	-0.219097
H	-1.151342	1.925478	-0.129084
H	-3.487781	5.523758	-0.159804
H	-4.871887	-0.457875	0.132794
H	-6.979105	-1.675972	0.276378
H	-9.144969	-0.452995	0.330145
H	-9.156019	2.020684	0.236316

Phenanthren-abgeleitetes Lakton 208

C	-4.555481	0.997435	0.429736
C	-4.615100	-0.401697	0.479759

C	-3.320466	1.610683	0.501577
C	-2.140713	0.865173	0.621305
C	-2.207654	-0.549069	0.671721
C	-3.467804	-1.167919	0.598553
C	-0.893197	1.539503	0.689770
C	0.306920	0.796488	0.810063
C	0.221940	-0.633490	0.861111
C	-0.977308	-1.274368	0.795167
C	-0.856874	2.947407	0.636467
C	0.360499	3.615580	0.700968
C	1.545570	2.886241	0.818762
C	1.521395	1.500583	0.872944
H	1.141740	-1.200238	0.953962
H	-1.021808	-2.357077	0.835083
H	-3.532221	-2.249260	0.635856
H	-5.582365	-0.886654	0.423643
H	-5.451849	1.597425	0.337083
H	0.374670	4.697123	0.658550
H	2.492423	3.410057	0.868372
H	2.448068	0.944557	0.964647
O	-3.279625	2.986146	0.452418
C	-2.106128	3.705734	0.513295
O	-2.199262	4.911786	0.460679

Benzo[ghi]perylene (217)

C	-3.203438	0.254146	-0.001423
C	-3.218747	-1.172836	-0.002344
C	-1.964326	0.953057	-0.002706
C	-0.735313	0.228366	-0.004916
C	-0.729352	-1.195392	-0.005872
C	-2.003463	-1.914157	-0.004531
C	-1.956345	2.369398	-0.001783
C	-0.706343	3.059444	-0.003103
C	0.469819	2.376824	-0.005202
C	0.495833	0.946917	-0.006180
C	1.707262	0.238753	-0.008369
C	1.704770	-1.144883	-0.009309
C	0.503379	-1.852248	-0.008083
C	-3.186052	3.067586	0.000430
C	-4.381236	2.393421	0.001672
C	-4.419579	0.979731	0.000772
C	-5.656658	0.266792	0.002039
C	-5.680624	-1.092922	0.001166
C	-4.470474	-1.854856	-0.001033
H	-3.168601	4.152163	0.001140
H	-5.318465	2.939430	0.003375
H	-6.580413	0.835333	0.003723
H	-6.623721	-1.628583	0.002142
H	-0.715510	4.144166	-0.002382
H	1.416085	2.906944	-0.006193
H	0.543433	-2.933509	-0.008890
H	2.641151	0.790016	-0.009328
H	2.642090	-1.689138	-0.011023
C	-2.078430	-3.309084	-0.005317
C	-3.305080	-3.971516	-0.004029
C	-4.490650	-3.258075	-0.001923
H	-3.323999	-5.055250	-0.004696
H	-5.445317	-3.772596	-0.000920
H	-1.173197	-3.901812	-0.006942

Chrysen (218)

C	-4.831594	1.918224	-0.046439
C	-4.880810	0.513611	-0.098727
C	-3.621267	2.577444	-0.042070
C	-2.398600	1.869214	-0.089365
C	-2.456558	0.447922	-0.142021
C	-3.708827	-0.205387	-0.145401
C	-1.108654	2.524650	-0.086400
C	0.073090	1.750964	-0.135635
C	-0.034181	0.329580	-0.187866
C	-1.243825	-0.294840	-0.190780
C	-1.001384	3.946037	-0.034242

C	0.208260	4.570458	-0.031356	H	3.002383	-0.253979	-0.125866
C	1.420995	3.827693	-0.080029	H	0.945750	-1.362720	-0.992242
C	1.363038	2.406398	-0.132621	H	-0.478701	5.393644	0.827521
C	2.673264	4.481000	-0.076620	H	1.628784	4.113250	1.033619
C	3.845249	3.761998	-0.123187	H	-4.966203	4.468310	-0.189565
C	3.796034	2.357381	-0.175380	H	-2.787092	5.528788	0.312515
C	2.585707	1.698164	-0.179787	H	-6.323917	2.492265	-0.347469
H	-5.752530	2.488664	-0.009291	H	-4.626878	-1.369348	0.413628
H	-5.837260	0.003880	-0.101908	H	-6.606033	0.039246	-0.141722
H	-3.621554	3.658442	-0.001164	H	-2.417889	-0.380738	0.598444
H	-3.726935	-1.289433	-0.185974				
H	0.863125	-0.272957	-0.226084				
H	-1.301062	-1.377357	-0.231016				
H	-1.898690	4.548579	0.003902				
H	0.265496	5.652978	0.008796				
H	2.691372	5.565048	-0.036107				
H	4.801700	4.271728	-0.119981				
H	4.716972	1.786937	-0.212419				
H	2.585995	0.617161	-0.220593				

Tetraphen (219)

C	-4.472917	0.867732	0.000000
C	-4.454895	-0.569186	0.000000
C	-3.325168	1.585415	-0.000000
C	-2.042817	0.939707	-0.000001
C	-1.973246	-0.496922	-0.000000
C	-3.215342	-1.261786	-0.000000
C	-0.872192	1.690756	-0.000001
C	0.392223	1.087198	-0.000001
C	0.467046	-0.345041	-0.000000
C	-0.719381	-1.095583	-0.000000
C	1.598962	1.839399	-0.000000
C	2.815426	1.209525	0.000000
C	2.890547	-0.207497	0.000001
C	1.747619	-0.963169	0.000000
C	-3.241883	-2.668836	-0.000001
C	-4.436028	-3.365523	-0.000000
C	-5.657000	-2.677611	0.000000
C	-5.660038	-1.297288	0.000000
H	-6.596653	-0.749810	0.000001
H	-4.424724	-4.449366	-0.000000
H	-6.591499	-3.226542	0.000000
H	-2.314158	-3.226646	-0.000001
H	-5.436622	1.365835	0.000001
H	-3.349638	2.669959	0.000000
H	-0.942311	2.774232	-0.000001
H	-0.626817	-2.175013	0.000000
H	1.536307	2.922458	-0.000000
H	3.729836	1.791597	0.000000
H	3.861321	-0.689707	0.000001
H	1.801703	-2.046810	0.000000

Benzo[c]phenanthren (220)

C	-5.465070	1.849223	-0.186242
C	-5.623209	0.488532	-0.059716
C	-4.192367	2.450679	-0.069343
C	-3.031541	1.635742	0.106852
C	-3.245780	0.251742	0.314774
C	-4.503087	-0.307728	0.232890
C	-4.072649	3.869730	-0.049590
C	-2.873379	4.451862	0.215689
C	-1.687411	3.670346	0.343718
C	-1.730193	2.268542	0.167370
C	-0.458087	4.323310	0.652860
C	0.702092	3.622889	0.755882
C	0.736641	2.238642	0.422201
C	-0.469630	1.563108	0.059833
C	1.970564	1.552947	0.375187
C	2.048523	0.258855	-0.084835
C	0.884617	-0.373164	-0.553997
C	-0.336628	0.262463	-0.484263
H	-1.198645	-0.231002	-0.907797
H	2.864964	2.084445	0.682690

Triphenylen-abgeleitetes Laktone 221

C	-6.060436	1.505826	0.048120
C	-5.868479	0.060960	0.135542
C	-4.938564	2.375214	0.045300
C	-3.585739	1.832127	0.130583
C	-3.428223	0.430700	0.217897
C	-4.554556	-0.450801	0.220863
C	-2.432227	2.630820	0.131019
C	-2.139759	-0.114441	0.302376
C	-4.337810	-1.841276	0.309563
C	-6.928149	-0.857974	0.140623
C	-1.170874	2.060962	0.214569
C	-1.008300	0.678783	0.301603
O	-1.944093	-1.473656	0.389981
C	-2.977167	-2.377264	0.400873
C	-5.411329	-2.726134	0.312169
C	-6.705496	-2.225940	0.226559
H	-5.221459	-3.789392	0.380178
H	-7.548960	-2.905446	0.227054
H	-0.295028	2.698588	0.212610
H	-0.029474	0.221394	0.367484
O	-2.683765	-3.549598	0.485122
H	-2.511378	3.707061	0.065684
H	-7.949622	-0.507559	0.076621
C	-5.160246	3.762504	-0.039724
C	-7.349227	2.065591	-0.033163
C	-7.540163	3.430267	-0.115001
C	-6.434669	4.287056	-0.118584
H	-6.574496	5.359709	-0.182296
H	-4.317675	4.440814	-0.043086
H	-8.216637	1.419196	-0.031245
H	-8.544449	3.832590	-0.175781

1,2,3,4-Tetrafluortriphenylen (222)

C	-6.506066	1.962923	-0.049187
C	-6.453765	0.584847	-0.051138
C	-5.358976	2.773551	0.012118
C	-4.082519	2.124633	0.014129
C	-4.072116	0.717895	0.000633
C	-5.222001	-0.044275	-0.018081
F	-5.150732	-1.378976	-0.033251
F	-7.576430	-0.138322	-0.104365
F	-2.933318	-0.002168	-0.027636
F	-7.749114	2.473476	-0.149568
C	-4.254582	4.990812	-0.160056
C	-2.958424	4.326896	-0.236997
C	-2.858331	2.925808	-0.043126
C	-1.779243	5.070979	-0.431309
C	-0.531221	4.486506	-0.377682
C	-0.427010	3.122690	-0.101916
C	-1.567397	2.360569	0.056721
H	-1.840220	6.132747	-0.621878
H	0.356552	5.088689	-0.530700
H	0.544855	2.651001	-0.017567
H	-1.447619	1.312960	0.266981
C	-4.349013	6.395132	-0.197444
C	-5.548666	7.049755	-0.011535
C	-6.701139	6.306808	0.248856
C	-6.642113	4.927826	0.273534
H	-5.585107	8.132307	-0.042146
H	-7.644983	6.804161	0.438398
H	-3.460092	6.990076	-0.349697

C	-5.435075	4.233751	0.038235
H	-7.544406	4.386569	0.497977

[5]Helicen (223)

C	-3.938507	0.600671	-0.552443
C	-3.854040	-0.722107	-1.023650
C	-2.842816	1.174025	0.049714
C	-1.645767	0.444449	0.229210
C	-1.594971	-0.932170	-0.137003
C	-2.713120	-1.465380	-0.818752
C	-0.464457	1.098724	0.686228
C	0.729482	0.449931	0.655665
C	0.812046	-0.931518	0.306448
C	-0.369368	-1.679794	0.073619
C	2.085024	-1.542937	0.154258
C	2.181770	-2.839792	-0.254245
C	-0.252381	-3.112606	-0.029957
C	1.021364	-3.655137	-0.334740
C	1.149470	-5.032648	-0.685867
C	-1.322302	-4.052577	0.247239
C	-1.165451	-5.419613	-0.124737
C	0.079732	-5.870603	-0.652695
C	-2.471378	-3.710071	0.997035
C	-3.459919	-4.631193	1.262360
C	-2.213276	-6.336383	0.118216
C	-3.351939	-5.950689	0.786800
H	-4.321614	-4.336471	1.850186
H	-2.568000	-2.706407	1.386409
H	-2.083173	-7.364357	-0.203167
H	-4.143370	-6.665516	0.979991
H	2.971760	-0.938567	0.311106
H	3.145758	-3.289288	-0.466039
H	-4.846981	1.173662	-0.697574
H	-4.688189	-1.159067	-1.560450
H	-2.664725	-2.473457	-1.205516
H	-2.865501	2.211626	0.365830
H	-0.526063	2.141380	0.978373
H	1.650275	0.968963	0.899412
H	2.128134	-5.392474	-0.984775
H	0.174803	-6.909970	-0.947579

[6]Helicen (224)

C	-4.322843	0.354666	0.125618
C	-4.287792	-0.883322	-0.581796
C	-3.165904	0.950400	0.517563
C	-1.906423	0.299107	0.351489
C	-1.850489	-1.025759	-0.145064
C	-3.044808	-1.552373	-0.774729
C	-0.707235	1.003626	0.643770
C	0.502535	0.437153	0.374902
C	0.591124	-0.930151	-0.001949
C	-0.587508	-1.723710	-0.085254
C	1.857312	-1.504605	-0.295479
C	1.957383	-2.818639	-0.642212
C	-0.417644	-3.157893	-0.102080
C	0.833076	-3.678590	-0.513678
C	0.982642	-5.077695	-0.756137
C	-1.408447	-4.101827	0.375062
C	-1.233390	-5.490601	0.109538
C	-0.034818	-5.945947	-0.515381
C	-2.510592	-3.724382	1.174183
C	-3.438582	-4.646669	1.604294
C	-2.217321	-6.413490	0.528983
C	-3.313796	-6.001808	1.251371
H	-4.267262	-4.322599	2.223213
H	-2.619608	-2.691343	1.472113
H	-2.074144	-7.462597	0.292557
H	-4.058499	-6.719738	1.574938
H	2.731668	-0.863378	-0.273675
H	2.906484	-3.247521	-0.944284
H	-3.173450	1.936893	0.968538
H	-0.779639	2.022657	1.007579

H	1.421515	1.003429	0.479725
H	1.934083	-5.428988	-1.140748
H	0.072594	-7.004313	-0.726718
C	-5.465692	-1.416484	-1.150692
H	-5.280620	0.839930	0.279028
C	-3.028781	-2.659600	-1.651510
C	-5.423511	-2.537138	-1.948137
C	-4.184408	-3.140327	-2.226126
H	-2.086332	-3.129932	-1.893170
H	-4.134131	-3.987025	-2.900950
H	-6.404247	-0.904110	-0.967200
H	-6.332416	-2.933018	-2.386133

4-(Dimethylamino)benzaldehyd (225)

C	-7.155036	1.260840	-0.238176
C	-7.176013	-0.133894	0.038689
C	-5.970335	1.959998	-0.243443
C	-4.746845	1.321324	0.024195
C	-4.763960	-0.054572	0.298340
C	-5.940371	-0.774589	0.308974
H	-8.078656	1.782965	-0.446999
H	-5.970269	3.023020	-0.456235
H	-3.826706	-0.561944	0.506757
H	-5.912963	-1.833823	0.523306
C	-3.485316	2.038784	0.024770
O	-3.340637	3.237205	-0.196952
H	-2.601301	1.408911	0.250703
N	-8.344703	-0.829165	0.041952
C	-9.606110	-0.154577	-0.228621
H	-10.403882	-0.893040	-0.213537
H	-9.594139	0.323486	-1.212561
H	-9.821660	0.608852	0.526297
C	-8.352835	-2.204893	0.362259
H	-9.378008	-2.608621	0.322406
H	-7.956757	-2.431902	1.366487
H	-7.755357	-2.820950	-0.354743

4-(Methylthio)benzaldehyd (201)

C	-6.937665	1.413062	0.000087
C	-6.884846	0.009561	0.000069
C	-5.766143	2.148879	0.000044
C	-4.520064	1.510491	-0.000020
C	-4.472844	0.109798	-0.000038
C	-5.636613	-0.635935	0.000006
H	-7.888366	1.928340	0.000135
H	-5.802903	3.232145	0.000058
H	-3.510271	-0.391644	-0.000085
H	-5.591568	-1.719105	-0.000008
C	-3.270024	2.270873	-0.000070
O	-3.187241	3.489841	0.000039
H	-2.352942	1.649747	-0.000020
S	-8.300727	-1.020295	0.000112
C	-9.683885	0.141420	-0.000056
H	-10.577211	-0.482774	0.000047
H	-9.673971	0.760144	-0.897010
H	-9.673955	0.760420	0.896708

4-((4-Bromphenyl)thio)benzaldehyd (182)

C	-5.553989	-1.029193	0.990924
C	-5.979644	-2.070506	0.175568
C	-4.399302	-0.333988	0.645142
C	-3.690521	-0.680559	-0.504893
C	-4.139835	-1.723915	-1.316451
C	-5.286540	-2.430470	-0.975538
S	-2.246798	0.242796	-0.967324
H	-4.049068	0.475775	1.273130
H	-6.107542	-0.763223	1.881722
H	-3.591167	-1.986370	-2.212583
H	-5.637633	-3.242135	-1.598912
C	-1.096928	-1.948774	0.326640

C	0.372391	-0.390813	-0.819422
C	1.468543	-1.135469	-0.433646
C	1.300907	-2.297518	0.334175
C	0.011781	-2.690538	0.705706
C	2.445250	-3.108701	0.755803
C	-0.920825	-0.793598	-0.440030
O	3.612384	-2.866871	0.490872
Br	-7.557777	-3.025915	0.641784
H	0.502718	0.503433	-1.418402
H	-0.120061	-3.587848	1.302059
H	-2.088588	-2.262455	0.624299
H	2.468002	-0.833299	-0.723474
H	2.182089	-3.998987	1.359721

1-Naphthoesäure (228)

C	-5.530115	0.709848	-0.019425
C	-5.713333	-0.685278	0.083002
C	-4.269291	1.252164	-0.091363
C	-3.121429	0.421495	-0.064999
C	-3.308401	-0.992317	0.051927
C	-4.622567	-1.516834	0.120642
C	-1.781815	0.919997	-0.113439
C	-0.711249	0.048383	-0.048694
C	-0.908099	-1.341625	0.049329
C	-2.181677	-1.848697	0.099476
H	0.302147	0.428906	-0.115607
H	-0.049720	-2.001529	0.078513
H	-2.346922	-2.917935	0.175976
H	-6.395148	1.362577	-0.040974
H	-4.144971	2.322418	-0.175040
H	-4.746206	-2.590887	0.206884
H	-6.715344	-1.094725	0.135853
C	-1.510696	2.374362	-0.297787
O	-2.137933	3.110601	-1.026338
O	-0.458282	2.878536	0.390684
H	-0.108303	2.215569	1.007568

Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (229)

C	-5.479212	1.223033	0.153512
C	-5.356511	-0.172613	0.247042
C	-4.349853	2.018009	0.082402
C	-3.062668	1.435845	0.102069
C	-2.935769	0.022069	0.197424
C	-4.111527	-0.761840	0.268919
C	-1.899667	2.234706	0.028420
C	-0.646369	1.650408	0.049067
C	-0.518462	0.255297	0.144077
C	-1.638738	-0.543123	0.216510
C	-4.484585	3.473190	-0.013174
O	-3.312751	4.213442	-0.083094
C	-2.027340	3.690390	-0.071471
O	-1.119402	4.480156	-0.144558
O	-5.519725	4.090715	-0.036336
H	-6.455522	1.690815	0.136214
H	-6.248677	-0.783767	0.301963
H	-4.015708	-1.839445	0.341567
H	0.231466	2.281578	-0.008758
H	0.468468	-0.189920	0.159773
H	-1.540497	-1.620526	0.289332

Dimethylnaphthalin-2,6-dicarboxylat (226)

C	-3.569336	-0.562420	-0.000122
C	-3.455215	-1.976312	-0.000632
C	-2.443330	0.218221	-0.000100
C	-1.152305	-0.368496	-0.000495
C	-1.036713	-1.792769	-0.000996
C	-2.212255	-2.572892	-0.001110
C	0.023238	0.411627	-0.000370
C	1.266198	-0.184953	-0.000614
C	1.380319	-1.598845	-0.001095
C	0.254313	-2.379486	-0.001323

C	2.462447	0.697031	-0.000338
O	2.423360	1.912701	-0.000727
C	3.610467	-0.000618	0.000621
O	-4.651464	-2.858295	-0.000637
O	-5.799484	-2.160647	0.000912
O	-4.612378	-4.073965	-0.001932
C	-7.007342	-2.951935	0.001535
H	-7.044943	-3.572769	-0.893317
H	-7.819756	-2.230382	0.007754
H	-7.038603	-3.581372	0.890544
C	4.818324	0.790671	0.001500
H	4.855416	1.412595	-0.892612
H	5.630742	0.069112	0.006399
H	4.850093	1.419023	0.891263
H	-4.551155	-0.109029	0.000225
H	-2.525223	1.299381	0.000250
H	-2.139592	-3.654049	-0.001519
H	-0.049425	1.492784	-0.000021
H	2.362138	-2.052236	-0.001311
H	0.336206	-3.460646	-0.001731

2,3,6,7,10,11-Hexamethoxy-triphenylen (227)

C	0.678939	3.715989	-0.004579
C	0.015009	4.919104	0.005213
C	0.000478	2.480000	0.015126
C	-1.412988	2.493855	0.031798
C	-2.083684	3.735460	0.047545
C	-1.399146	4.935034	0.042336
C	0.003784	-0.003628	0.028068
C	-1.450950	0.011033	0.034093
C	-2.147217	1.237840	0.036678
C	-2.195050	-1.190368	0.035856
C	-4.272734	0.036109	0.045295
C	-3.560381	1.214718	0.041574
C	0.724585	-1.216884	0.041310
C	2.105448	-1.245353	0.036636
C	2.817973	-0.023416	0.002390
C	2.126509	1.164169	-0.005289
C	0.717417	1.216419	0.013949
O	-1.985902	6.161196	0.086818
O	0.734570	6.090298	0.047057
O	4.192518	-0.006913	0.045087
O	2.856405	-2.378558	0.079567
C	2.160254	-3.625191	0.126090
H	1.536332	-3.687501	1.022288
H	2.933092	-4.389697	0.158008
H	1.540441	-3.757785	-0.765371
C	4.828564	-0.429688	-1.174203
H	4.569643	0.255414	-1.986893
H	4.531832	-1.447296	-1.434502
H	5.899711	-0.391216	-0.983427
O	-5.628377	-0.054553	0.049781
O	-4.344353	-2.315847	0.043876
C	-3.668828	-3.574270	0.040151
H	-3.052076	-3.681644	-0.856971
H	-4.454131	-4.326659	0.042901
H	-3.044635	-3.682807	0.931976
C	-6.362563	1.170501	0.051164
H	-7.411214	0.882132	0.054600
H	-6.139827	1.757821	-0.844458
H	-6.134199	1.759215	0.944439
C	-3.413227	6.203302	0.130928
H	-3.843319	5.738831	-0.761117
H	-3.673050	7.258912	0.161932
H	-3.788474	5.700083	1.026583
C	0.697471	6.852847	-1.172498
H	-3.162126	3.758645	0.077806
H	1.759691	3.758845	-0.022940
H	1.278960	7.753234	-0.981684
H	-0.328441	7.119132	-1.433039
H	1.153589	6.279354	-1.984826
C	-3.572036	-1.198081	0.042000
H	-4.108963	2.144025	0.040115
H	-1.677631	-2.137226	0.029675

H	0.189923	-2.153862	0.069625	H	9.763593	-6.269142	0.405438
H	2.718709	2.069475	-0.020949	H	7.649169	-7.491428	0.463404
Tetraphenylen (245)							
C	-2.227528	1.324714	1.732768	C	11.358847	-4.250962	0.157844
C	-2.256700	-0.026304	2.066337	C	12.551634	-3.559738	0.100062
C	-1.437736	1.755029	0.672658	C	11.336578	-1.488046	0.038294
C	-0.655931	0.854969	-0.057915	C	12.540322	-2.162358	0.038307
C	-0.684381	-0.508266	0.279405	C	10.117409	-3.584296	0.162470
C	-1.495338	-0.932225	1.336746	C	10.106186	-2.171769	0.103495
H	-2.818107	2.040584	2.292784	H	13.490582	-4.100859	0.095628
H	-2.870464	-0.374742	2.888983	H	11.351623	-0.408800	-0.025087
H	-1.417056	2.804865	0.401935	H	13.470360	-1.608636	-0.015556
H	-1.519910	-1.987168	1.586449	H	11.391803	-5.331246	0.189223
C	0.132175	1.354695	-1.213549	4-Br-4'-(Ala(3-)-Asp DKP) DBI (311)			
C	1.536321	1.324098	-1.215528	C	3.976665	1.675450	0.556310
C	2.305583	0.791844	-0.061757	C	3.789490	0.736310	1.563016
C	2.279082	-0.571394	0.275366	C	3.188049	2.820314	0.558494
C	0.073093	-1.520316	-0.500894	C	2.224527	3.029991	1.546242
C	3.125811	1.658831	0.666757	C	2.067674	2.073749	2.551350
C	3.900214	1.196336	1.724654	C	2.846742	0.920943	2.567939
C	2.228739	1.867035	-2.302351	Br	4.841265	-0.855182	1.560557
C	-0.538983	1.927887	-2.298199	H	4.716769	1.515682	-0.216565
C	0.159306	2.450000	-3.381004	H	3.322429	3.555378	-0.227334
C	1.550841	2.419289	-3.383152	H	1.323757	2.224324	3.323280
H	-1.622924	1.956673	-2.286176	H	2.719530	0.181069	3.347553
H	-0.380984	2.880450	-4.216283	C	1.352161	4.253649	1.500662
H	2.107008	2.825443	-4.220169	O	0.205955	4.031062	0.618899
H	3.312928	1.848364	-2.293474	H	1.869181	5.094345	1.043447
C	3.875182	-0.154887	2.057801	H	0.982799	4.524109	2.488037
C	3.075200	-1.028547	1.330216	C	-0.835998	3.383075	1.164945
H	3.057290	-2.083717	1.579536	C	-1.886532	3.047635	0.169590
H	3.147491	2.708692	0.396223	C	-1.957479	3.627881	-1.099150
H	4.521303	1.887259	2.282999	C	-2.790161	2.052805	0.527648
H	4.476662	-0.528556	2.878443	C	-3.728104	1.594114	-0.392911
C	2.136715	-2.567203	-1.200601	C	-3.810830	2.186756	-1.655524
C	1.426881	-3.533967	-1.903575	C	-2.939762	3.214896	-1.995137
C	-0.630746	-2.507065	-1.198312	H	-1.247449	4.393936	-1.382420
C	0.035345	-3.503717	-1.902472	H	-2.709067	1.590151	1.499514
C	1.477461	-1.550666	-0.502333	H	-4.542822	1.828375	-2.368927
H	3.220804	-2.589739	-1.190317	H	-3.006191	3.677971	-2.971909
H	-1.714787	-2.482877	-1.186034	O	-0.898786	3.074239	2.339186
H	-0.529991	-4.253004	-2.444545	C	-4.483161	0.357415	-0.088810
H	1.958280	-4.307137	-2.446440	O	-4.619721	0.154053	1.223011
Dibenzo[e,]pyren (246)							
C	2.700301	-3.646306	-0.114605	O	-4.884512	-0.425428	-0.940717
C	3.901410	-4.316385	-0.006664	C	-4.707422	-1.234430	1.691506
C	5.118518	-2.215427	-0.007170	C	-3.309567	-1.786300	1.724293
C	5.129624	-3.627776	0.050986	H	-5.360658	-1.802676	1.032460
C	2.689565	-2.248780	-0.175523	H	-5.155901	-1.140440	2.678811
C	3.880058	-1.553231	-0.124765	C	-2.311679	-1.103172	2.423365
H	1.753119	-1.711313	-0.268824	C	-2.958585	-2.911005	0.981930
H	3.886652	-5.397070	0.023843	C	-1.632296	-3.322698	0.904703
H	3.848286	-0.474307	-0.188154	C	-0.622003	-2.598786	1.541532
H	1.772039	-4.203905	-0.158027	C	-0.985151	-1.497891	2.321482
C	7.611539	-2.178416	0.086852	H	-2.569727	-0.236551	3.022249
C	8.835544	-1.453465	0.100866	H	-3.723703	-3.452073	0.435448
C	7.586513	0.624179	0.094731	H	-1.375425	-4.193765	0.313506
C	8.793961	-0.054870	0.110754	H	-0.216009	-0.935477	2.840833
C	6.375416	-1.475295	0.045641	C	0.831472	-2.952421	1.362878
C	6.391921	-0.076234	0.055804	C	1.420790	-2.513494	0.002427
H	7.576350	1.707735	0.112411	H	0.987297	-4.029942	1.434084
H	5.465285	0.480203	0.045320	H	1.426580	-2.474632	2.145079
H	9.710096	0.517855	0.143305	N	1.282905	-1.079468	-0.201445
C	7.642030	-6.412126	0.365579	C	0.911015	-0.433073	-1.318929
C	8.838702	-5.714719	0.331015	C	0.560870	-1.277192	-2.535674
C	7.622866	-3.618447	0.144313	N	0.416302	-2.692992	-2.229990
C	8.858182	-4.320519	0.215258	C	0.845269	-3.341856	-1.133757
C	6.436554	-5.735714	0.274932	H	2.487901	-2.767368	0.025303
C	6.398062	-4.341771	0.159128	O	0.905538	0.793644	-1.413377
H	5.518839	-6.305926	0.305700	O	0.800960	-4.568367	-1.036620
				C	-0.694625	-0.754104	-3.232847
				H	1.399903	-1.143872	-3.229626
				C	-1.889534	-0.750022	-2.312495
				H	-0.904773	-1.339266	-4.130188
				H	-0.519116	0.277424	-3.548787
				O	-1.800910	-0.731921	-1.104606

O	-3.058371	-0.734189	-2.966671	H	0.096323	-3.291365	-2.982644
H	-3.784738	-0.651283	-2.290288				
H	1.551470	-0.479843	0.569914				

5.4.5 Liste der optimierten Molekülgeometrien Teil II

In diesem Kapitel sind der Übersichtlichkeit halber nur die Geometrien aufgeführt, welche für Kapitel 3.4 verwendet wurden.

Isophthalsäure (13)

C	-4.289014	1.581484	0.090113
C	-4.248172	0.183839	0.073200
C	-3.099741	2.305194	0.042793
C	-1.874690	1.645239	-0.021257
C	-1.843626	0.247367	-0.038256
C	-3.027944	-0.477705	0.009228
H	-5.157369	-0.404154	0.136642
H	-3.127948	3.386583	0.055784
H	-0.905208	-0.290867	-0.114381
H	-2.999938	-1.559944	-0.003479
C	-0.643667	2.487248	-0.098158
C	-5.561587	2.356855	0.186684
O	-5.611543	3.499561	0.580295
O	-6.701726	1.736201	-0.184333
H	-6.521603	0.867415	-0.576733
O	-0.653617	3.641263	-0.460549
O	0.528218	1.916620	0.254076
H	0.395626	1.028042	0.620017

254

C	-4.351173	1.580151	0.061025
C	-4.269220	0.182340	0.116382
C	-3.183517	2.333939	-0.006930
C	-1.942983	1.697298	-0.040049
C	-1.870580	0.302158	0.013989
C	-3.033341	-0.453756	0.097869
H	-5.163456	-0.425311	0.205427
H	-3.238973	3.414713	-0.039672
H	-0.900078	-0.182393	-0.006430
H	-2.982309	-1.533965	0.152726
C	-0.692732	2.477900	-0.127637
C	-5.648280	2.318648	0.100268
O	-5.738176	3.483244	0.415320
O	-6.765843	1.638727	-0.234932
H	-6.555898	0.748818	-0.559211
O	-0.639762	3.691389	-0.184731
H	0.232154	1.870411	-0.138936

252

C	-4.321371	1.578411	0.000045
C	-4.318133	0.182098	0.000027
C	-3.111692	2.285022	0.000032
C	-1.895036	1.614453	0.000006
C	-1.912017	0.210616	-0.000010
C	-3.106561	-0.500874	0.000001
H	-5.259652	-0.357288	0.000036
H	-3.140408	3.369259	0.000047
H	-0.970259	-0.328926	-0.000032
H	-3.090658	-1.584470	-0.000011
C	-0.589344	2.363072	-0.000006
H	-0.757132	3.440725	0.000009
H	0.006148	2.106519	-0.880613
H	0.006176	2.106498	0.880575
C	-5.612233	2.282590	0.000084
O	-5.750099	3.493957	-0.000090
H	-6.498971	1.619045	-0.000102

256

O	-3.936478	3.465594	-2.211544
C	-2.742097	3.579494	-1.587941
C	-2.172833	2.348723	-0.967299
C	-2.558828	1.061256	-1.355100
C	-1.969996	-0.038971	-0.742996
C	-1.013874	0.130054	0.251493
C	-0.629161	1.417762	0.633055
O	0.302892	1.649376	1.599681
C	-1.202456	2.526613	0.018016
O	-2.195545	4.659776	-1.560571
H	-4.314711	2.581855	-2.079145
H	-3.278138	0.900458	-2.149906
H	-2.252918	-1.040215	-1.044776
H	-0.902265	3.525569	0.306954
H	-0.560876	-0.732040	0.729858
H	0.628970	0.807710	1.950704

253

C	-4.336200	1.539955	-0.000002
C	-4.307548	0.143429	-0.000001
C	-3.131994	2.252307	-0.000001
C	-1.903081	1.600565	-0.000000
C	-1.897300	0.200503	0.000000
C	-3.085439	-0.520289	-0.000000
H	-5.214545	-0.452174	-0.000002
H	-3.173870	3.334839	-0.000002
H	-0.950417	-0.329381	0.000001
H	-3.062417	-1.603527	0.000000
C	-0.613169	2.375904	0.000000
H	-0.802849	3.449828	0.000001
H	-0.012846	2.131395	-0.880660
H	-0.012846	2.131394	0.880660
C	-5.595465	2.337639	-0.000004
O	-5.618101	3.549910	0.000003
O	-6.771369	1.671508	0.000003
H	-6.634232	0.711661	0.000003

257

O	-2.693847	3.813036	-0.359927
C	-1.405615	4.141319	-0.605038
C	-0.557627	3.137813	-1.309601
C	0.628494	3.589915	-1.894232
C	1.458568	2.692005	-2.550375
C	1.121848	1.344180	-2.613992
C	-0.055053	0.869766	-2.022869
C	-0.405462	-0.566034	-2.073830
C	0.589335	-1.542390	-2.012153
C	0.270420	-2.899321	-2.070060
C	1.399953	-3.869395	-1.983785
O	1.164443	-5.140811	-2.375415
O	2.504941	-3.573440	-1.586084
C	-1.066166	-3.294129	-2.173788
C	-2.065786	-2.329720	-2.226304
C	-1.740042	-0.980069	-2.182659
C	-0.890047	1.784119	-1.374479
O	-0.999044	5.224852	-0.248481
H	-2.923076	2.965141	-0.771746
H	0.878959	4.640968	-1.830668

H	2.370489	3.041351	-3.019367	C	2.746758	1.896609	-1.420053
H	1.770654	0.654283	-3.140633	O	2.803210	-1.290011	0.324808
H	1.629560	-1.263065	-1.902305	H	0.958066	1.071875	0.001259
H	0.275532	-5.232355	-2.753394	H	4.156371	-1.178471	-1.757166
H	-1.348427	-4.341348	-2.185114	H	5.344707	-0.024004	-3.633793
H	-3.102797	-2.632289	-2.306120	H	3.693645	4.692813	-2.232148
H	-2.528403	-0.239633	-2.251643	H	2.400043	4.254078	-3.347612
H	-1.775666	1.407064	-0.874102	H	2.052231	2.456534	-0.803115
258				262			
C	-0.637739	3.143399	-1.398883	O	-3.913100	2.920717	-0.427049
C	0.543674	3.604903	-1.974393	C	-3.070299	1.941773	-0.022781
C	1.408882	2.700691	-2.585842	C	-2.344938	2.140214	1.260863
C	1.096101	1.346633	-2.620464	C	-2.196608	3.409206	1.850200
C	-0.089372	0.870385	-2.046260	C	-1.504319	3.573422	3.047326
C	-0.421186	-0.570305	-2.082585	C	-0.983699	2.431403	3.618176
C	0.582817	-1.536817	-2.001092	C	-1.106218	1.146145	3.056269
C	0.280466	-2.898109	-2.047799	C	-0.417828	0.268483	3.960876
C	1.418653	-3.854872	-1.943857	O	-0.294278	-1.095896	3.931474
O	1.200468	-5.129927	-2.337098	C	0.052820	1.057483	4.964598
O	2.515885	-3.549427	-1.531430	O	0.742058	0.825078	6.080752
C	-1.050447	-3.310837	-2.158370	O	-0.280755	2.372518	4.795993
C	-2.059794	-2.357813	-2.228528	C	-1.794348	1.001014	1.855216
C	-1.749637	-1.003944	-2.197251	O	-2.949018	0.955927	-0.718223
C	-0.951860	1.789583	-1.435437	H	-4.002462	3.604951	0.254778
H	0.788159	4.660424	-1.946387	H	-2.587200	4.296585	1.365105
H	2.327220	3.050902	-3.043074	H	-1.376663	4.546935	3.502487
H	1.767392	0.654430	-3.115671	H	-0.005256	-1.372294	3.049315
H	1.618886	-1.244577	-1.885876	H	0.959969	-0.119962	6.123742
H	0.317884	-5.227536	-2.728285	H	-1.919889	0.036686	1.380224
H	-1.319918	-4.361572	-2.159787	263			
H	-3.092970	-2.672736	-2.312208	O	-3.908078	2.876174	-0.436003
H	-2.545764	-0.273317	-2.278657	C	-3.041132	1.923425	-0.034927
H	-1.863539	1.439418	-0.965003	C	-2.326015	2.125311	1.259280
H	-1.313554	3.838010	-0.913180	C	-2.203460	3.380695	1.878246
260				C	-1.512074	3.556592	3.074856
O	1.041829	0.026538	0.104003	C	-0.954771	2.425857	3.632928
C	2.379062	-0.131702	0.048464	C	-1.057026	1.163241	3.040883
C	3.115907	1.154414	0.152288	C	-0.351581	0.231032	3.907156
C	2.453866	2.381328	0.286131	O	-0.155345	-0.958830	3.841288
C	3.183292	3.560363	0.378192	C	0.170883	1.128051	5.070752
C	4.571423	3.526617	0.330162	O	0.807571	0.831615	6.031917
C	5.238867	2.302596	0.196485	O	-0.241438	2.425979	4.818657
C	6.712958	2.214453	0.179642	C	-1.736909	1.002860	1.841794
C	7.516031	3.516980	0.050240	O	-2.873782	0.946916	-0.729473
O	8.455788	3.620619	0.990408	H	-4.039235	3.555259	0.243793
O	7.341844	4.299797	-0.855142	H	-2.629863	4.263284	1.414279
O	7.332158	1.166840	0.193505	H	-1.414264	4.529319	3.537398
C	4.504757	1.117661	0.112695	H	-1.816559	0.034503	1.364717
O	2.907499	-1.217267	-0.073918	264			
H	0.637269	-0.855327	0.025788	O	-3.901555	2.767045	-0.443242
H	1.372746	2.407165	0.317578	C	-3.026001	1.848317	0.024877
H	2.669092	4.507353	0.484111	C	-2.317784	2.153919	1.296709
H	5.132160	4.450186	0.397068	C	-2.225194	3.441133	1.840218
H	8.977747	4.427903	0.823348	C	-1.536051	3.658221	3.019336
H	5.018704	0.170212	0.013932	C	-0.933342	2.589510	3.681162
261				C	-1.007126	1.286466	3.155288
O	1.258688	0.280384	0.473821	C	-0.394592	0.072030	3.779952
C	2.378216	-0.232389	-0.086707	O	-0.501673	-1.030591	3.287660
C	3.023583	0.541321	-1.181200	O	-0.259671	2.776479	4.846986
C	3.960364	-0.136095	-1.972339	C	-1.696968	1.100017	1.960186
C	4.626309	0.497319	-3.015151	O	-2.856454	0.827576	-0.603881
C	4.325803	1.831317	-3.219111	H	-4.031599	3.488898	0.191118
C	3.409615	2.539402	-2.447382	H	-2.663803	4.298458	1.341056
C	3.374376	3.943683	-2.961470	H	-1.456237	4.656622	3.434194
C	4.374549	3.901120	-4.103860	H	-1.750348	0.101122	1.548061
O	4.899894	2.615856	-4.199670	O	0.294456	0.226894	4.921625
O	4.727024	4.762264	-4.855696	H	-0.255684	3.707727	5.114878

Experimenteller Teil und Anhang

H	0.291163	1.167182	5.198463	C	2.353105	-1.305889	-1.921726
				C	0.991992	-1.525243	-1.804987
265				C	0.110802	-0.470651	-1.514474
				O	-2.051802	2.864250	-0.635727
				C	-3.483462	0.438489	-0.951018
O	1.422110	-0.879946	0.148717	O	-6.299041	0.192980	-1.030318
C	2.156083	0.206303	-0.154272	H	-5.552336	-2.697512	-0.599511
C	3.051976	0.633868	0.958969	H	-3.842111	-2.886429	-1.546165
C	3.062974	1.997412	1.237480	H	-1.441098	-2.739146	-1.779841
C	3.792018	2.499716	2.312207	H	2.403036	2.047424	-1.323431
C	3.747287	3.958345	2.568778	H	3.938105	0.154149	-1.842392
O	4.494068	4.327248	3.630280	H	3.014812	-2.133212	-2.146350
O	3.113465	4.756355	1.907541	H	0.602150	-2.525959	-1.939286
C	4.531192	1.621027	3.108955	H	-4.053304	1.331151	-0.730403
C	4.548373	0.267996	2.811516				
C	3.823032	-0.255767	1.734000	270			
C	3.959038	-1.692702	1.415119				
C	4.241487	-2.108885	0.109211				
C	4.405321	-3.457563	-0.181521	O	-5.744535	3.656879	0.151787
C	4.285094	-4.410585	0.827643	C	-4.423775	3.663987	-0.108850
C	4.009515	-4.005244	2.131189	C	-3.676326	2.375254	0.047068
C	3.855276	-2.654833	2.425100	C	-4.305267	1.127071	-0.070867
O	2.046237	0.805027	-1.203954	C	-3.587333	-0.061316	0.047282
H	0.871694	-1.092174	-0.626555	C	-2.230374	0.045814	0.297448
H	2.477283	2.673738	0.628177	C	-1.603273	1.281370	0.412946
H	4.410029	5.292129	3.725522	C	-0.171119	1.038648	0.674524
H	5.104157	1.999186	3.945083	O	0.012549	-0.348780	0.704773
H	5.159763	-0.402861	3.402901	C	-1.202908	-0.999212	0.480534
H	4.353054	-1.370034	-0.676846	O	-1.277290	-2.192922	0.462755
H	4.632471	-3.764654	-1.195872	O	0.743279	1.789712	0.844101
H	4.409273	-5.462847	0.599661	C	-2.299808	2.466955	0.280943
H	3.912097	-4.741441	2.920718	O	-3.885901	4.688863	-0.456125
H	3.629832	-2.342893	3.438615	H	-6.035094	2.806014	0.516809
				H	-5.365513	1.067059	-0.288502
266				H	-4.072921	-1.022867	-0.055731
				H	-1.819255	3.433391	0.356308
O	-6.645202	-0.195392	4.580204	272			
C	-5.954320	-1.092435	3.842638				
C	-4.534862	-0.776699	3.521280	O	-3.928873	3.482791	-2.265330
C	-3.720242	-1.837605	3.105686	C	-2.754977	3.588538	-1.604539
C	-2.379302	-1.646149	2.779474	C	-2.197158	2.356154	-0.979115
C	-1.859549	-0.361828	2.858481	C	-2.571031	1.057093	-1.368404
C	-0.509413	0.163548	2.576582	C	-2.005918	-0.050886	-0.769741
C	0.647228	-0.474822	2.158027	C	-1.051776	0.100648	0.249418
C	1.797934	0.298649	1.970147	C	-0.676842	1.406158	0.636304
C	1.791370	1.675188	2.194927	C	0.314425	1.610591	1.693104
C	0.625413	2.318852	2.616796	O	0.844976	0.466294	2.267026
C	-0.512429	1.552101	2.802270	C	0.468993	-0.781289	1.875644
C	-2.679931	0.706457	3.260357	C	-0.436334	-1.011799	0.913204
C	-1.875699	1.966698	3.241068	O	0.712753	2.672409	2.111284
O	-2.259281	3.087555	3.525047	C	-1.241677	2.519210	0.015827
C	-4.005699	0.520529	3.595374	O	-2.208231	4.666983	-1.546680
O	-6.511285	-2.104513	3.477496	H	-4.323616	2.603715	-2.155484
H	-6.071088	0.517983	4.900639	H	-3.287165	0.901007	-2.168004
H	-4.159205	-2.825673	3.047545	H	-2.291783	-1.046746	-1.086143
H	-1.768564	-2.485805	2.470669	H	0.991874	-1.541718	2.438122
H	0.669324	-1.543340	1.979108	H	-0.691852	-2.028710	0.648452
H	2.712758	-0.181878	1.643288	H	-0.938553	3.513663	0.315475
H	2.698368	2.247149	2.040460				
H	0.608112	3.387849	2.794620	274			
H	-4.607449	1.379204	3.875609				
267				O	0.705732	4.094164	-0.798103
				C	1.933456	3.717568	-0.373701
O	-6.206659	-1.994552	-0.735110	C	2.032925	2.445725	0.394658
C	-5.612954	-0.801033	-0.954227	C	3.176762	2.242068	1.171654
C	-4.129085	-0.781727	-1.095565	C	3.304334	1.075280	1.911305
C	-3.367206	-1.923196	-1.393508	C	2.306109	0.104730	1.865248
C	-1.995961	-1.843086	-1.537491	C	1.166604	0.282687	1.078923
C	-1.328567	-0.618691	-1.380272	C	0.108729	-0.801237	0.998027
C	-2.098304	0.522873	-1.081846	C	-1.294718	-0.262955	0.859928
C	-1.470366	1.838158	-0.904300	C	-1.986094	-0.361713	-0.347795
O	-0.110741	1.904476	-1.056805	C	-3.268531	0.167770	-0.481504
C	0.663359	0.804668	-1.346779	C	-3.875550	0.804143	0.596515
C	2.028402	1.041075	-1.461801	C	-3.194149	0.906118	1.808857
C	2.872776	-0.019487	-1.750731				

C	-1.914418	0.378052	1.937057	H	-1.375789	3.399811	1.399156
C	1.038919	1.465738	0.352773				
O	2.884490	4.422085	-0.633103	278			
H	0.022672	3.497379	-0.452867				
H	3.941490	3.007783	1.195364				
H	4.180263	0.919867	2.530091	O	1.295061	0.285578	0.480148
H	2.411364	-0.804600	2.447656	C	2.464789	-0.170081	-0.016931
H	0.184859	-1.425083	1.892711	C	3.107008	0.622068	-1.108761
H	0.331096	-1.448096	0.142973	C	4.018435	-0.056258	-1.936360
H	-1.515042	-0.856953	-1.190780	C	4.659195	0.611612	-2.964488
H	-3.791154	0.081606	-1.427521	C	4.389629	1.969232	-3.141143
H	-4.873099	1.216158	0.495994	C	3.500826	2.657960	-2.317132
H	-3.662205	1.397088	2.654723	C	3.395796	4.114981	-2.696596
H	-1.386158	0.465080	2.881145	C	4.332702	4.267131	-3.909103
H	0.155282	1.591847	-0.265385	C	4.949813	2.893673	-4.150875
				O	5.756020	2.614136	-5.020405
275				C	2.846598	1.982434	-1.292730
				O	2.941807	-1.187076	0.433263
O	-6.146587	-0.428446	5.174879	H	0.972449	1.048121	-0.025821
C	-4.879397	-0.044311	5.445155	H	4.199503	-1.107436	-1.753265
C	-3.907055	-0.042932	4.314170	H	5.356255	0.100280	-3.617807
C	-4.075774	-0.830634	3.169762	H	3.700395	4.751357	-1.862046
C	-3.125424	-0.800496	2.156693	H	2.363398	4.378636	-2.938217
C	-2.000570	0.007371	2.279488	H	5.133251	4.990885	-3.740499
C	-1.823899	0.799697	3.418781	H	3.805767	4.578792	-4.814087
C	-0.670709	1.740576	3.558130	H	2.174675	2.523794	-0.634296
C	0.648808	1.367017	2.983341				
C	1.055302	0.032448	2.872520	279			
C	2.321726	-0.273335	2.386607				
C	3.180950	0.748164	1.990306	O	-0.396044	2.275563	-0.476129
C	2.780782	2.080494	2.096267	C	0.814084	2.599494	0.029214
C	1.526346	2.389072	2.601940	C	1.455728	1.622352	0.957826
O	-0.824775	2.808700	4.139402	C	2.461492	2.105578	1.793055
C	-2.782209	0.770317	4.430528	C	3.116386	1.254704	2.692325
O	-4.588860	0.279585	6.574309	C	2.745855	-0.071631	2.712274
H	-6.276476	-0.563019	4.222665	C	1.745305	-0.573024	1.866726
H	-4.928347	-1.493896	3.069300	C	1.606524	-2.023645	2.123334
H	-3.260308	-1.410547	1.272089	C	2.468305	-2.410511	3.081305
H	-1.269771	0.038710	1.480890	C	3.253058	-1.227011	3.532608
H	0.394069	-0.763652	3.192239	O	4.123002	-1.192537	4.382644
H	2.637791	-1.307541	2.318128	C	1.087836	0.260818	0.986854
H	4.163876	0.507901	1.601626	O	1.321513	3.652084	-0.285961
H	3.450198	2.874471	1.786680	H	-0.736264	1.458947	-0.077871
H	1.204656	3.418723	2.700680	H	2.723063	3.154244	1.735957
H	-2.652871	1.383938	5.312778	H	3.892476	1.631437	3.347952
				H	0.901993	-2.656369	1.599018
276				H	2.603369	-3.402402	3.487129
				H	0.334282	-0.139392	0.316507
O	3.988538	4.247326	0.636691	280			
C	3.943387	2.927100	0.336525				
C	2.619206	2.254548	0.381129	O	2.677913	3.150907	-2.436997
C	2.497735	1.028181	-0.288271	C	2.172225	2.277842	-3.336208
C	1.297260	0.334488	-0.296006	C	0.896159	1.587882	-2.987351
C	0.206876	0.869998	0.391032	C	0.613181	0.397690	-3.654809
C	0.326027	2.092909	1.078740	C	-0.563159	-0.315062	-3.391045
C	-1.868317	1.285415	1.361853	C	-1.438748	0.204484	-2.464870
C	-3.197940	1.049800	1.680831	C	-2.776937	-0.299397	-1.972344
C	-3.811076	-0.106973	1.198075	C	-3.250150	0.683314	-1.002195
C	-3.103123	-1.015473	0.406615	C	-1.169389	1.407378	-1.800956
C	-1.769675	-0.785449	0.082458	C	-2.321412	1.671668	-0.903229
C	-1.155719	0.370560	0.564059	O	-2.422949	2.735829	-0.109216
C	1.522174	2.787006	1.074737	C	-0.010342	2.112635	-2.042479
O	4.977095	2.362446	0.048068	O	2.766268	2.092730	-4.374126
H	3.096148	4.611361	0.745696	H	2.177806	3.135074	-1.606066
H	3.363504	0.637333	-0.807586	H	1.327588	0.031009	-4.380625
H	1.214901	-0.607040	-0.826316	H	-0.777146	-1.244821	-3.904097
H	-4.849307	-0.304277	1.439368	H	0.183329	3.059874	-1.549614
H	-3.599369	-1.907608	0.042341	O	-3.321530	-1.330749	-2.339261
H	-1.223035	-1.491794	-0.532120	H	-4.182764	0.617739	-0.463221
H	-3.755607	1.748803	2.294590				
H	1.603273	3.713538	1.634674				
C	-0.979288	2.441151	1.749899				
H	-0.867894	2.524853	2.836238				

Experimenteller Teil und Anhang

H	-1.647579	3.312196	-0.192402	H	1.786810	0.530514	0.891658
281				284			
O	-3.173359	1.185168	-3.535313	O	-2.616520	4.253558	-0.755412
C	-2.085554	0.447144	-3.226657	C	-1.483455	4.543353	-0.078262
C	-0.855637	1.174325	-2.795518	C	-0.979282	3.536677	0.895675
C	-0.882632	2.472039	-2.269274	C	-0.052975	3.974394	1.858351
C	0.301620	3.081728	-1.873940	C	0.472317	3.100930	2.790202
C	1.509513	2.409830	-2.010845	C	0.082810	1.763949	2.752486
C	1.555440	1.107325	-2.531423	C	-0.826531	1.291676	1.793852
C	2.849998	0.447740	-2.652239	C	-1.158144	-0.103931	1.816763
C	3.083020	-0.795746	-3.099529	C	-0.614071	-0.922745	2.741492
C	4.463080	-1.310954	-3.163245	C	0.316311	-0.429027	3.734643
O	4.600226	-2.576979	-3.629283	O	0.622878	0.929405	3.679292
O	5.457130	-0.695492	-2.838119	O	0.854551	-1.073756	4.605587
C	0.354752	0.498503	-2.912431	C	-1.355018	2.199599	0.868376
O	-2.148280	-0.758846	-3.313733	O	-0.927317	5.598340	-0.288788
H	-2.970759	2.133929	-3.525874	H	-3.029417	3.440610	-0.424652
H	-1.818287	3.003916	-2.132947	H	0.239760	5.016349	1.860980
H	0.280914	4.080734	-1.456306	H	1.178000	3.430246	3.541956
H	2.433721	2.889965	-1.709000	H	-2.036808	1.812483	0.118320
H	3.711939	1.033461	-2.343889	H	-1.854482	-0.928232	1.078892
H	2.280154	-1.449914	-3.422212	H	-0.842999	-1.978541	2.788871
H	3.736405	-2.959140	-3.851323				
H	0.342056	-0.506545	-3.314006	289			
282				C	1.371426	2.848173	-5.765471
O	-2.758110	4.256638	-0.606283	C	2.294342	2.058350	-5.083673
C	-1.633673	4.582890	0.071902	C	1.870303	1.240744	-4.044297
C	-1.023452	3.541820	0.940361	C	0.522038	1.199016	-3.666371
C	-0.102122	3.960661	1.906285	C	-0.410925	1.987835	-4.367344
C	0.500866	3.039295	2.744921	C	-1.861481	1.932557	-3.964900
C	0.192011	1.691618	2.598109	C	-2.243007	0.507111	-3.567643
C	-0.706607	1.235876	1.634107	C	-1.313705	0.003672	-2.494979
C	-0.962143	-0.239878	1.543110	C	0.050190	0.351820	-2.556694
C	-0.874184	-0.840900	2.947150	C	0.914623	-0.119167	-1.558555
C	0.415562	-0.472303	3.625398	C	-0.900032	-1.280020	-0.474416
O	0.864643	0.813568	3.431344	C	-1.769390	-0.803321	-1.460322
O	1.074527	-1.186743	4.334459	C	0.027547	2.805535	-5.405882
C	-1.314625	2.180370	0.816015	H	3.340457	2.072660	-5.366661
O	-1.177472	5.698133	-0.056779	H	2.592253	0.614682	-3.533731
H	-3.082771	3.380288	-0.346523	H	-2.822145	-1.071663	-1.460216
H	0.123685	5.015198	1.995555	H	-0.695953	3.411478	-5.941533
H	1.207252	3.345204	3.506209	H	1.694993	3.485667	-6.580290
H	-0.215215	-0.708676	0.892911	H	-2.490635	2.289738	-4.782525
H	-1.942362	-0.436643	1.107550	H	-2.029076	2.600629	-3.110270
H	-0.949921	-1.926622	2.943807	H	-2.164616	-0.142945	-4.448419
H	-1.684970	-0.443694	3.569049	H	-3.277161	0.460507	-3.220571
H	-1.998518	1.817971	0.054525	H	-1.338279	-2.153886	0.644701
283				O	-2.666911	-2.254539	0.882555
C	2.355507	-0.747732	-0.433939	O	-0.572934	-2.776792	1.349580
C	3.775268	-0.378003	-0.166562	C	0.452141	-0.930838	-0.537932
C	4.148857	0.870904	0.341394	H	1.959425	0.165437	-1.572387
C	5.494534	1.171954	0.512922	H	1.124471	-1.291206	0.230064
C	6.463604	0.228654	0.196071	H	-3.168720	-1.654113	0.309434
C	6.103124	-1.042308	-0.275058	290			
C	7.170068	-1.994812	-0.595202	O	2.877105	3.845524	-7.064853
C	7.187005	-3.333846	-0.498835	C	1.598557	3.914554	-6.626841
C	6.148985	-4.200604	0.103710	C	1.198192	2.983470	-5.538044
O	6.155634	-5.485114	-0.333394	C	2.127119	2.352762	-4.685114
O	5.355751	-3.880025	0.960376	C	1.696652	1.499596	-3.694091
C	4.750795	-1.322251	-0.477249	C	0.327016	1.220831	-3.506286
H	3.408503	1.632216	0.562473	C	-0.610410	1.864356	-4.362197
H	5.787373	2.147775	0.880347	C	-2.011097	1.615196	-4.205821
H	7.513294	0.470191	0.321983	C	-2.463338	0.768091	-3.247618
H	8.080895	-1.533786	-0.969331	C	-1.557996	0.096704	-2.365526
H	8.073379	-3.851312	-0.853691	C	-0.157155	0.314874	-2.484554
H	6.815223	-5.606524	-1.034980	C	0.702351	-0.367449	-1.598747
H	4.437934	-2.270636	-0.890531	C	0.204386	-1.224557	-0.639325
O	2.026420	-1.617368	-1.209282	C	-1.179269	-1.436442	-0.524587
O	1.398144	-0.063514	0.230278	C	-2.043300	-0.783892	-1.376555

C	-0.151872	2.742431	-5.358589	H	0.718858	0.656450	-0.493956
O	0.848048	4.717097	-7.137654				
H	3.346720	3.104195	-6.651055	294			
H	3.190038	2.553197	-4.770489				
H	2.434989	1.043173	-3.048657				
H	-2.699788	2.121412	-4.873050	O	1.090279	0.552036	0.231091
H	-3.525251	0.580932	-3.130760	C	2.311527	-0.018829	0.150708
H	1.773060	-0.223938	-1.665266	C	2.975422	0.276344	-1.151313
H	0.886189	-1.736972	0.029314	C	3.773425	-0.684935	-1.795839
H	-1.563179	-2.111155	0.231655	C	3.872193	-2.071683	-1.278122
H	-3.114267	-0.938134	-1.300142	C	5.104080	-2.585834	-0.868642
H	-0.868368	3.232662	-6.007060	C	5.196071	-3.883856	-0.380075
				C	4.058819	-4.684351	-0.303668
292				C	2.828281	-4.177945	-0.715050
				C	2.734411	-2.877039	-1.195821
				C	4.474542	-0.285999	-2.947311
C	1.245450	2.820371	-5.747236	C	5.232458	-1.271832	-3.770017
C	2.212043	2.134721	-4.995482	O	6.372048	-0.741369	-4.264214
C	1.837416	1.351574	-3.923282	O	4.874873	-2.401307	-4.022894
C	0.485074	1.225424	-3.540375	C	4.400886	1.029934	-3.412491
C	-0.495505	1.851515	-4.362294	C	3.583613	1.955748	-2.780697
C	-1.883968	1.599789	-4.134979	C	2.860669	1.572846	-1.660407
C	-2.282695	0.725999	-3.177574	O	2.799235	-0.648776	1.063266
C	-1.336835	0.114636	-2.295311	H	0.744047	0.378065	1.124689
C	0.047453	0.430783	-2.405971	H	5.988751	-1.960949	-0.923413
C	0.913411	-0.084921	-1.402478	H	6.156016	-4.269980	-0.056934
C	0.448156	-0.991398	-0.461007	H	4.131178	-5.697596	0.074392
C	-0.900778	-1.360152	-0.419927	H	1.940285	-4.797446	-0.663409
C	-1.783616	-0.782757	-1.304054	H	1.777108	-2.484976	-1.521480
C	-0.088416	2.663682	-5.440990	H	6.780592	-1.411610	-4.840862
H	3.259051	2.204858	-5.265721	H	4.963260	1.309558	-4.294000
H	2.607091	0.799163	-3.402087	H	3.510759	2.967927	-3.158535
H	-2.607082	2.086240	-4.780481	H	2.226861	2.285746	-1.148931
H	-3.331723	0.485611	-3.044637				
H	1.140943	-1.376143	0.277546	295			
H	-1.246131	-2.061938	0.329363				
H	-2.842851	-1.010045	-1.254091				
H	-0.852619	3.144973	-6.041778	O	-3.781628	3.828090	-2.823341
H	1.546672	3.441138	-6.582865	C	-4.134992	2.992819	-1.822120
C	2.312966	0.381020	-1.156505	C	-3.270172	1.784590	-1.635245
O	2.479634	1.716564	-1.010797	C	-3.925139	0.567455	-1.802604
O	3.259471	-0.353313	-0.988576	C	-3.224513	-0.636526	-1.810564
H	1.638087	2.180955	-1.153227	C	-1.849019	-0.616554	-1.678194
				C	-1.181628	0.594582	-1.473953
293				C	0.284424	0.549229	-1.405197
				O	0.940644	1.741079	-1.270581
O	-4.141520	3.956072	-2.268404	O	0.959319	-0.450897	-1.504100
C	-4.430905	2.867603	-1.516627	C	-1.878555	1.817910	-1.393045
C	-3.428957	1.764642	-1.528137	C	-1.118193	3.008461	-1.026162
C	-3.929542	0.480409	-1.768327	C	0.280308	2.917978	-1.006584
C	-3.078225	-0.610576	-1.897837	C	1.093583	4.001644	-0.697404
C	-1.699117	-0.441282	-1.777204	C	0.507517	5.208541	-0.350974
C	-1.195204	0.819392	-1.500628	C	-0.883511	5.315348	-0.291239
C	0.240614	1.223498	-1.299302	C	-1.679167	4.230840	-0.616992
C	-2.044978	1.935524	-1.358013	O	-5.145237	3.206033	-1.194969
C	-1.217620	3.096503	-0.985305	H	-2.978712	3.513024	-3.270747
C	0.130693	2.685819	-0.964557	H	-4.997413	0.573512	-1.958083
C	1.141069	3.574911	-0.629801	H	-3.752857	-1.570922	-1.950592
C	0.805384	4.886428	-0.296269	H	-1.264292	-1.525689	-1.729534
C	-0.529925	5.291332	-0.285742	H	2.168386	3.872499	-0.715541
C	-1.548888	4.405512	-0.624066	H	1.132411	6.057494	-0.101758
O	-5.487712	2.820791	-0.930198	H	-1.346080	6.243039	0.021719
H	-4.999761	0.353635	-1.877516	H	-2.750856	4.331585	-0.519678
H	-3.490713	-1.591504	-2.101101				
H	-1.031158	-1.288287	-1.888441	296			
H	2.176877	3.253539	-0.616571				
H	1.584002	5.592101	-0.030521				
H	-0.780613	6.307625	-0.004562	O	-4.183917	3.947022	-2.264028
H	-3.301916	3.830346	-2.741106	C	-4.435264	2.861639	-1.498340
H	-2.576477	4.741684	-0.591227	C	-3.424421	1.763802	-1.540776
H	0.835465	1.049204	-2.202710	C	-3.914346	0.469786	-1.791338
				C	-3.064138	-0.619836	-1.917569
				C	-1.684831	-0.447782	-1.779140
				C	-1.206578	0.817140	-1.494904
				C	0.206150	1.246122	-1.280748
				O	1.203605	0.549469	-1.353045

Experimenteller Teil und Anhang

C	-2.051908	1.935302	-1.359973	C	1.260273	-1.053695	2.102628
C	-1.215584	3.106361	-0.984229	O	0.695239	-1.881491	1.385507
C	0.131528	2.695669	-0.957860	O	-0.918221	1.673660	-0.764363
C	1.157488	3.562209	-0.624043	H	-0.091902	-1.059632	0.356417
C	0.830602	4.879371	-0.295897	H	0.096297	3.282199	0.596295
C	-0.500802	5.288139	-0.294611	H	1.475413	4.238832	2.410151
C	-1.537296	4.410439	-0.633464	H	2.683484	2.748877	3.987811
O	-5.459624	2.806434	-0.860424	H	2.271803	-0.015265	4.922654
H	-4.983839	0.338838	-1.903732	H	3.694725	0.014512	3.892349
H	-3.475103	-1.599614	-2.126728	H	1.626930	-2.080212	3.935680
H	-1.000932	-1.282363	-1.880496	H	3.006224	-2.004298	2.851342
H	2.185064	3.217770	-0.610802				
H	1.610587	5.582593	-0.030292	302			
H	-0.745476	6.307941	-0.021312	O	-0.562193	-0.460379	-0.290621
H	-3.377462	3.819200	-2.790864	C	-0.386105	0.833847	-0.051165
H	-2.559611	4.762290	-0.607324	C	0.487641	1.255637	1.102397
				C	0.624384	2.647145	1.292740
298				C	1.401094	3.166098	2.312058
O	-3.486562	1.712527	4.055096	C	2.085476	2.317662	3.197934
C	-3.236387	1.028712	2.916317	C	1.957113	0.956981	3.019565
C	-1.811228	0.962055	2.479964	C	2.550306	-0.159480	3.786523
C	-0.994155	2.076920	2.644253	C	2.158154	-1.337708	3.270620
C	0.326923	2.083296	2.195029	C	1.167076	0.422191	1.984714
C	0.846166	0.953514	1.591982	C	1.274008	-1.071639	2.119489
C	0.046788	-0.182615	1.426846	O	0.730410	-1.917434	1.413937
C	-1.298717	-0.200384	1.854504	O	-0.925753	1.664384	-0.757004
C	-2.048713	-1.410293	1.657163	H	-0.078215	-1.062875	0.351424
C	-1.457913	-2.464069	1.076532	H	0.098845	3.302147	0.610843
O	-0.166634	-2.464881	0.647316	H	1.482163	4.240153	2.427462
C	0.645578	-1.357860	0.791859	H	2.694611	2.724191	3.996599
O	1.781919	-1.447340	0.384339	H	3.203271	-0.014024	4.637247
O	-4.161525	0.537795	2.309890	H	2.414513	-2.333257	3.600176
H	-2.661554	1.961226	4.502134				
H	-1.397135	2.974539	3.100418	304			
H	0.935146	2.970160	2.318398	C	-2.313322	2.032846	0.018080
H	1.868787	0.925385	1.238284	C	-2.226235	0.648126	-0.001722
H	-3.080572	-1.485086	1.961299	C	-1.138417	2.776372	0.019398
H	-1.933926	-3.415135	0.885437	C	0.121404	2.160046	0.001411
				C	0.180540	0.756934	-0.018376
300				C	-0.981711	0.006900	-0.019974
C	-2.343806	2.006598	0.115723	H	-3.135951	0.059574	-0.003020
C	-2.230104	0.616211	0.098279	H	1.152136	0.276004	-0.032241
C	-1.169833	2.771066	0.074627	H	-0.931247	-1.074815	-0.035296
C	0.089592	2.155706	0.016745	C	1.276984	3.008235	0.004265
C	0.166156	0.755222	0.015087	C	1.145026	4.352580	0.023959
C	-0.984721	-0.010272	0.056844	H	2.260137	2.550070	-0.009632
H	-3.128861	0.011938	0.147453	C	-0.157481	4.982729	0.042291
H	1.143135	0.287200	-0.022173	H	1.996234	5.019655	0.026554
H	-0.925828	-1.091091	0.060394	O	-1.257143	4.138434	0.038605
C	-3.686139	2.649553	0.242068	O	-0.380086	6.175446	0.059803
O	-4.667632	2.117739	-0.521779	H	-3.268302	2.542884	0.032378
O	-3.939928	3.561074	0.990734				
C	1.244519	3.005601	-0.040682	303			
C	1.114023	4.348440	-0.047666	C	-3.091574	0.735892	0.000007
H	2.225103	2.544015	-0.079310	C	-3.103618	-0.674506	0.000011
C	-0.188396	4.976315	-0.004359	C	-1.896957	1.410672	0.000003
H	1.964101	5.015464	-0.090259	C	-0.666849	0.717973	0.000001
O	-1.286822	4.123218	0.057151	C	-0.664040	-0.704201	0.000004
O	-0.420519	6.163895	-0.018869	C	-1.903632	-1.368636	0.000008
H	-4.308527	1.459787	-1.139127	C	0.570118	1.431674	-0.000003
				C	1.755921	0.769822	-0.000005
301				C	1.809187	-0.659227	-0.000002
O	-0.578592	-0.452654	-0.292834	C	0.603118	-1.412877	0.000003
C	-0.388624	0.836983	-0.055384	C	3.051238	-1.327795	-0.000003
C	0.487383	1.255263	1.100658	C	3.114078	-2.703764	-0.000001
C	0.619808	2.628204	1.280900	C	1.926100	-3.452098	0.000004
C	1.400921	3.162584	2.307665	C	0.699602	-2.819337	0.000006
C	2.077500	2.333465	3.190851	H	0.538755	2.515580	-0.000006
C	1.961954	0.956032	3.033156	H	2.692746	1.316587	-0.000008
C	2.608657	-0.102237	3.886734	H	1.970007	-4.534993	0.000006
C	2.168958	-1.425377	3.249840	H	-0.195537	-3.428116	0.000009
C	1.179671	0.412815	2.003630				

H	3.959030	-0.734074	-0.000007
H	4.073328	-3.207875	-0.000002
H	-4.035541	1.264567	0.000009
H	-1.881536	2.494982	0.000001
H	-1.894614	-2.451697	0.000010
C	-4.438403	-1.335346	0.000019
O	-5.481477	-0.716816	-0.000015
O	-4.492095	-2.686078	-0.000023
H	-3.605409	-3.077597	-0.000027

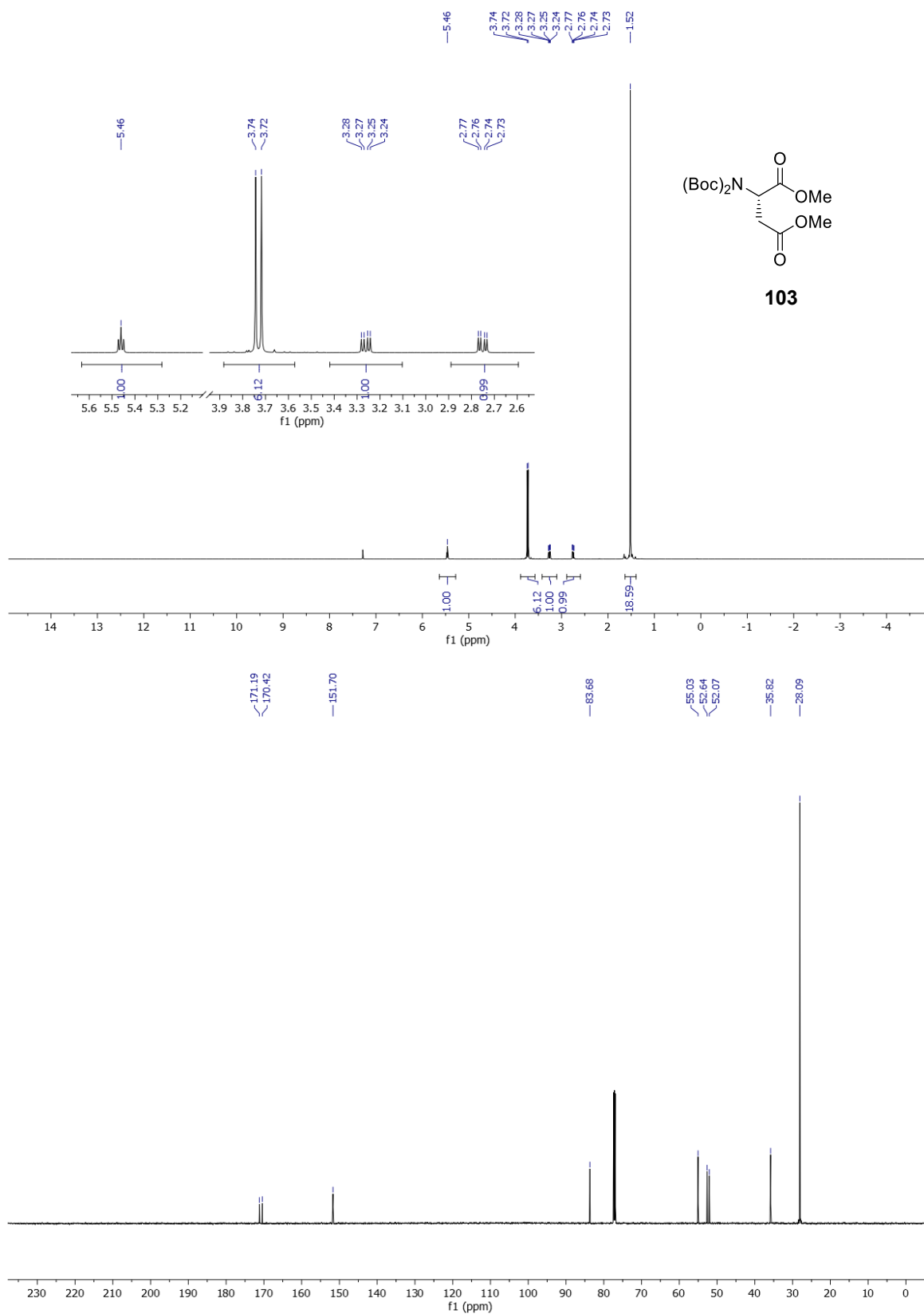
2-Acetylfluoren

C	4.052959	4.291701	0.867632
C	3.916913	2.940558	0.205801
C	2.608578	2.237767	0.280667
C	2.483161	0.982216	-0.336441
C	1.289494	0.279751	-0.299304
C	0.199193	0.843172	0.368210
C	0.314149	2.101124	0.989965
C	-1.877902	1.300835	1.316392
C	-3.205521	1.075230	1.650544

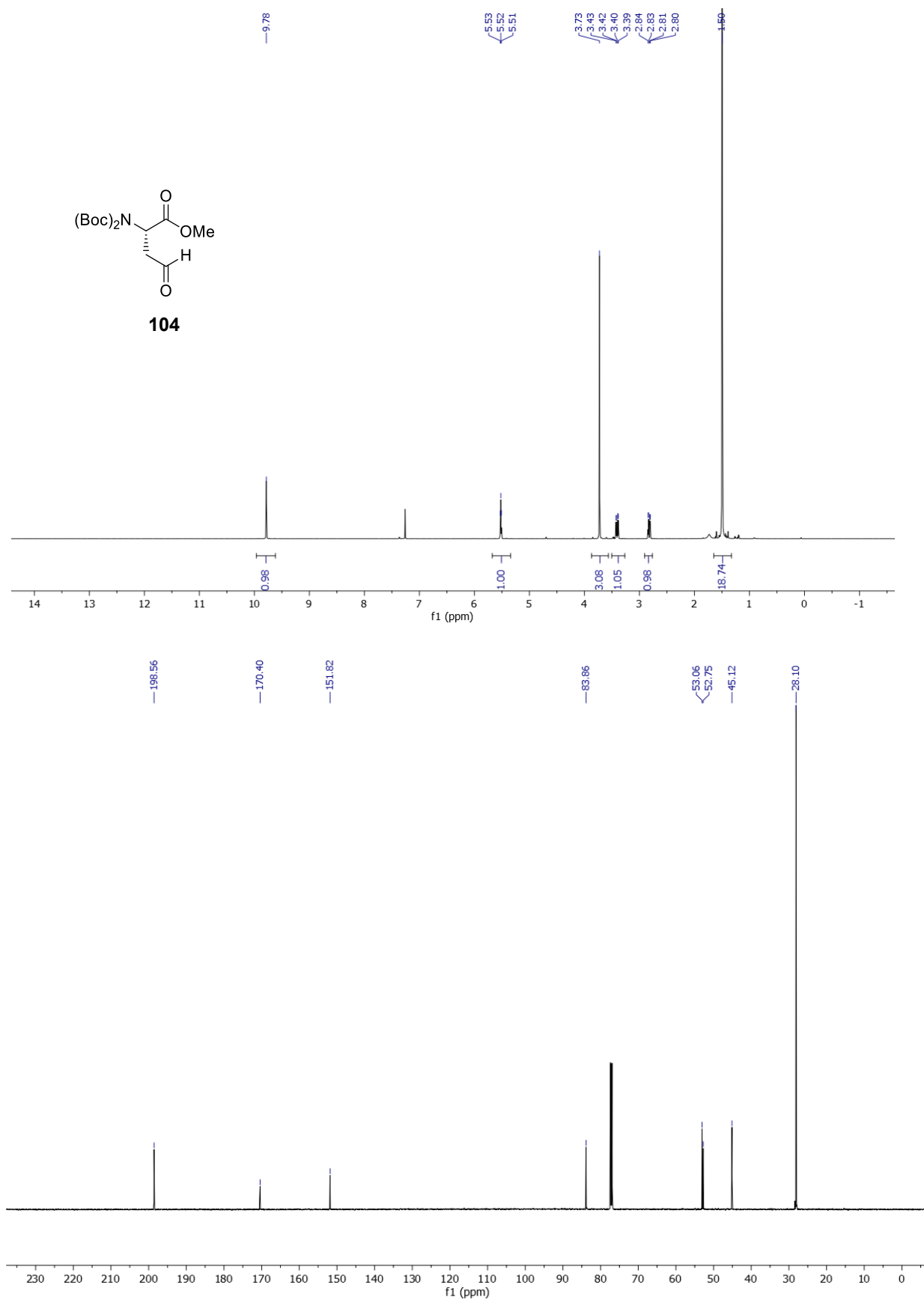
C	-3.812550	-0.110762	1.235274
C	-3.099931	-1.058198	0.495337
C	-1.768307	-0.838638	0.156390
C	-1.160095	0.346370	0.570683
C	1.508611	2.797612	0.949306
O	4.869295	2.437027	-0.379678
H	3.347962	0.574364	-0.845021
H	1.208080	-0.688361	-0.780226
H	-4.849226	-0.300410	1.489217
H	-3.591057	-1.972693	0.183130
H	-1.218308	-1.575732	-0.417807
H	-3.766725	1.804591	2.224599
H	1.591923	3.765184	1.429774
C	-0.995322	2.482163	1.636005
H	-0.889025	2.632763	2.715630
H	-1.396373	3.415222	1.226019
H	5.062318	4.666403	0.709260
H	3.853981	4.214174	1.940107
H	3.328839	4.997990	0.452479

5.5 NMR-Spektren

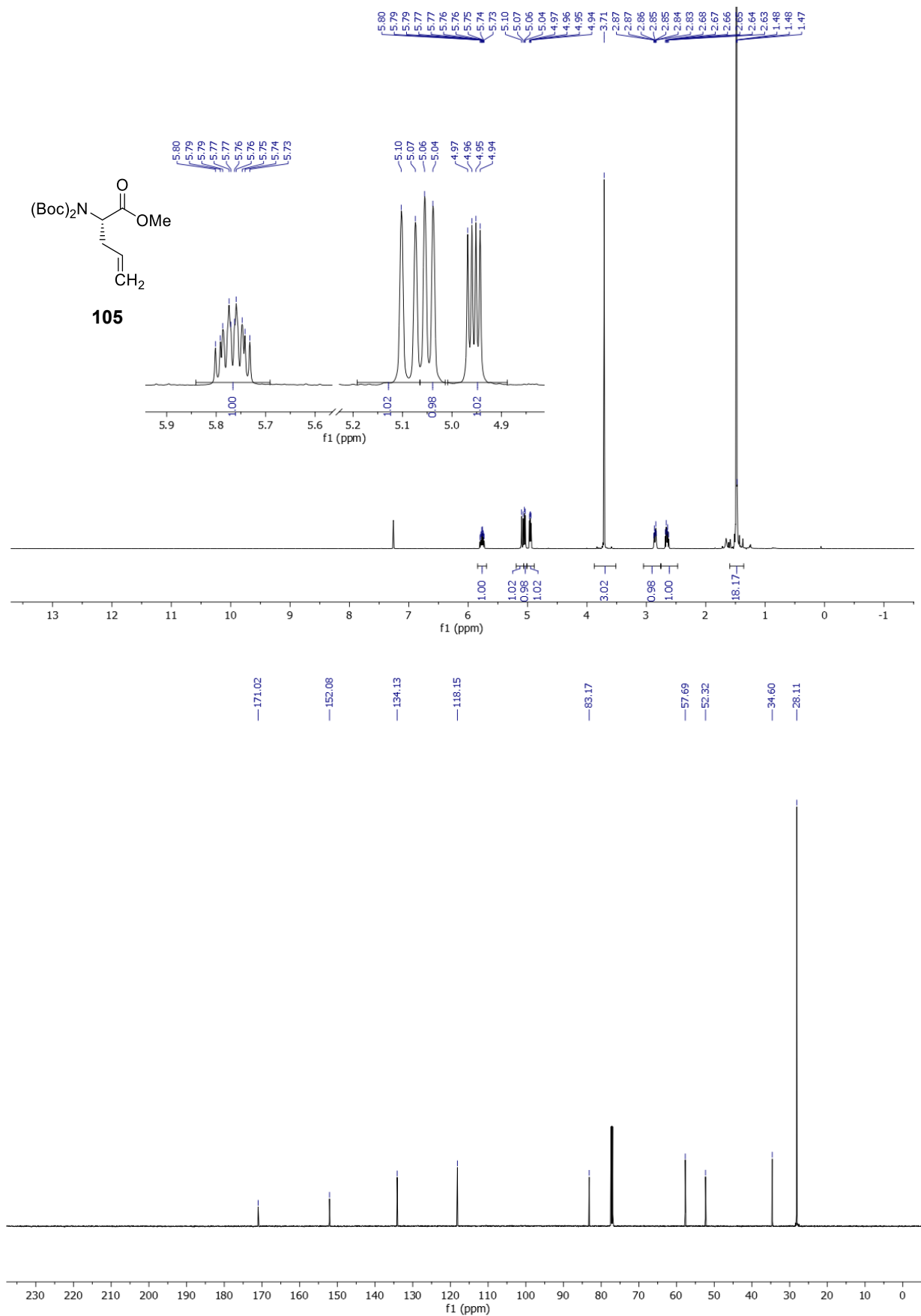
5.5.1 NMR-Spektren zu Kapitel 3.1



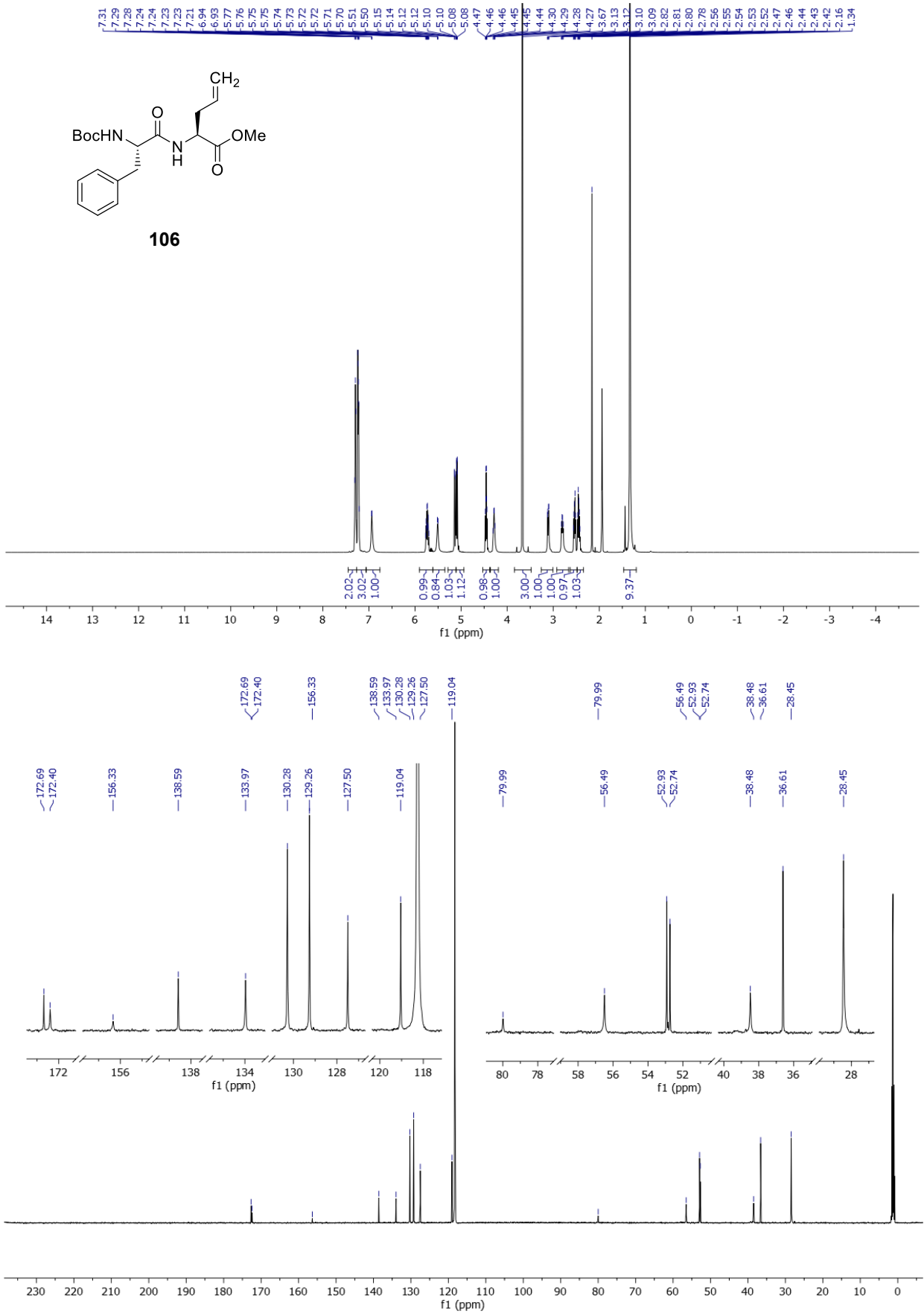
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc₂-Asp(OMe)-OMe (**103**) in CDCl₃.



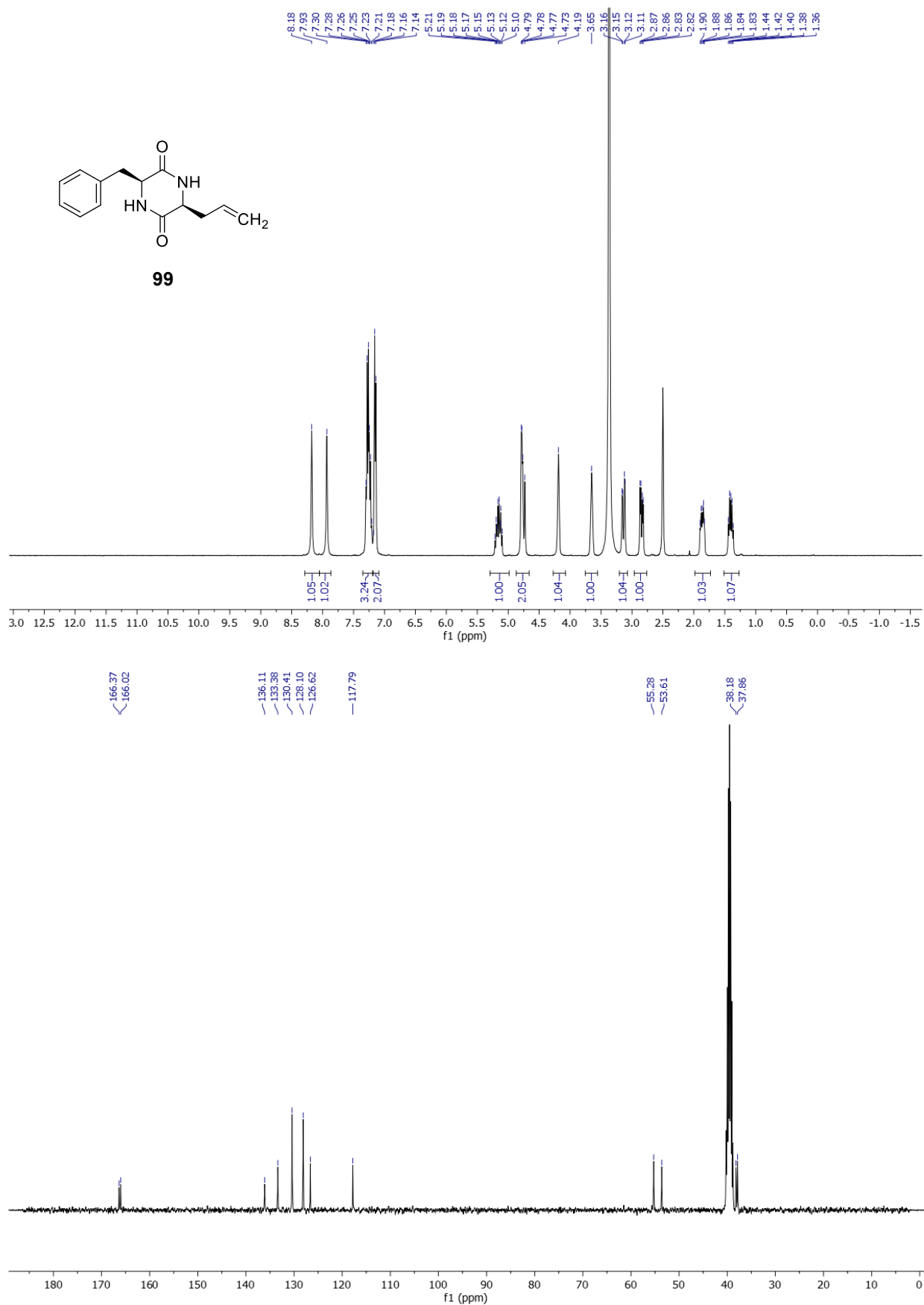
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc₂-Ala(β-formyl)-OMe (**104**) in CDCl₃.



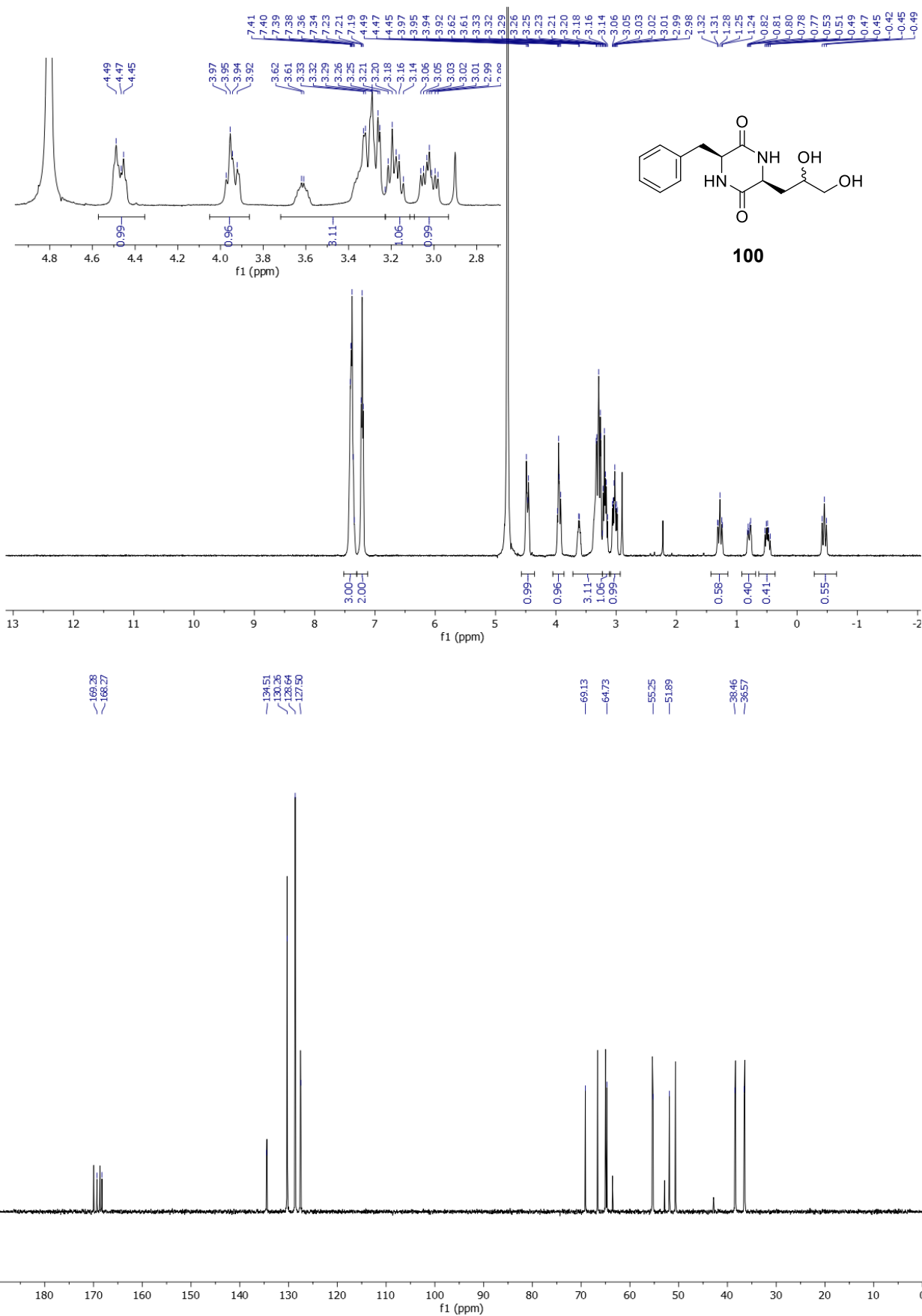
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc₂-Gly(α-Allyl)-OMe (**105**) in CDCl₃.

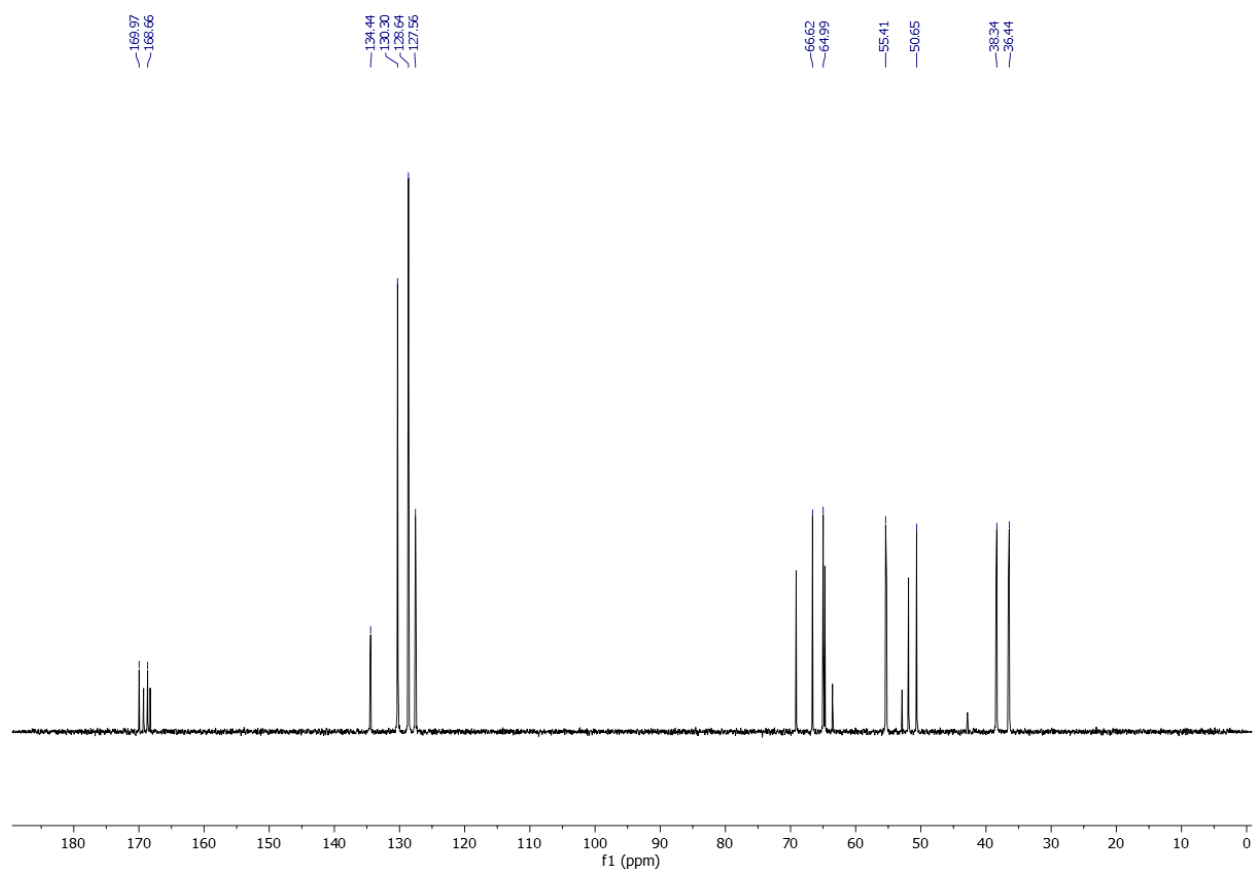


¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc-Phe-Gly(α-Allyl)-OMe (**106**) in CD₃CN.



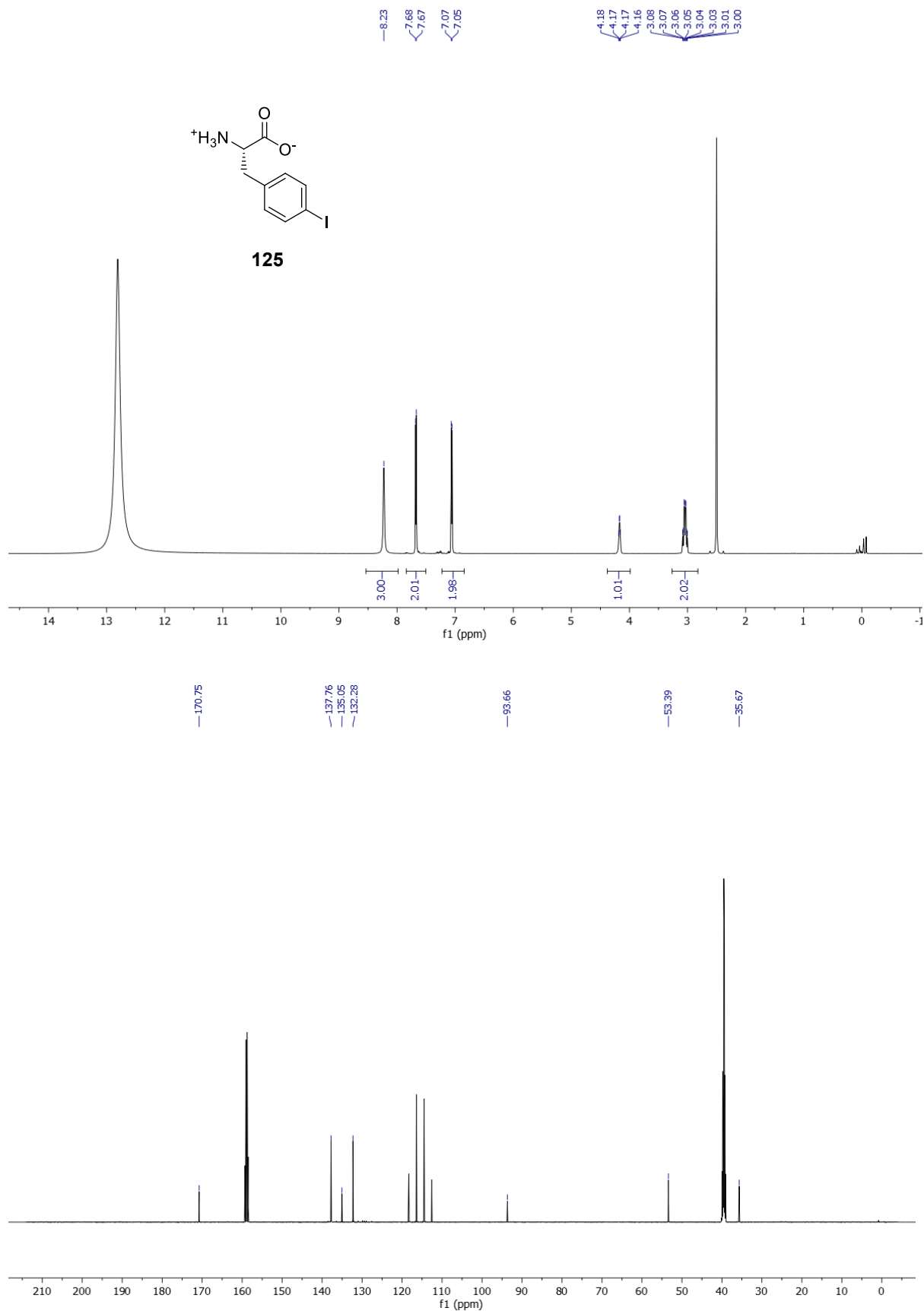
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *cyclo*-(Phe-Gly(α-Allyl)) (**99**) in DMSO-*d*₆.



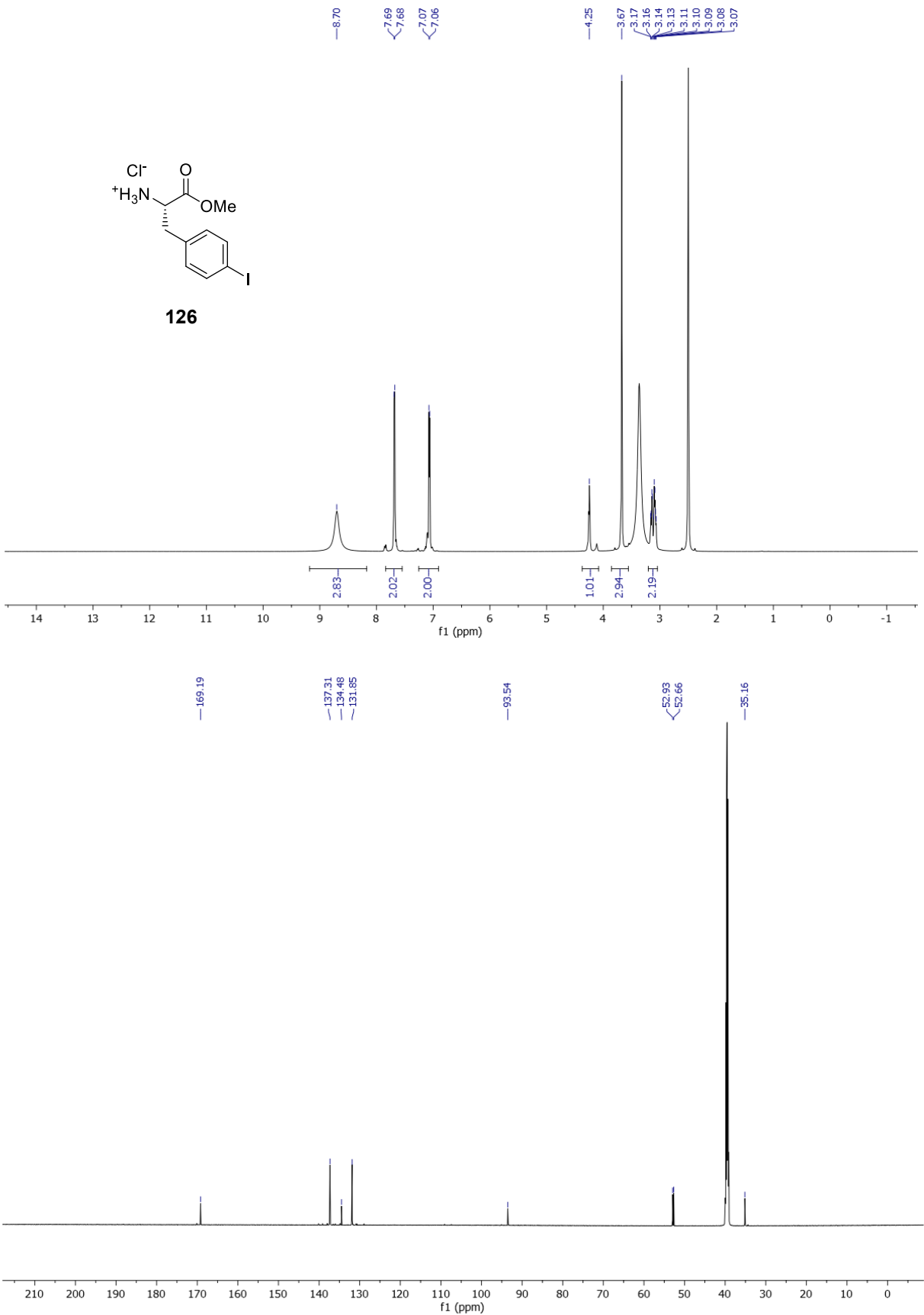


^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von *cyclo*-(Phe-Gly(2,3-dihydroxypropyl)) (**100**) in D_2O + $\text{THF-}d_8$. In den ^{13}C -Spektren (identisch) wurden jeweils die Signale eines einzelnen Isomers markiert.

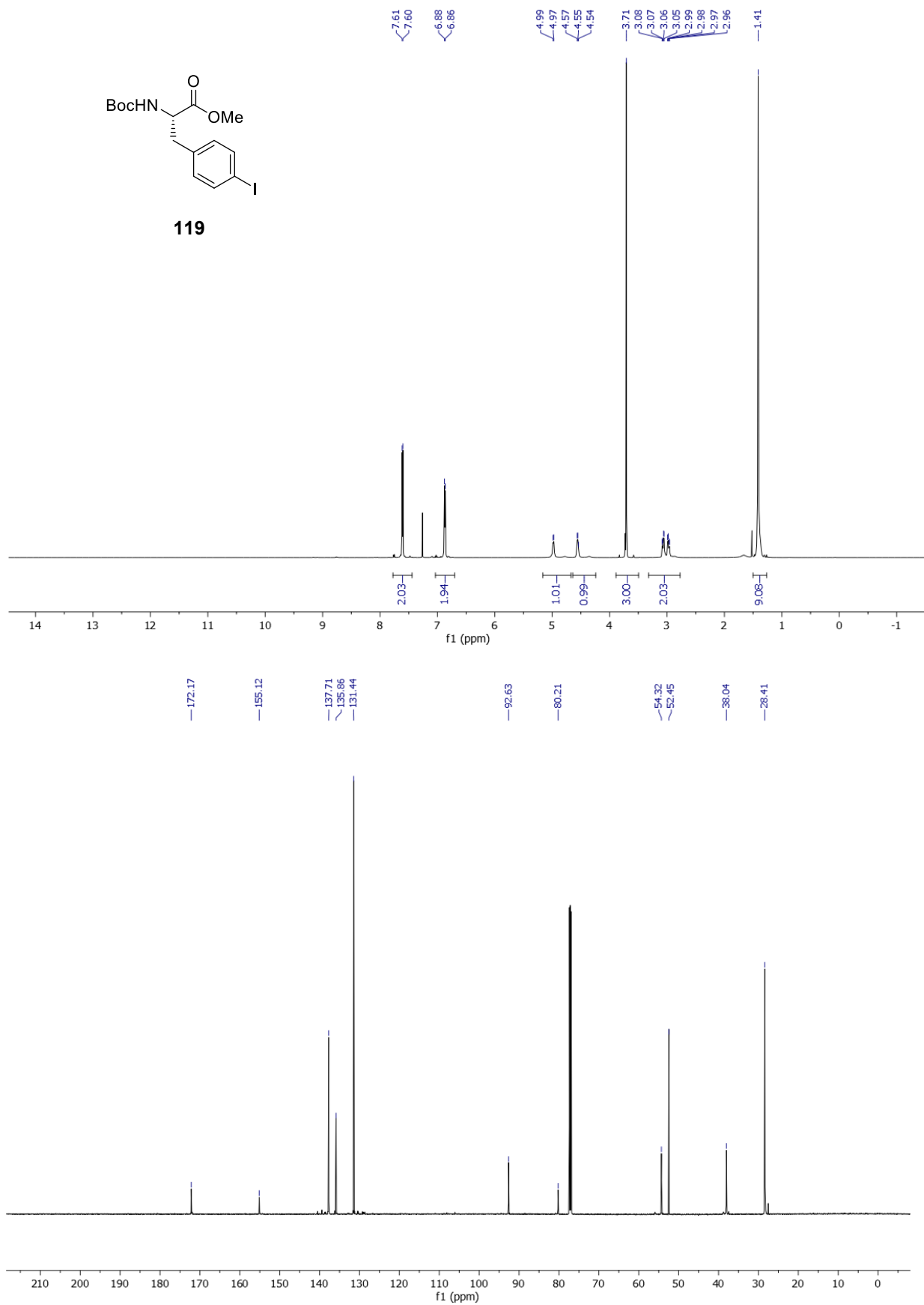
5.5.2 NMR-Spektren zu Kapitel 3.2



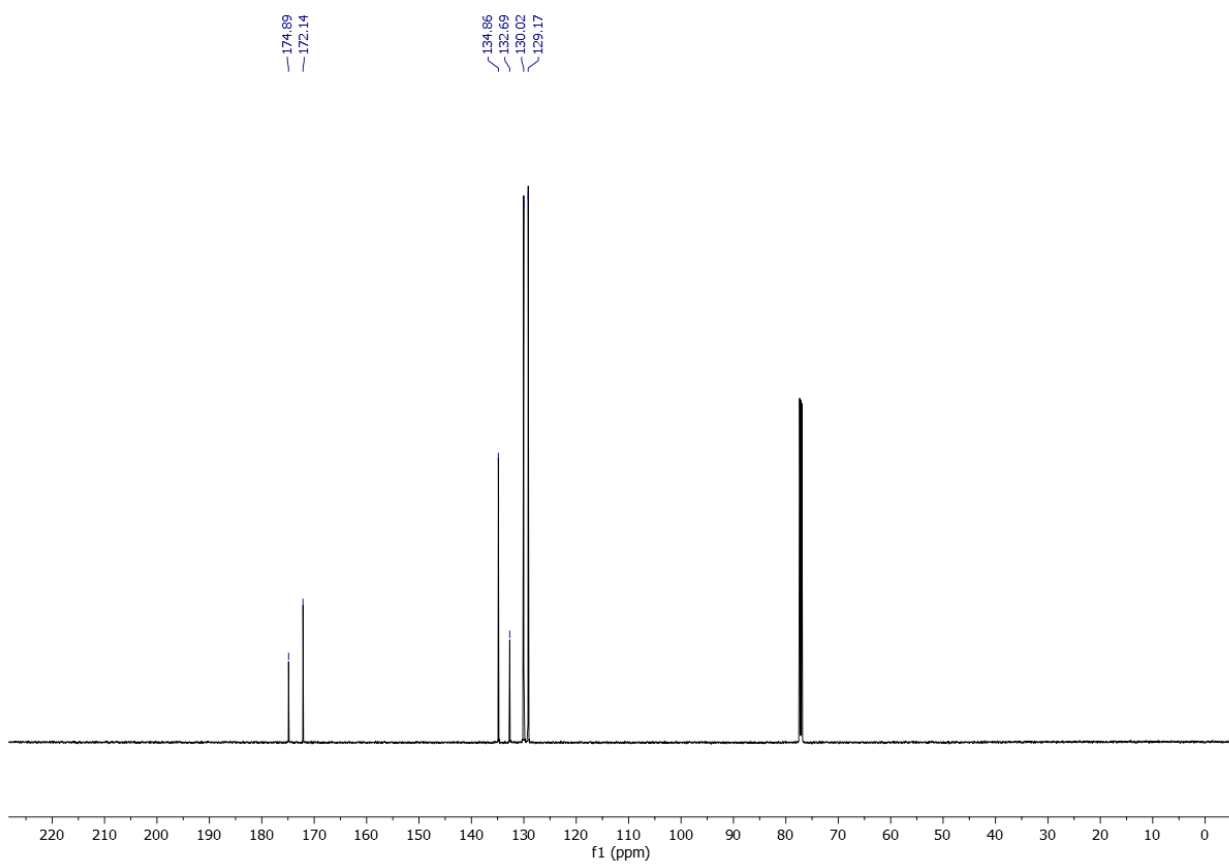
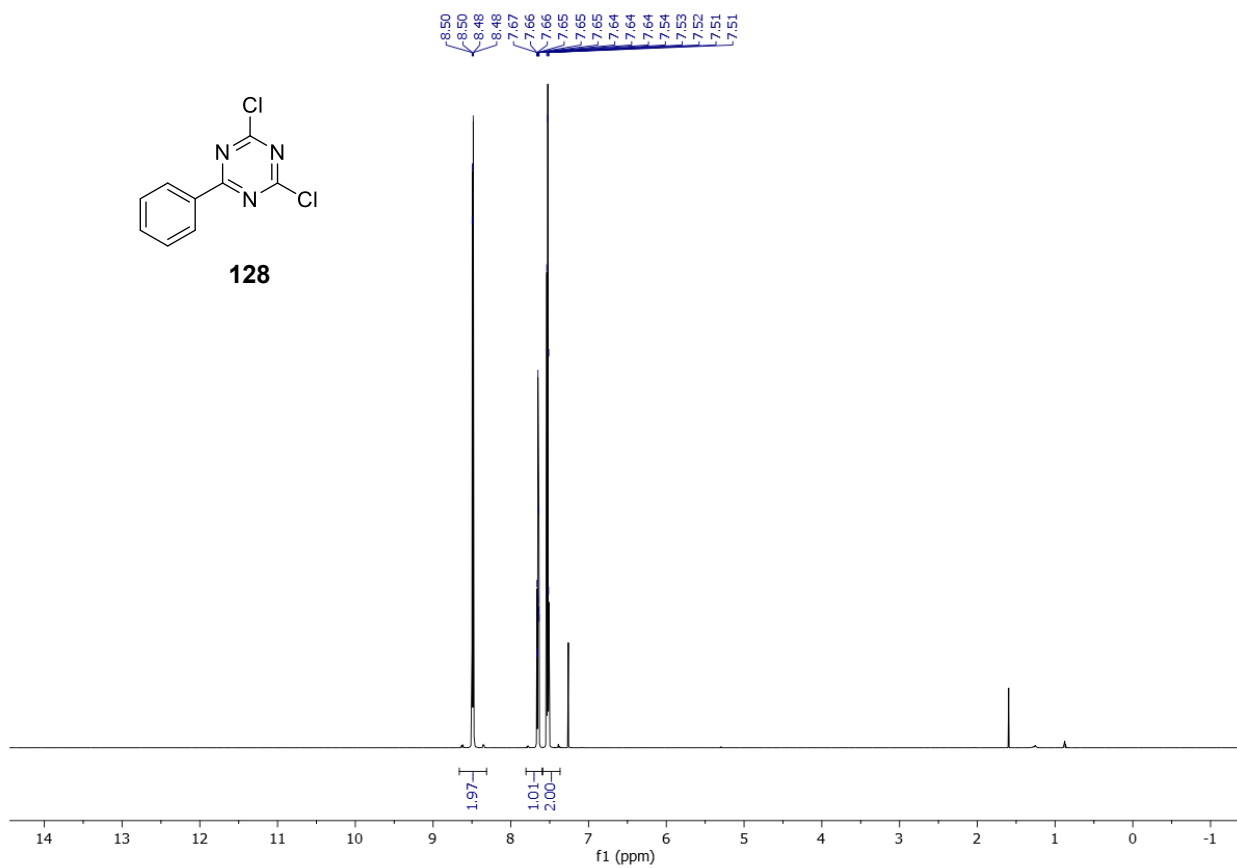
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 4-Iod-L-Phenylalanin (**125**) in DMSO-*d*₆ + TFA.



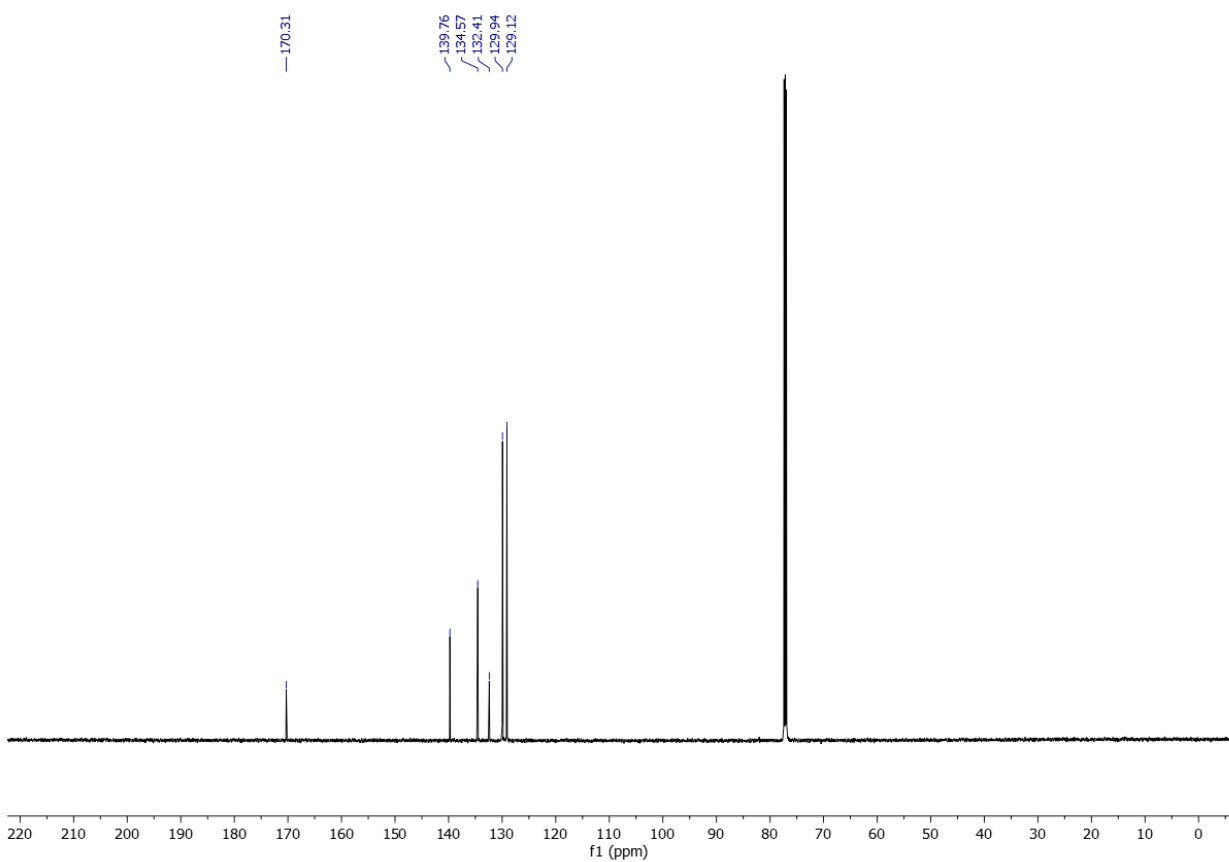
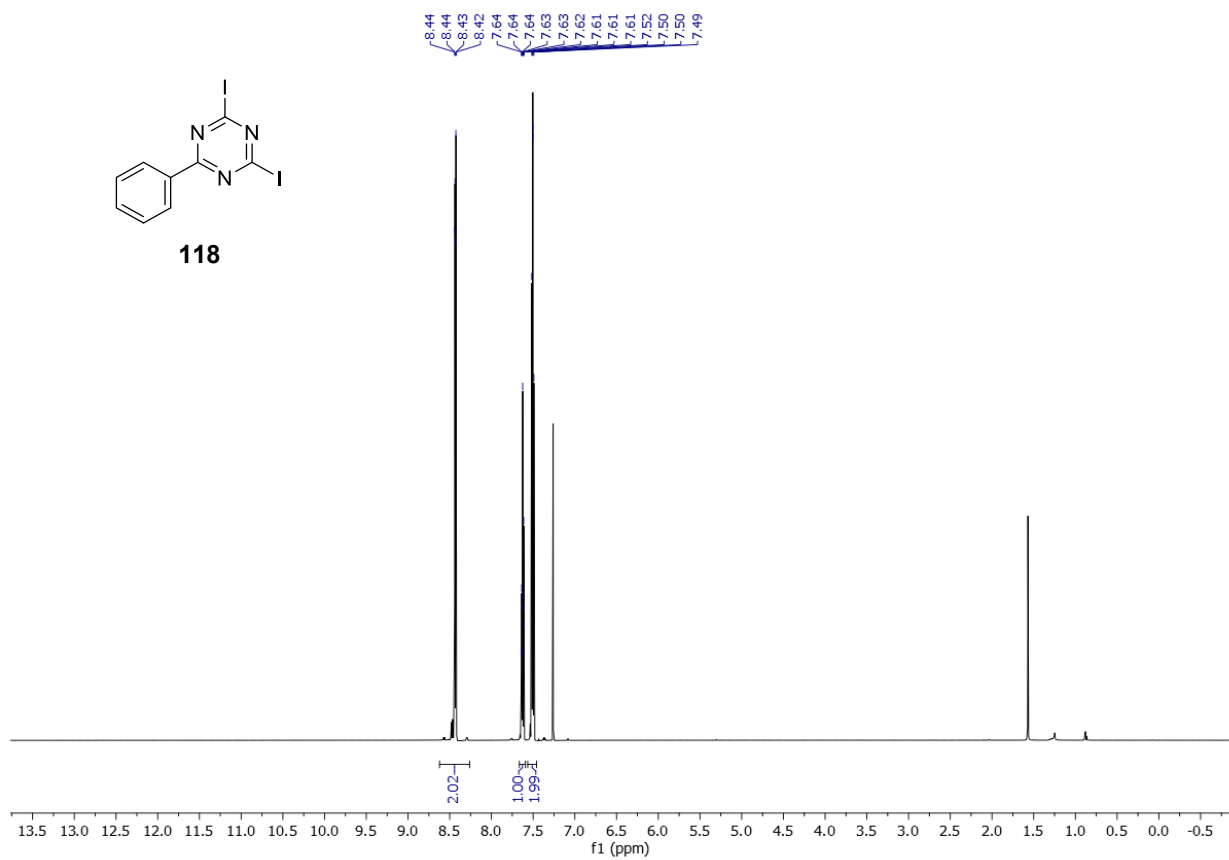
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von H-Phe(4-I)-OMe • HCl (**126**) in CDCl_3 .



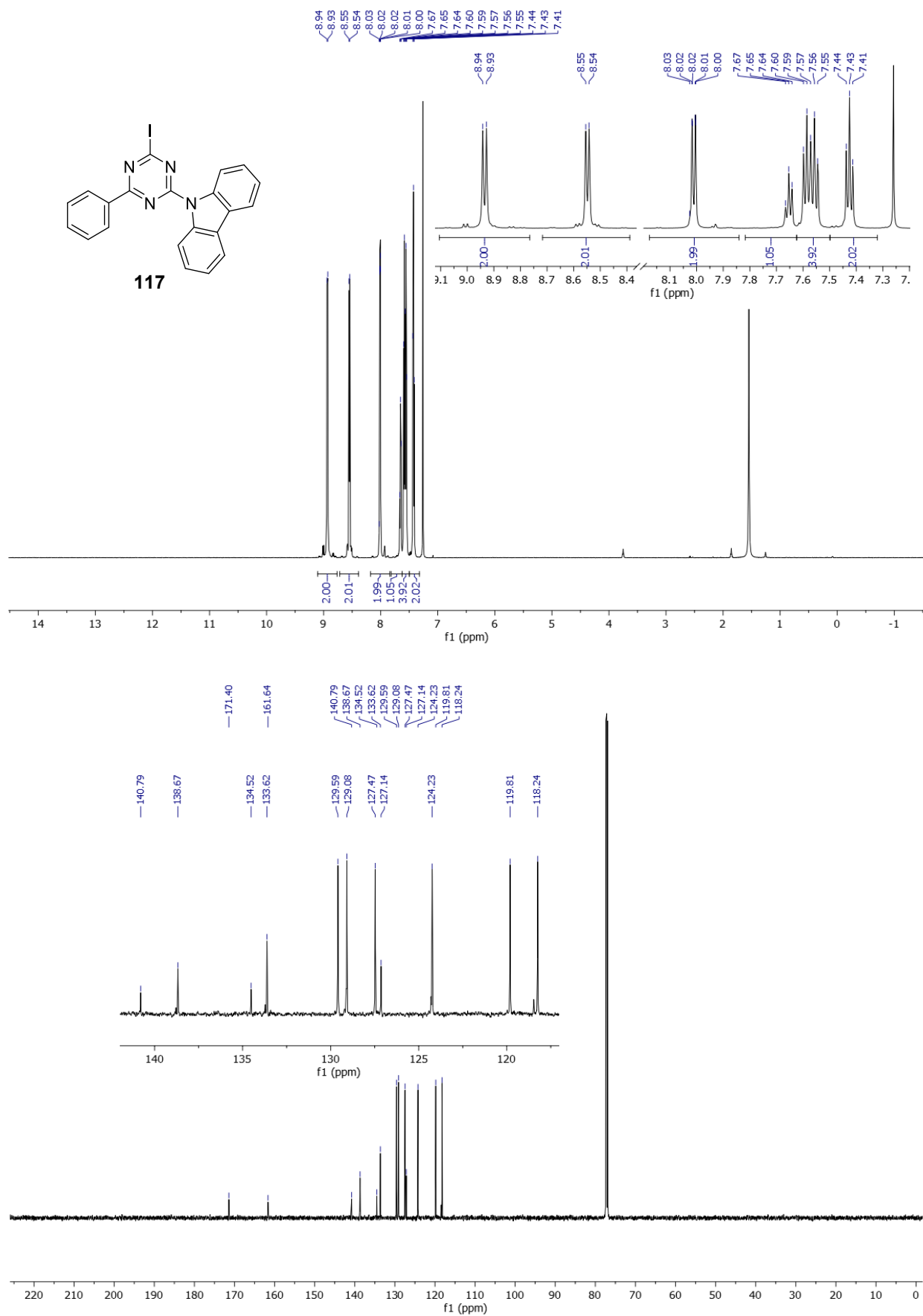
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc-Phe(4-I)-OMe (**119**) in CDCl₃.



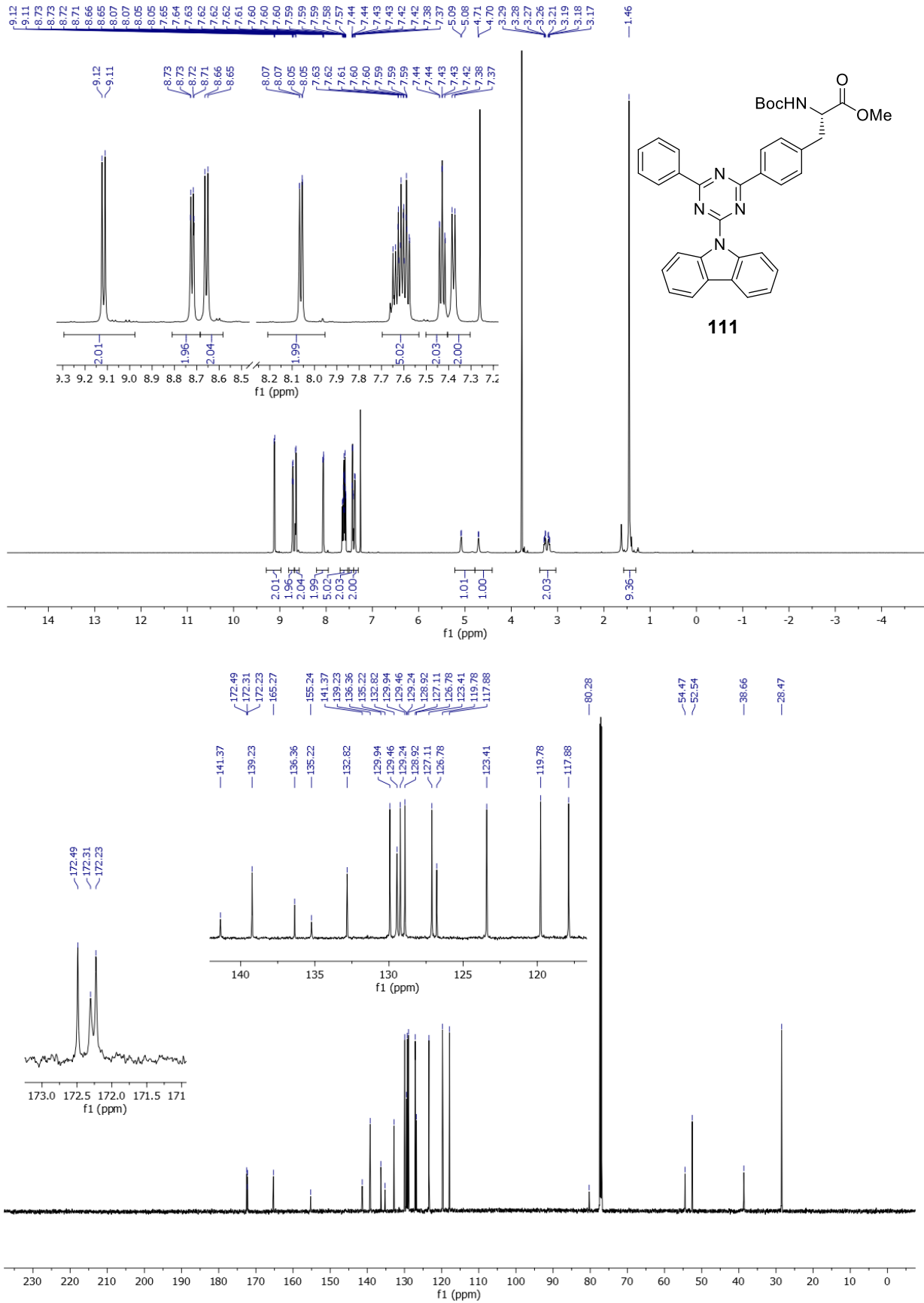
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 2,4-Dichlor-6-phenyl-1,3,5-triazin (**128**) in CDCl₃.



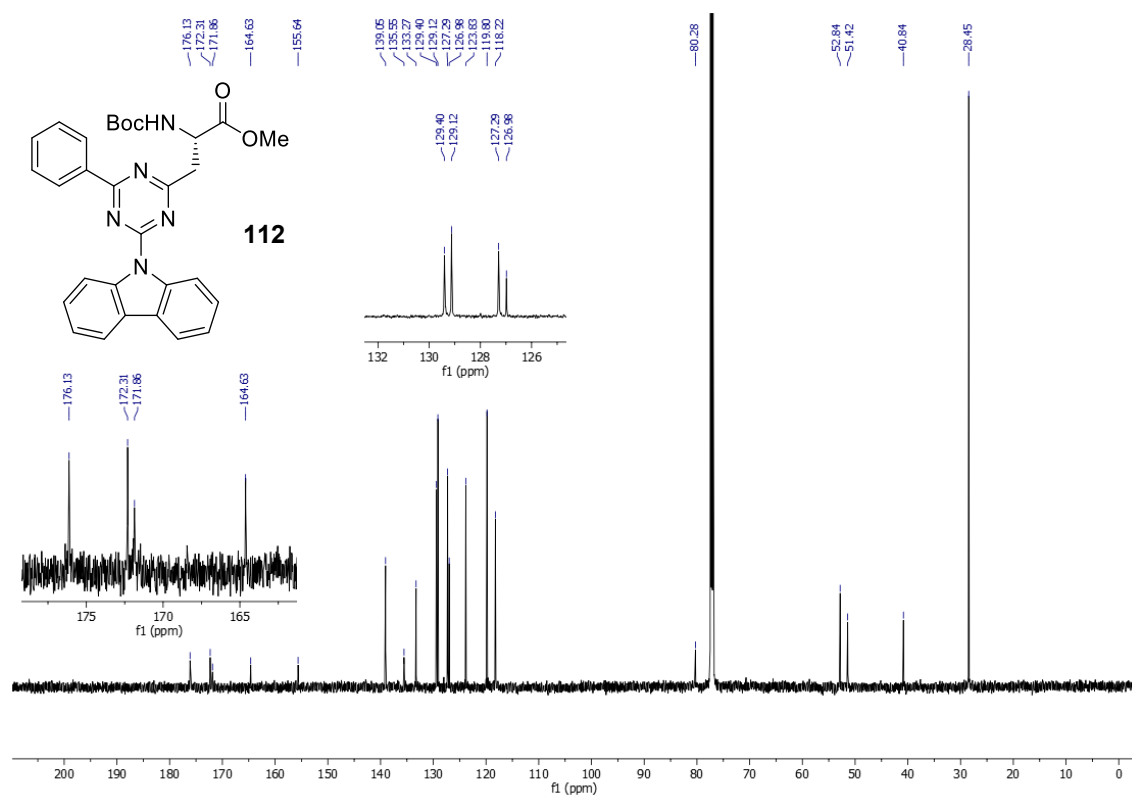
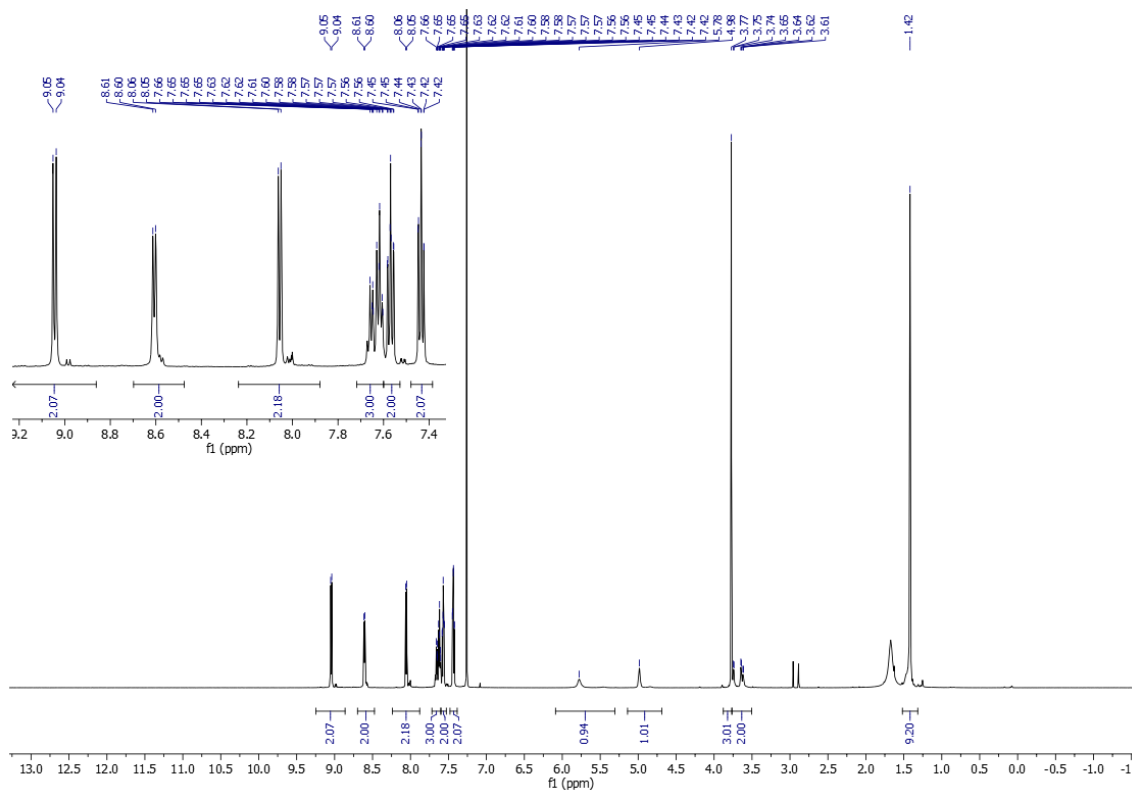
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 2,4-Diod-6-phenyl-1,3,5-triazin (**118**) in CDCl₃.



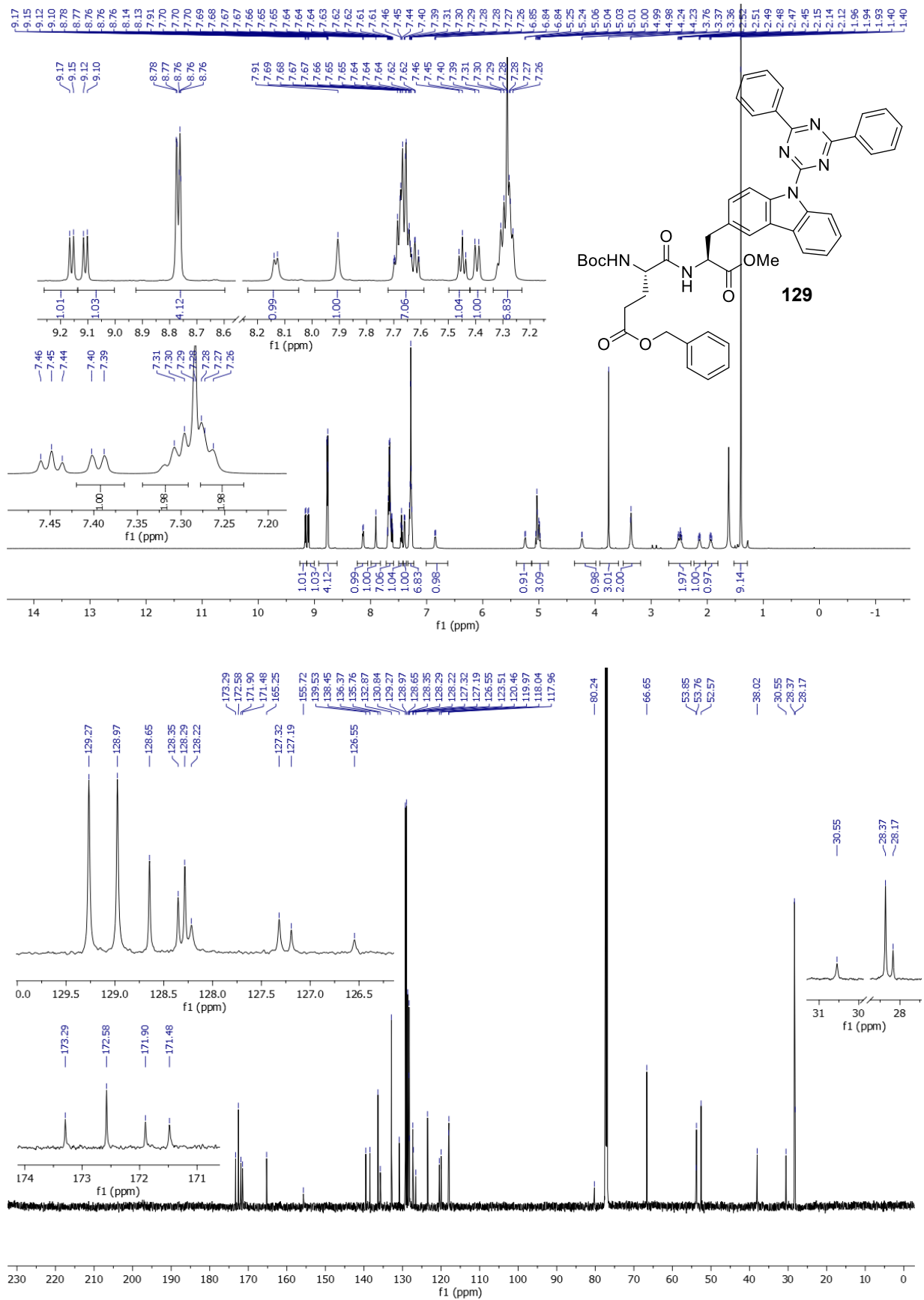
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 9-(4-iodo-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-9H-carbazol (**117**) in CDCl₃.



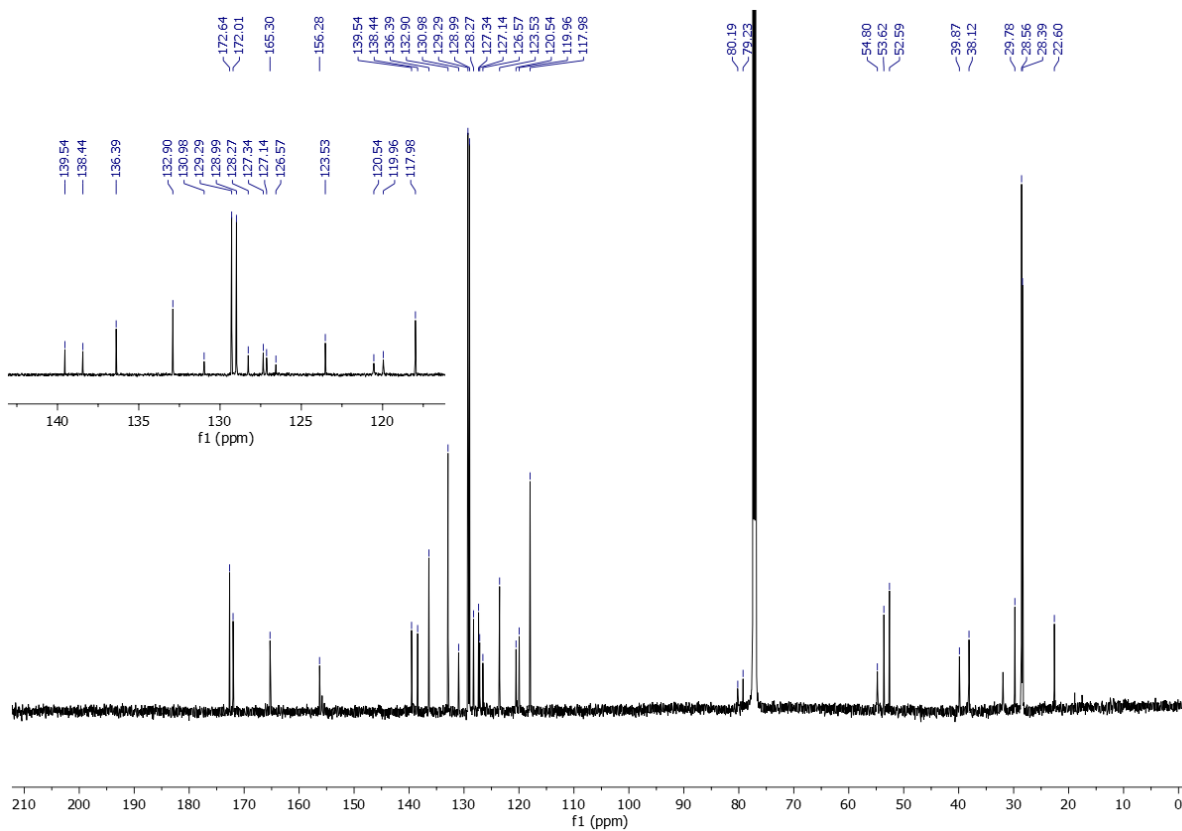
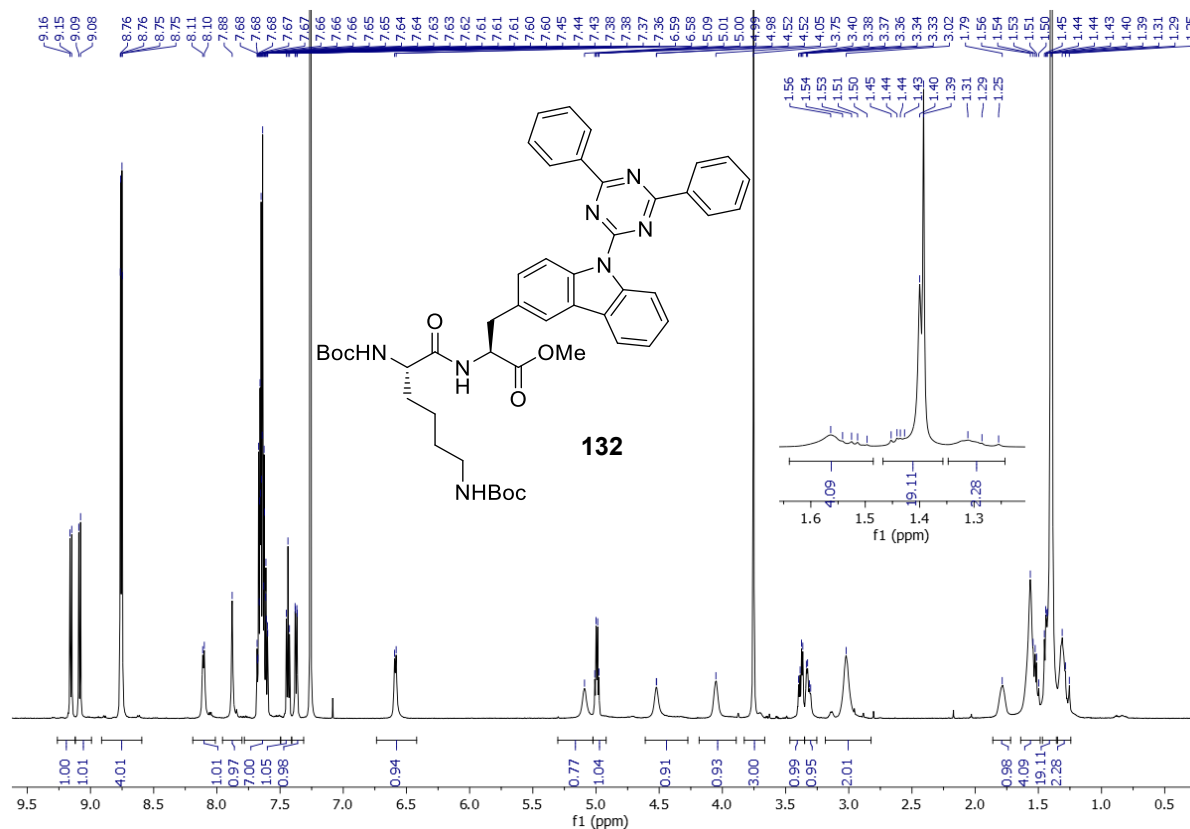
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *N*-(*Tert*-butoxycarbonyl)-*para*-(4-(9*H*-carbazol-9-yl)-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-*L*-phenylalanin Methylester (**111**) in CDCl₃.



¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *N*-(*Tert*-butoxycarbonyl)-β-(4-(9*H*-carbazol-9-yl)-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-L-alanin Methylester (**112**) in CDCl₃.

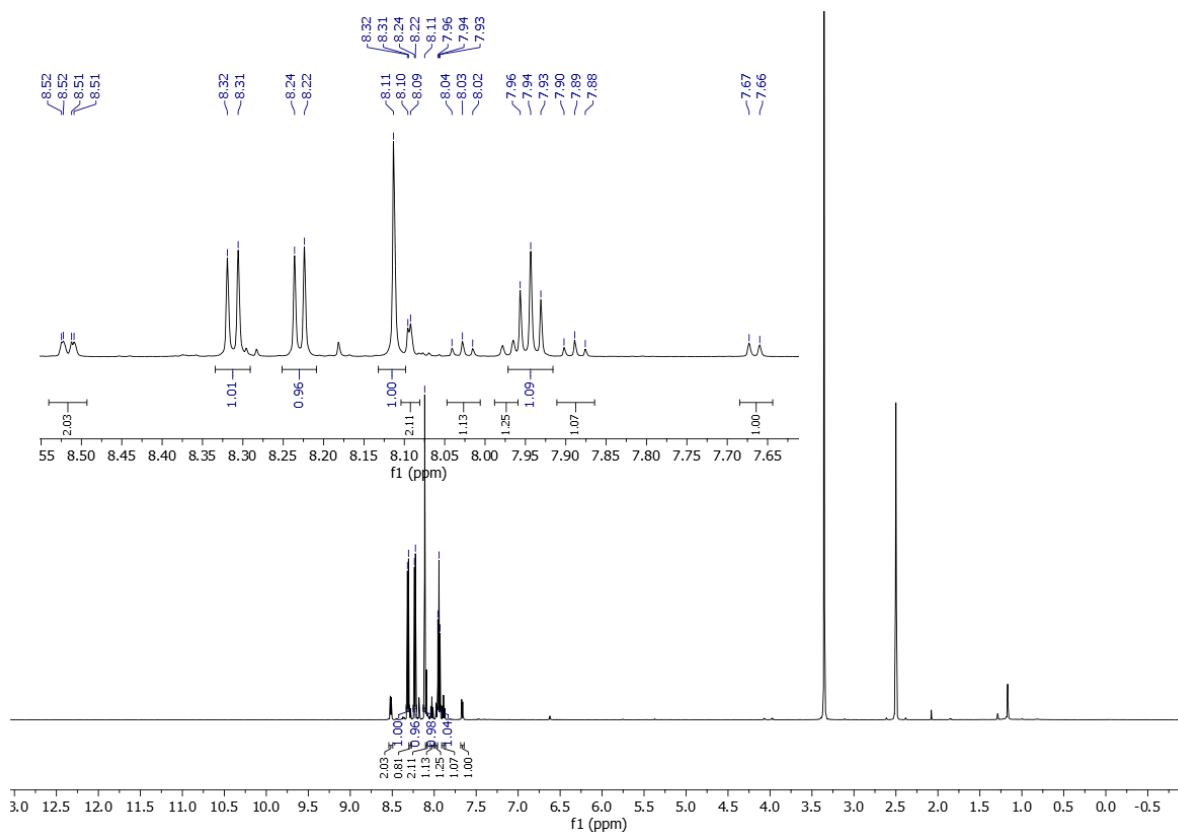


¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc-Glu(OBn)-Ala(3-(DPhCz(3-T)))-OMe (**129**) in CDCl₃.

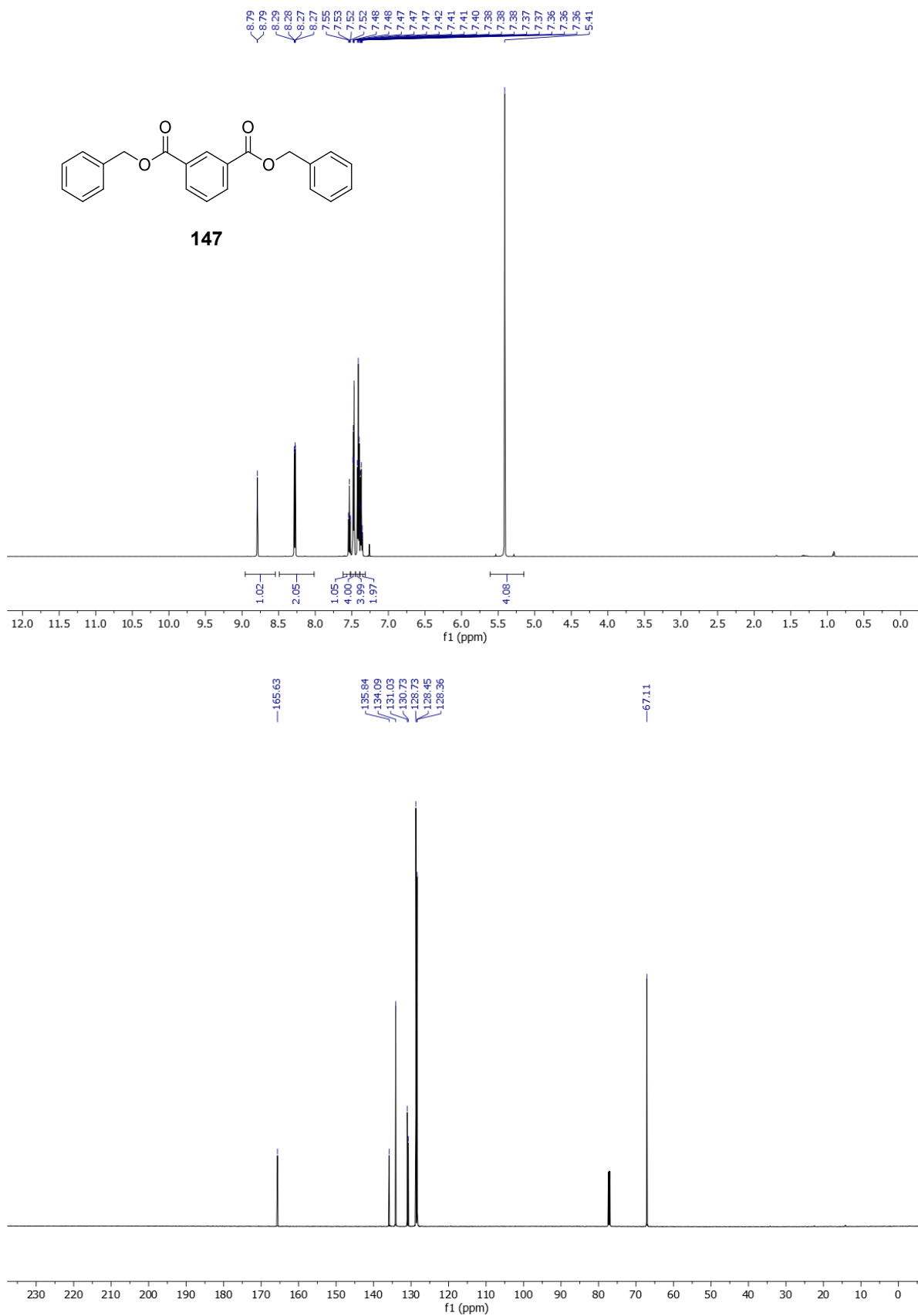


¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc-Lys(Boc)-Ala(3-(DPhCz(3-T)))-OMe (**132**) in CDCl₃.

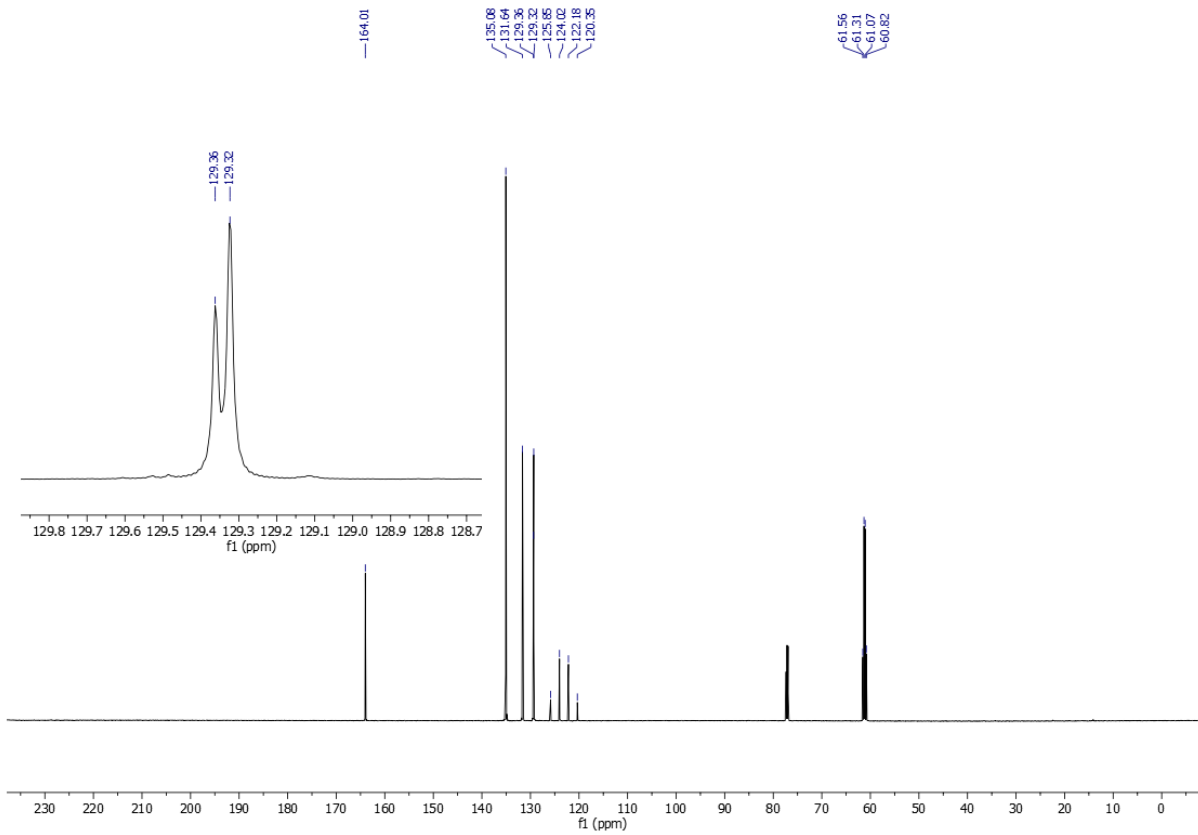
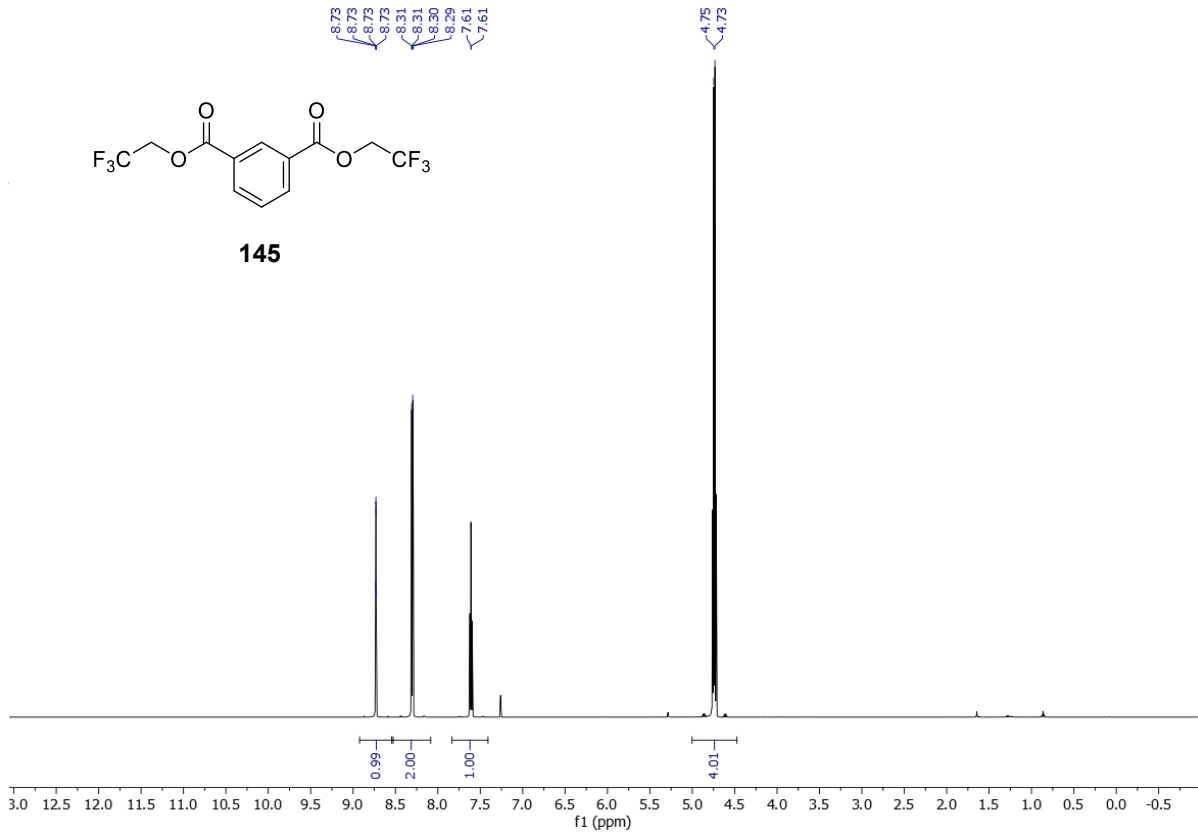
5.5.3 NMR-Spektren zu Kapitel 3.3

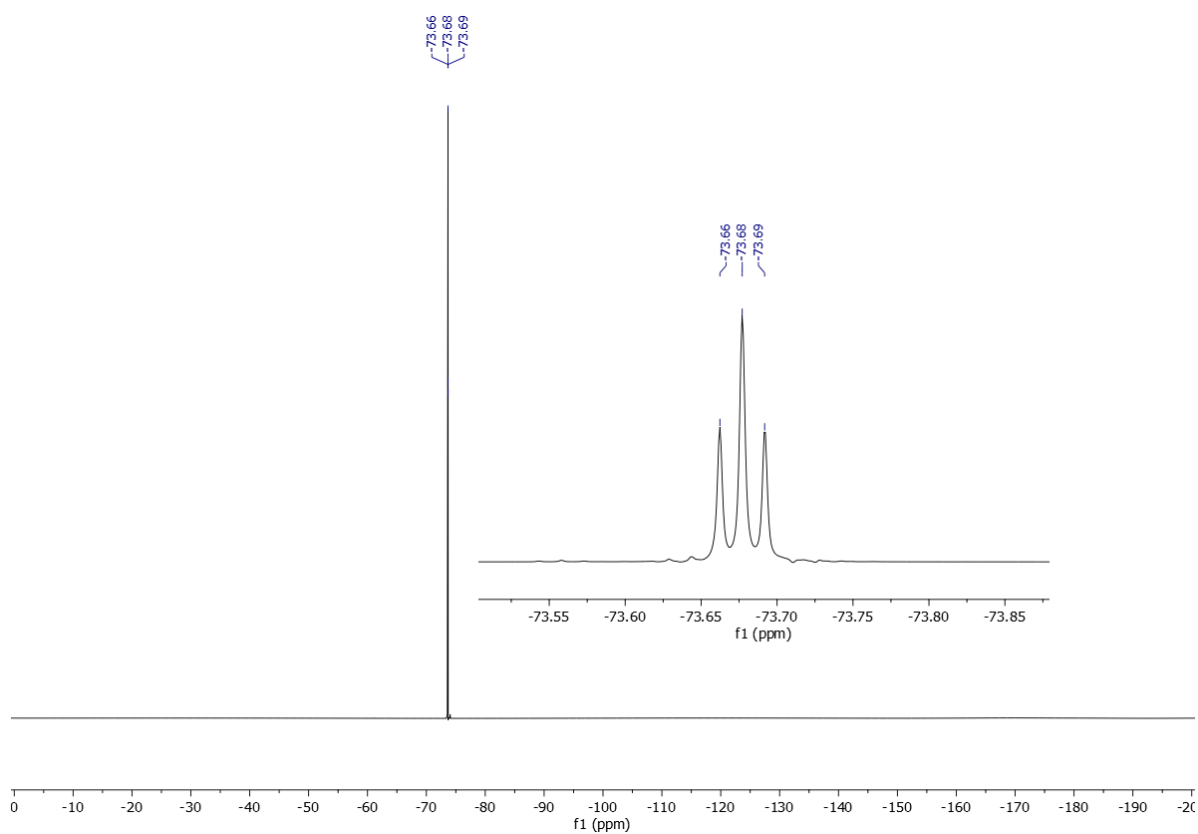


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der RTP-auslösenden Fraktion aus der säulenchromatographischen Aufreinigung von **204** in $\text{DMSO-}d_6$.

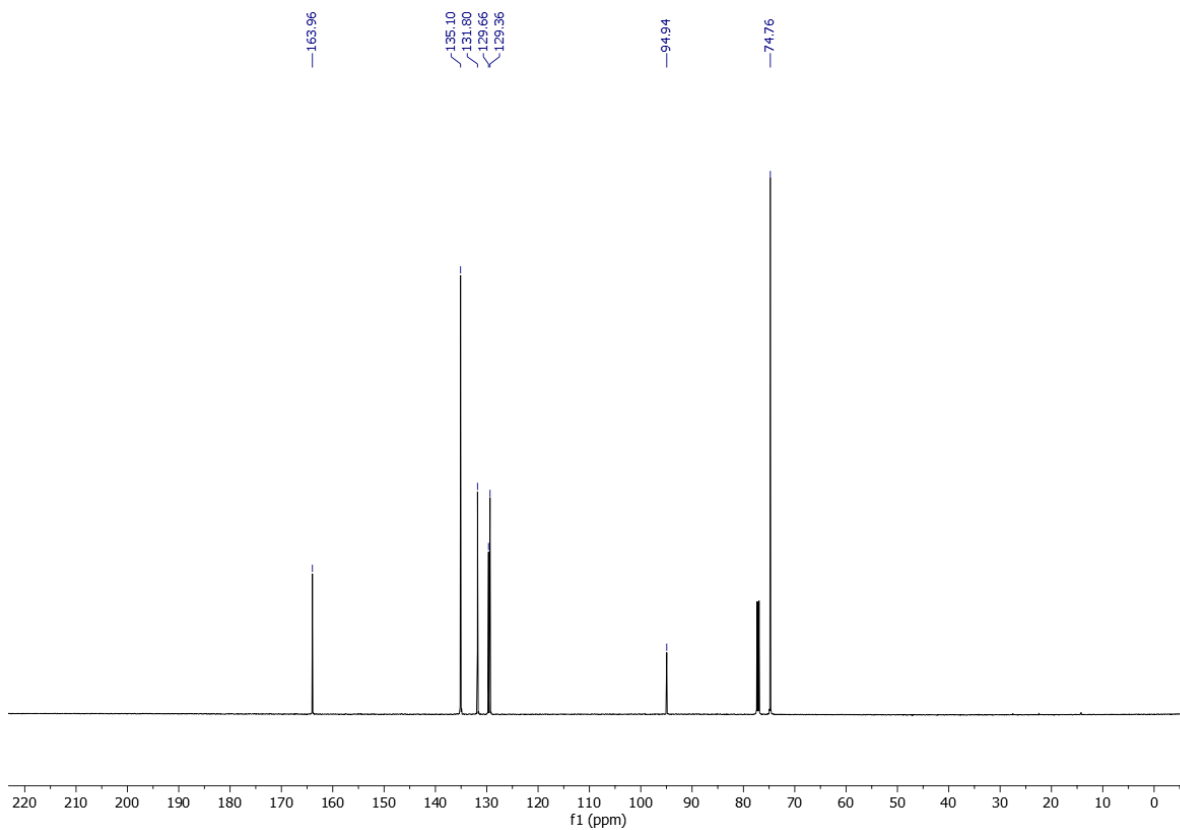
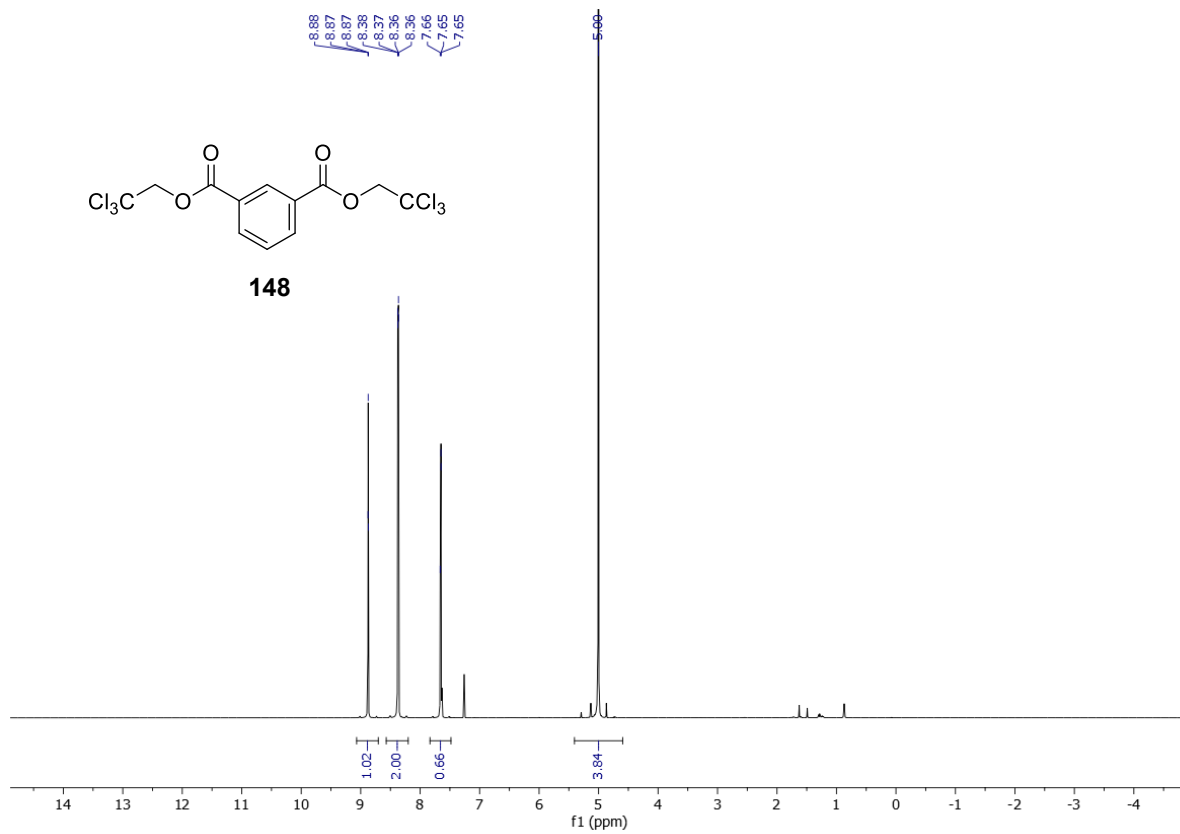


¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Dibenzyl Isophthalat (**147**) [JB] in CDCl₃.

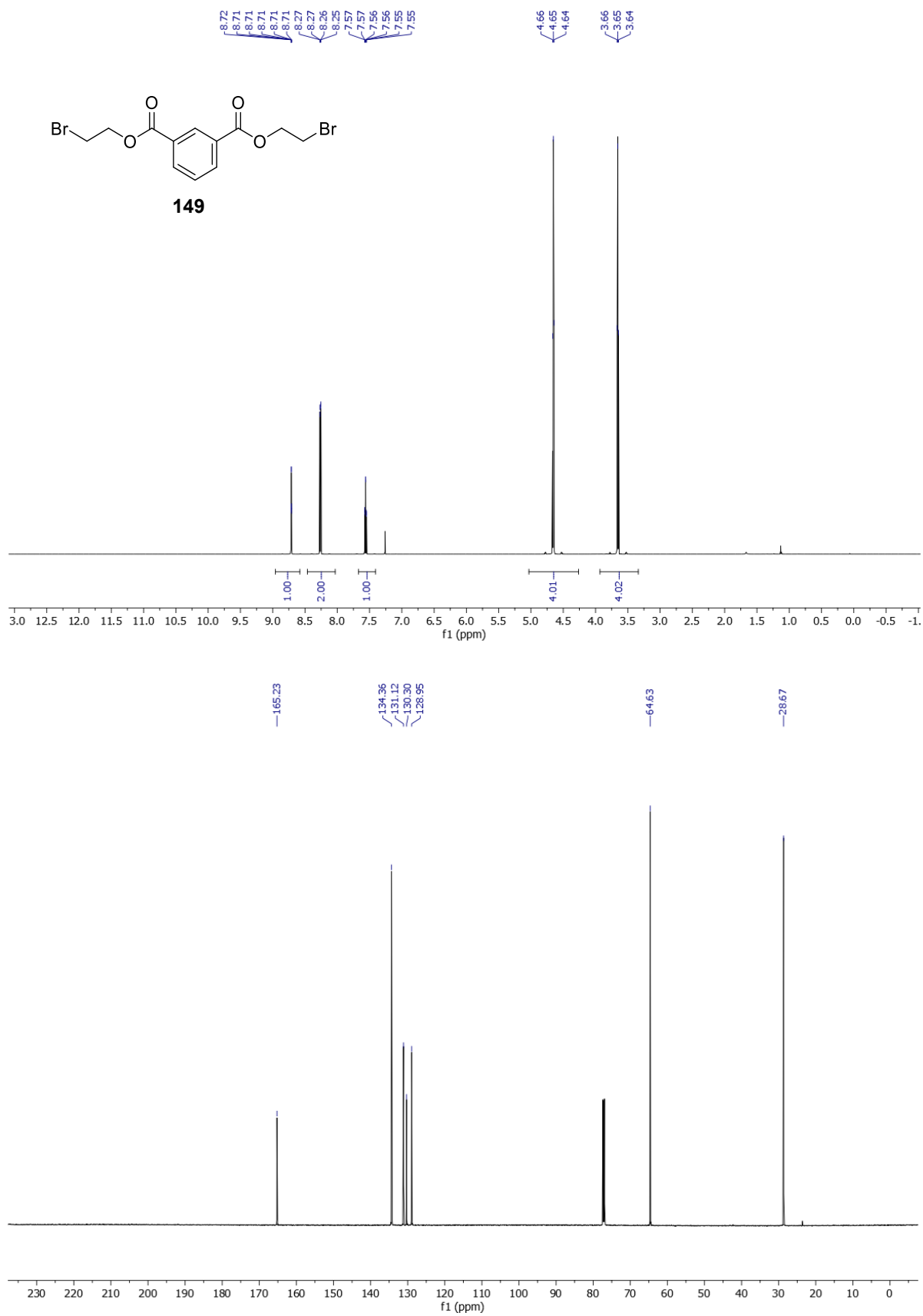




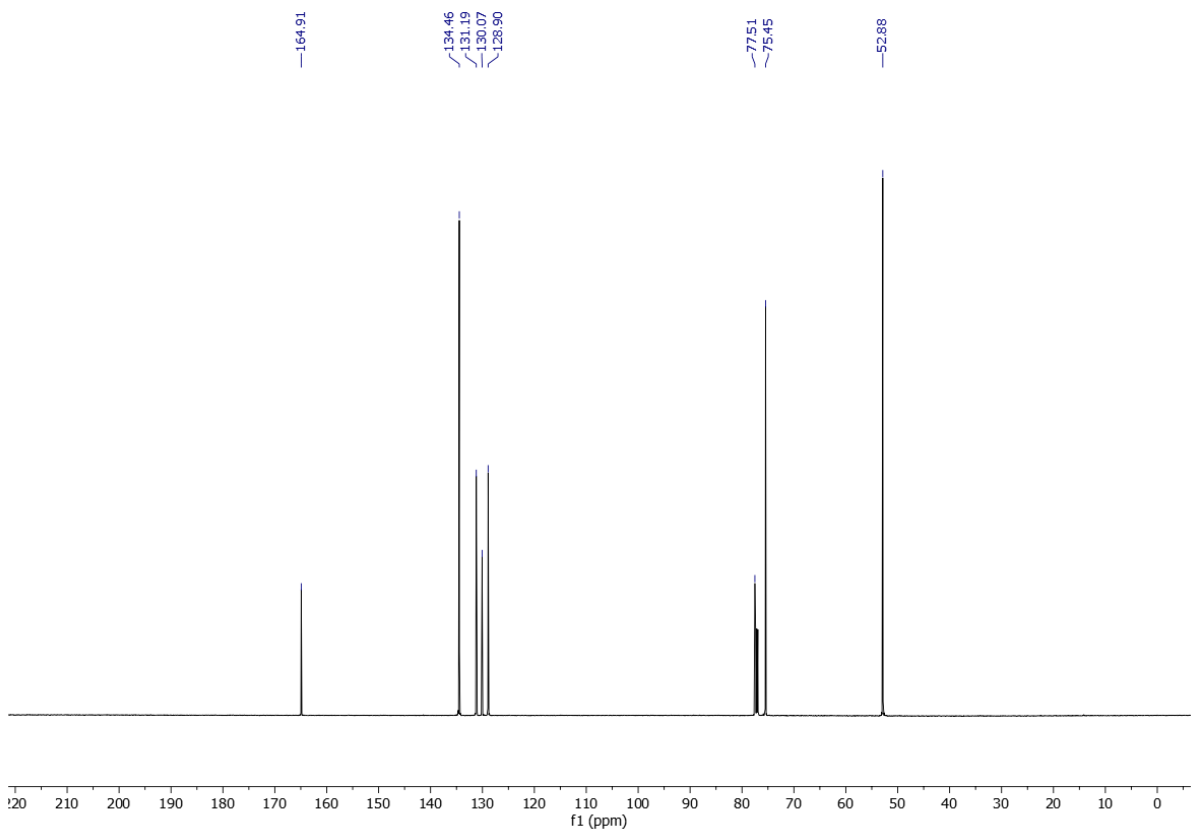
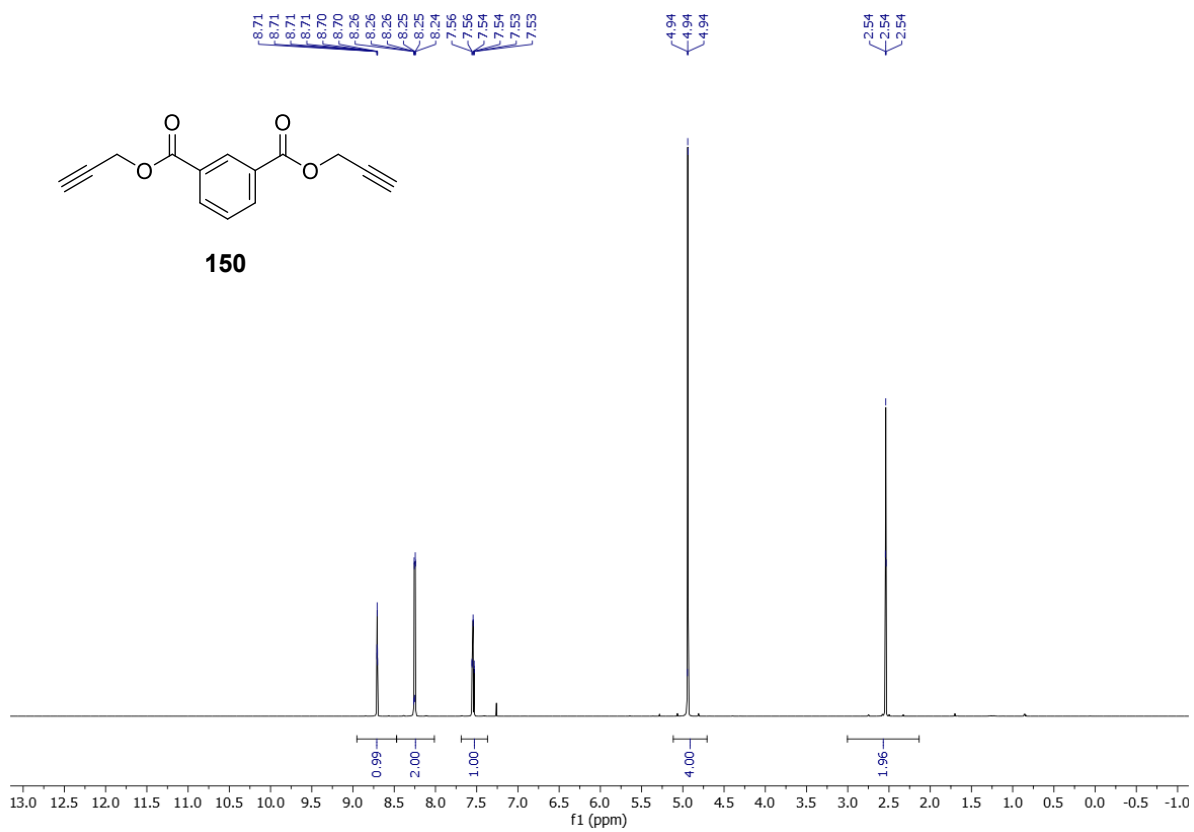
^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren von Bis(2,2,2-trifluorethyl) Isophthalat (**145**) [JB] in CDCl_3 .



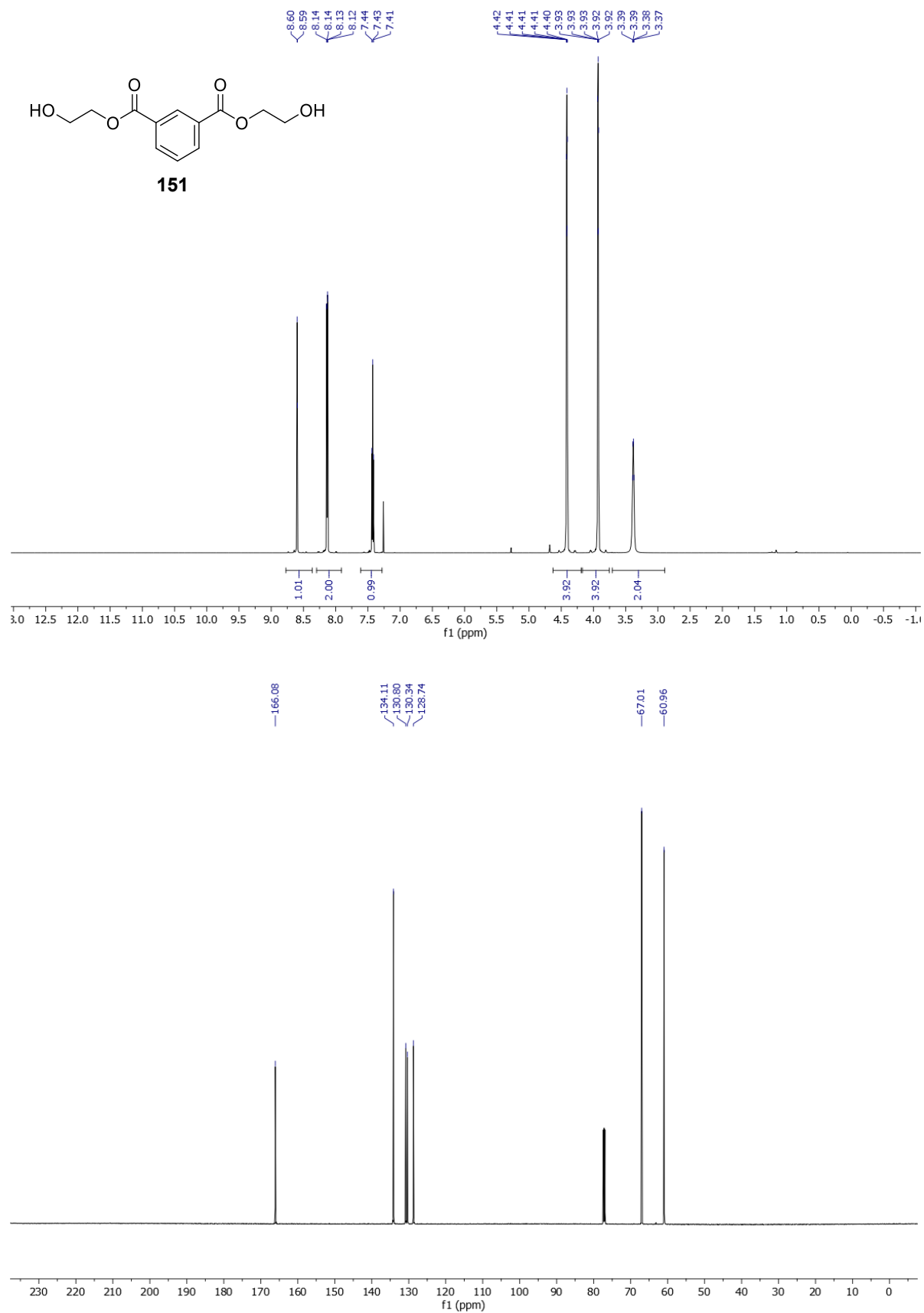
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Bis(2,2,2-trichloroethyl) Isophthalat (**148**) [JB] in CDCl₃.



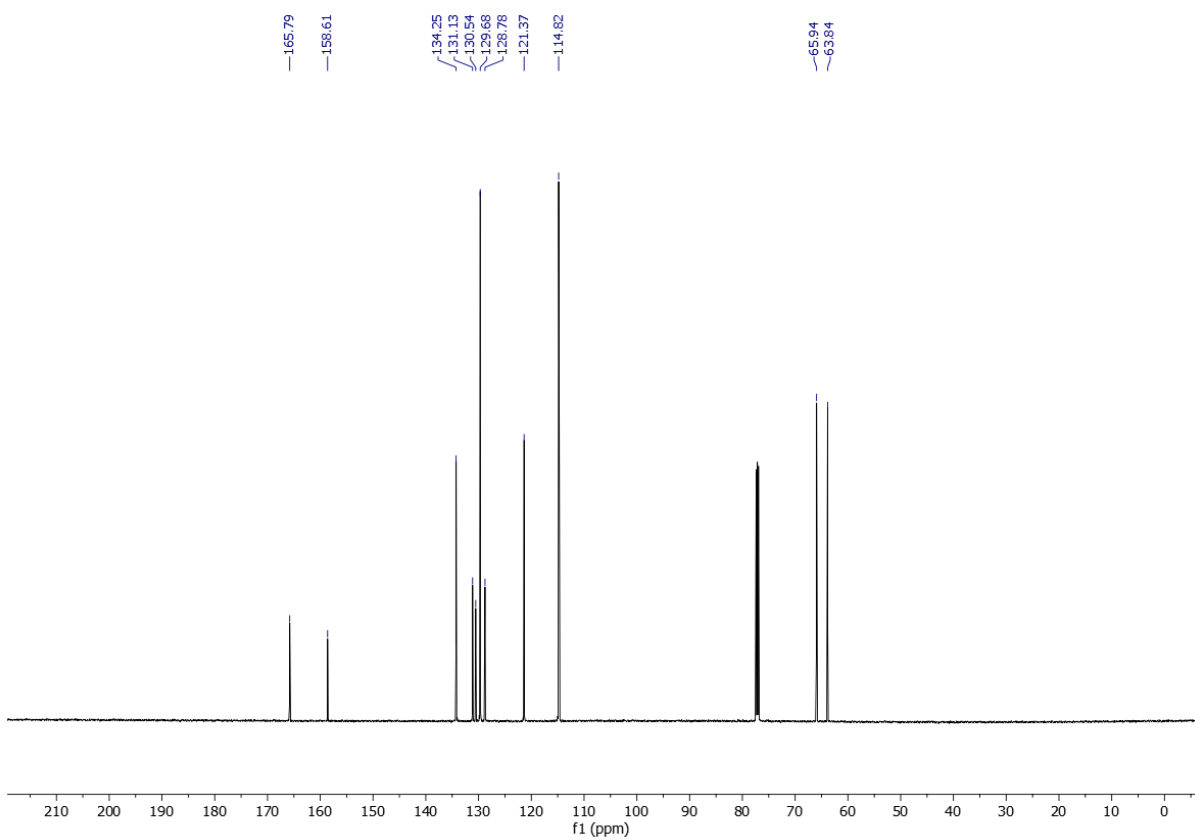
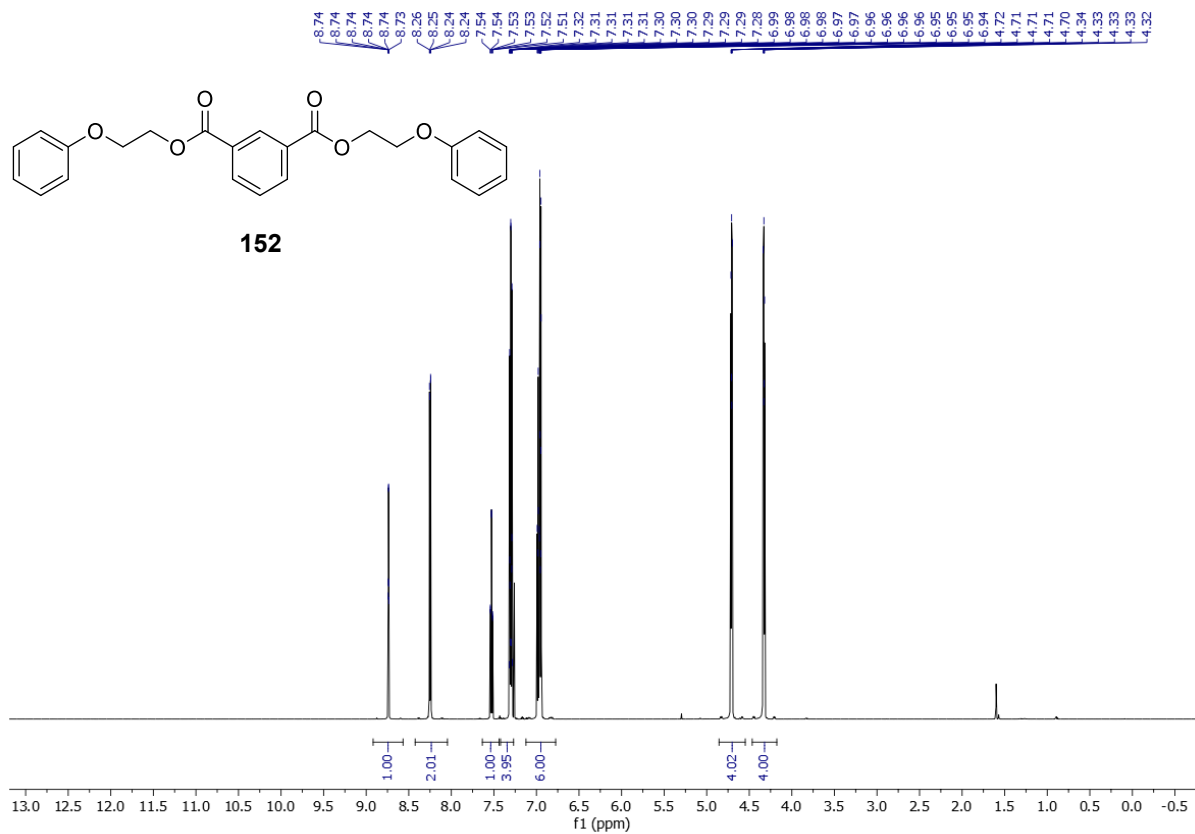
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Bis(2-bromomethyl) Isophthalat (**149**) [JB] in CDCl₃.



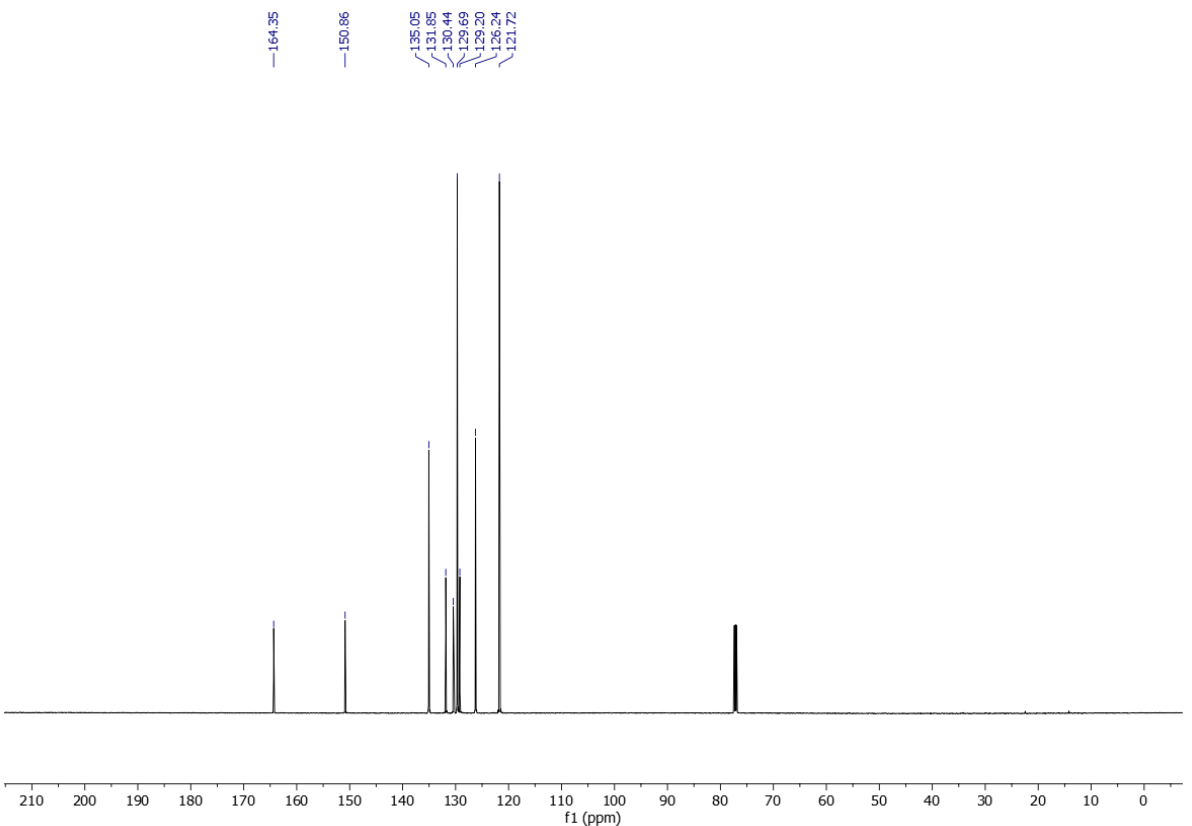
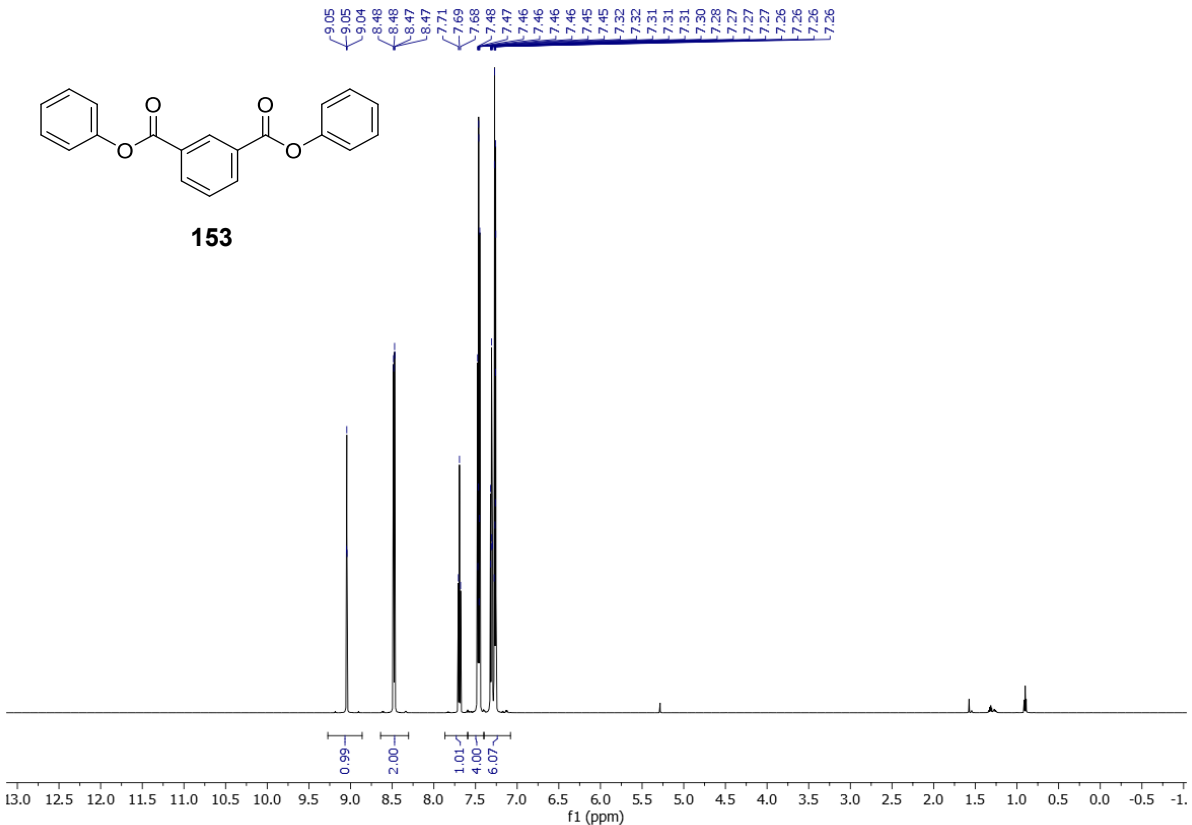
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Dipropargyl Isophthalat (**150**) [JB] in CDCl₃.



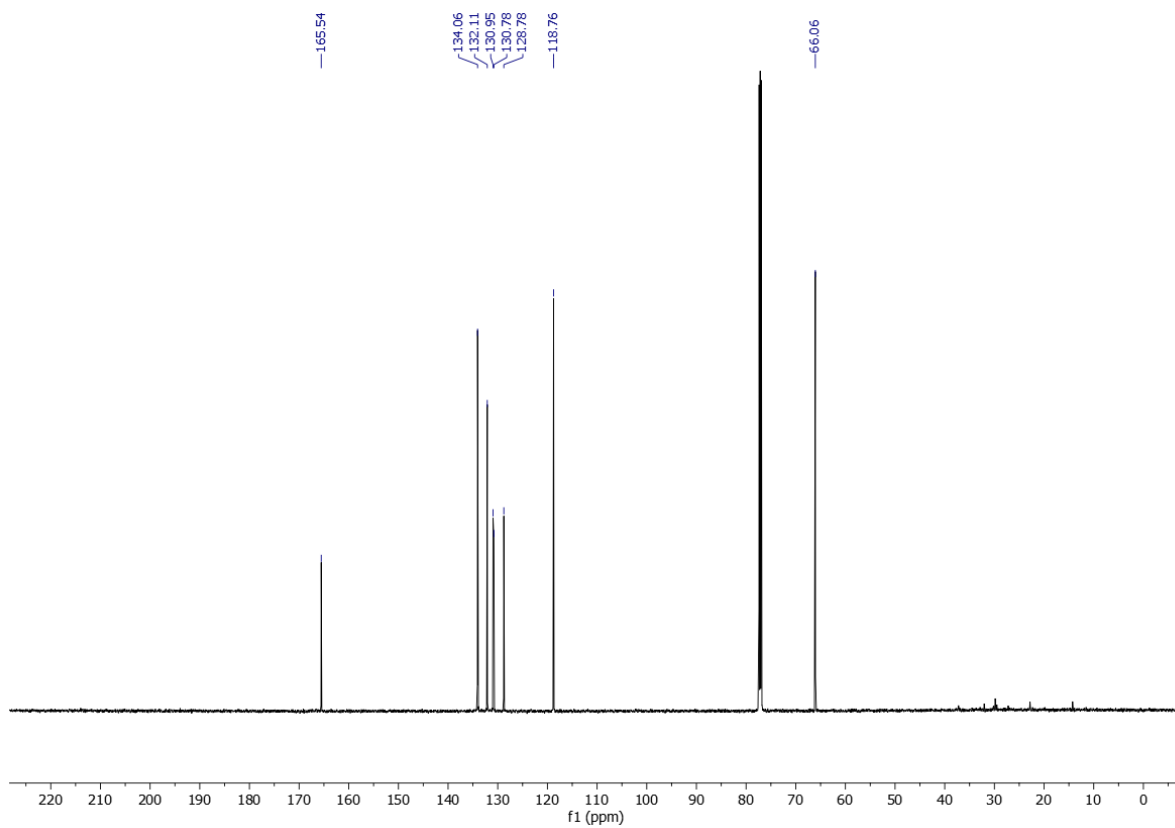
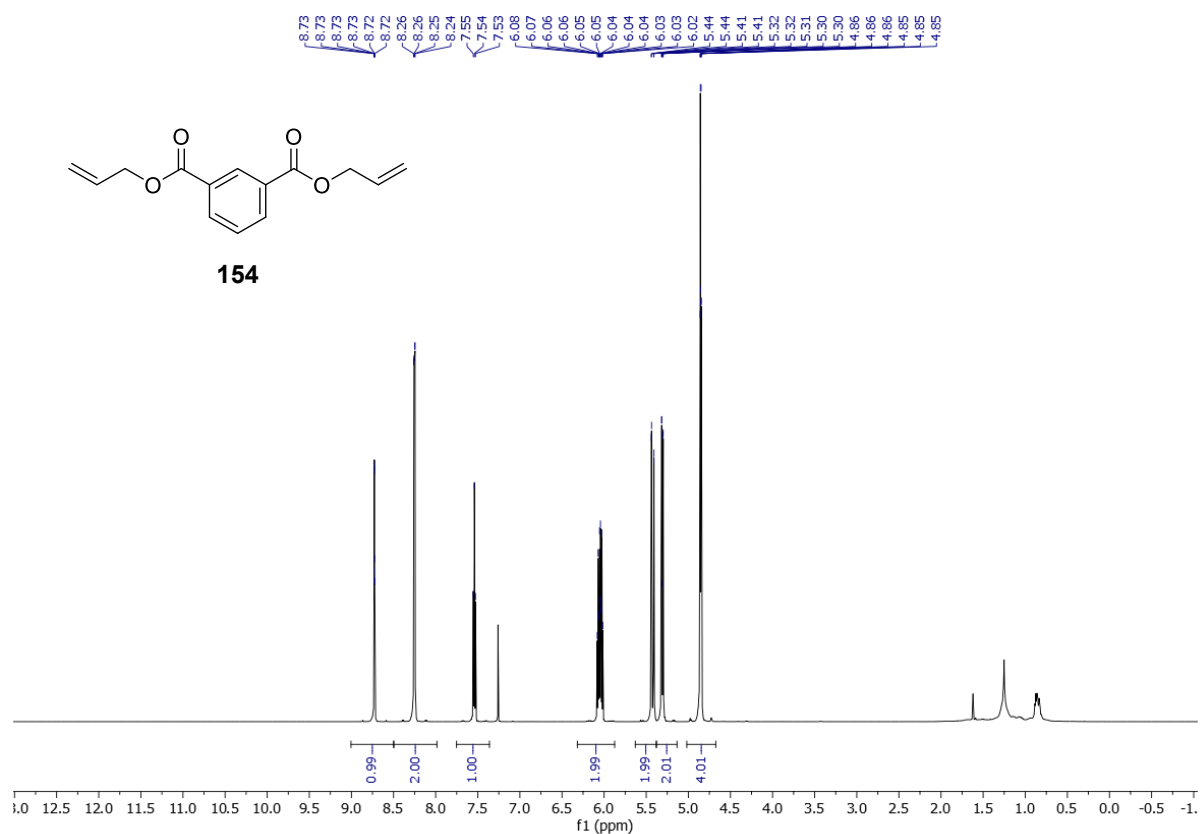
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Bis(2-hydroxyethyl) Isophthalat (**151**) [JB] in CDCl₃.



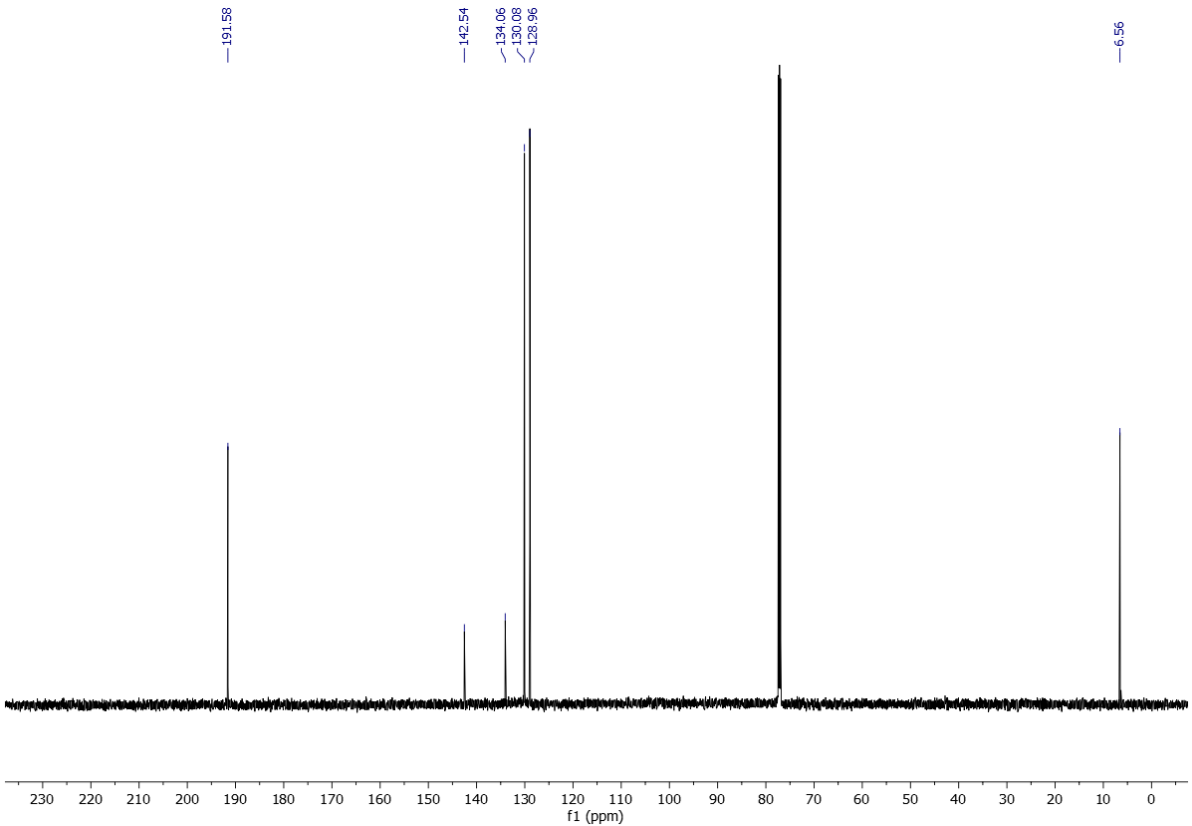
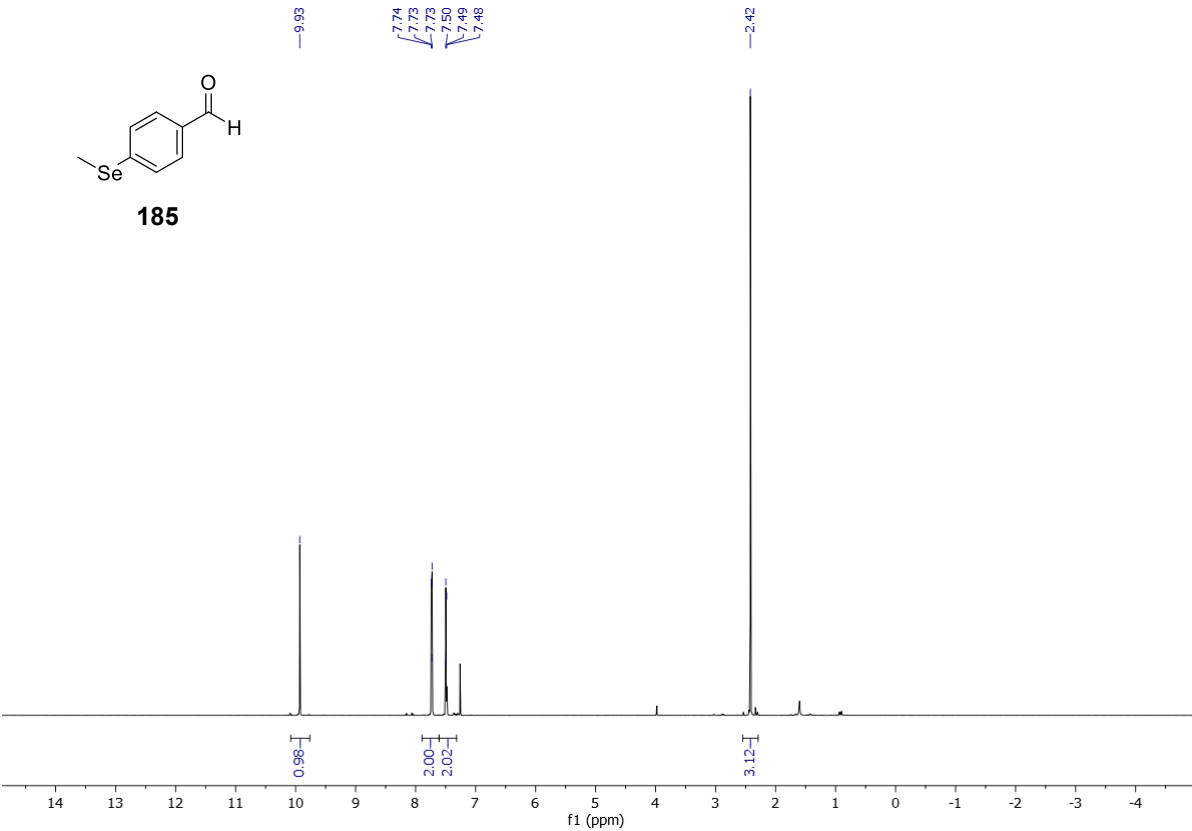
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Bis(2-phenoxyethyl) Isophthalat (**152**) [JB] in CDCl₃.

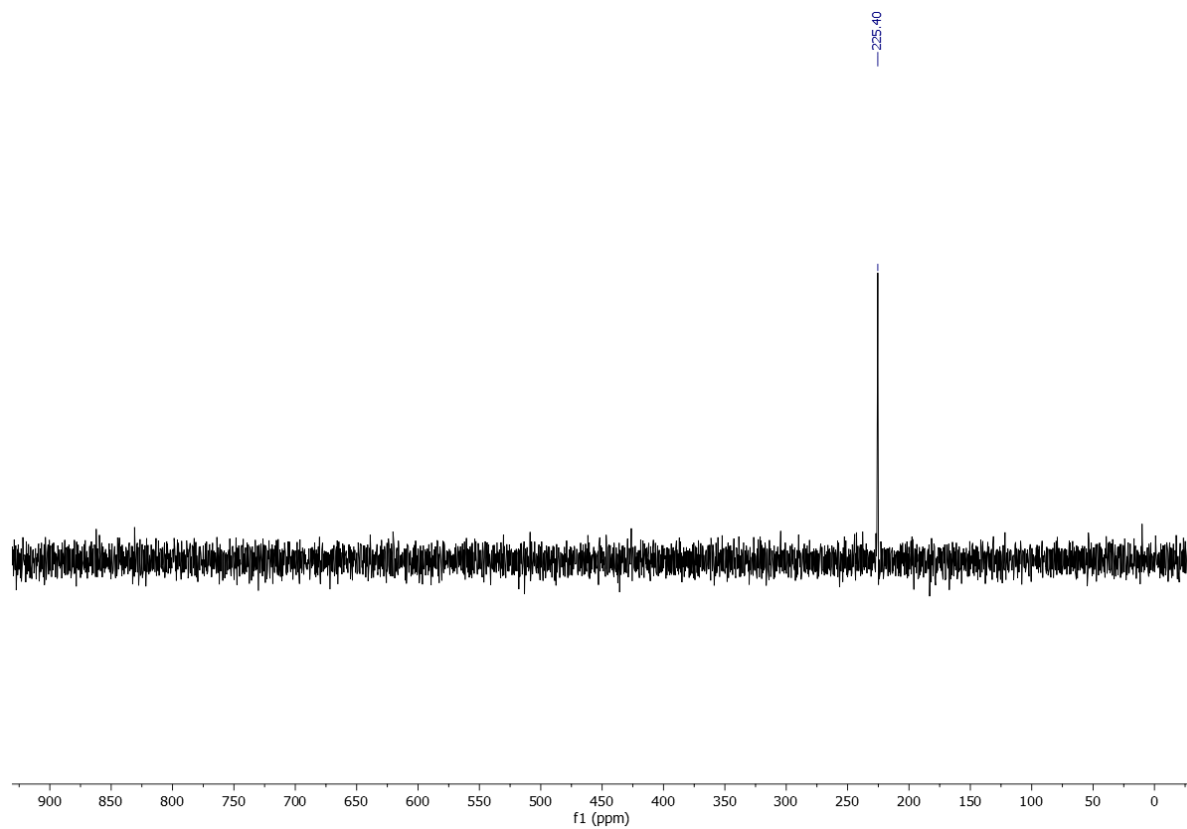


¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Diphenyl Isophthalat (**153**) [JB] in CDCl₃.

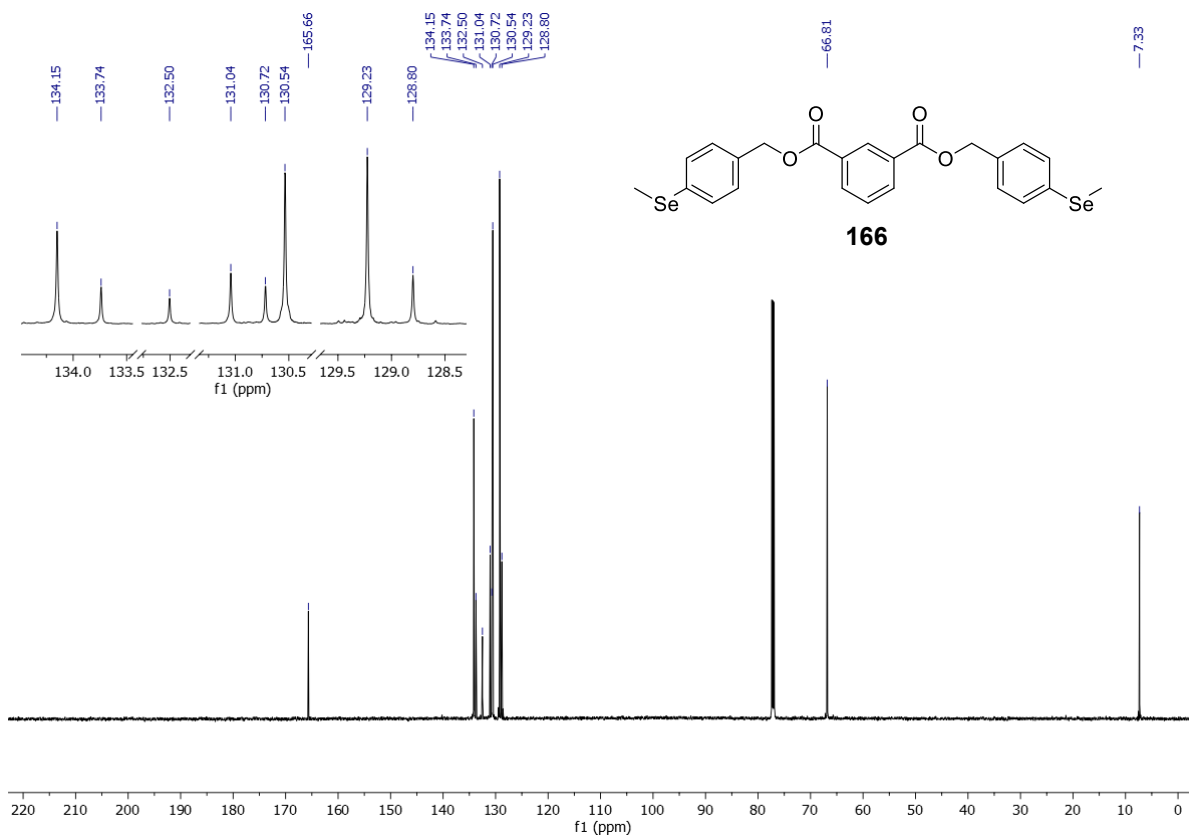
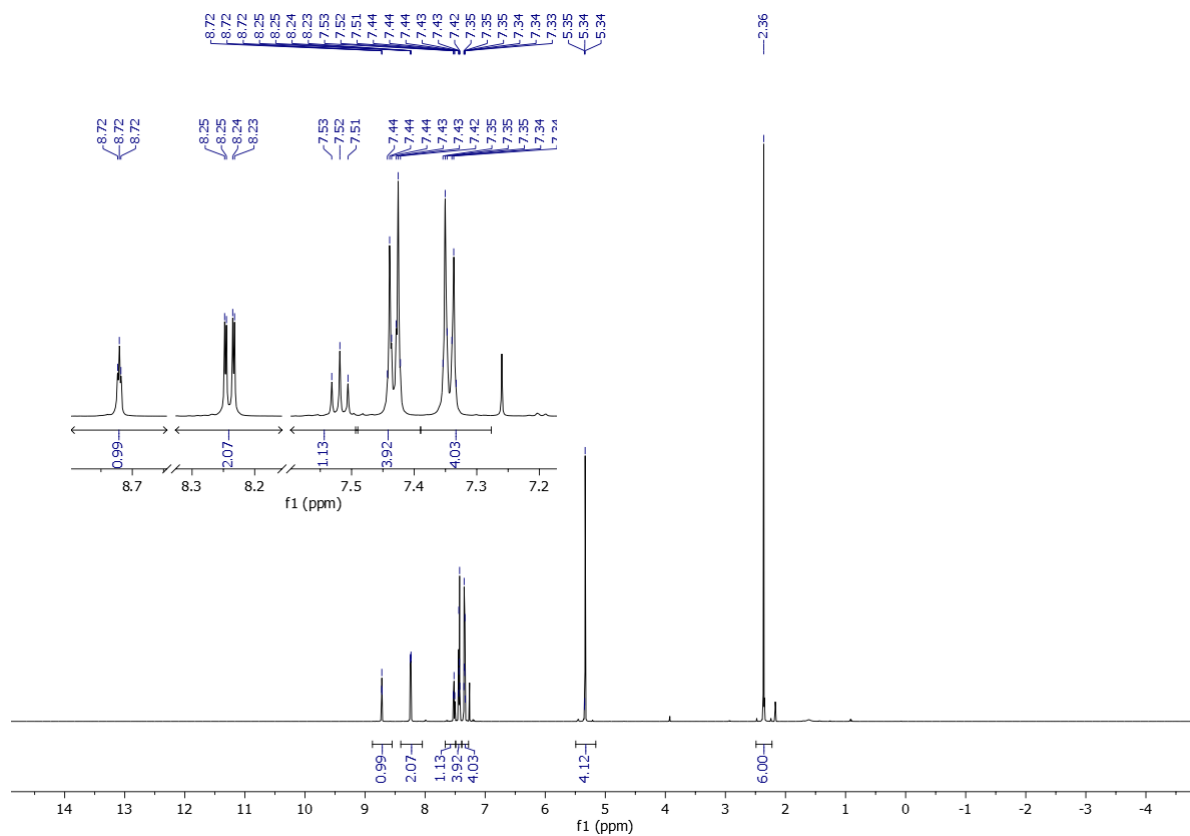


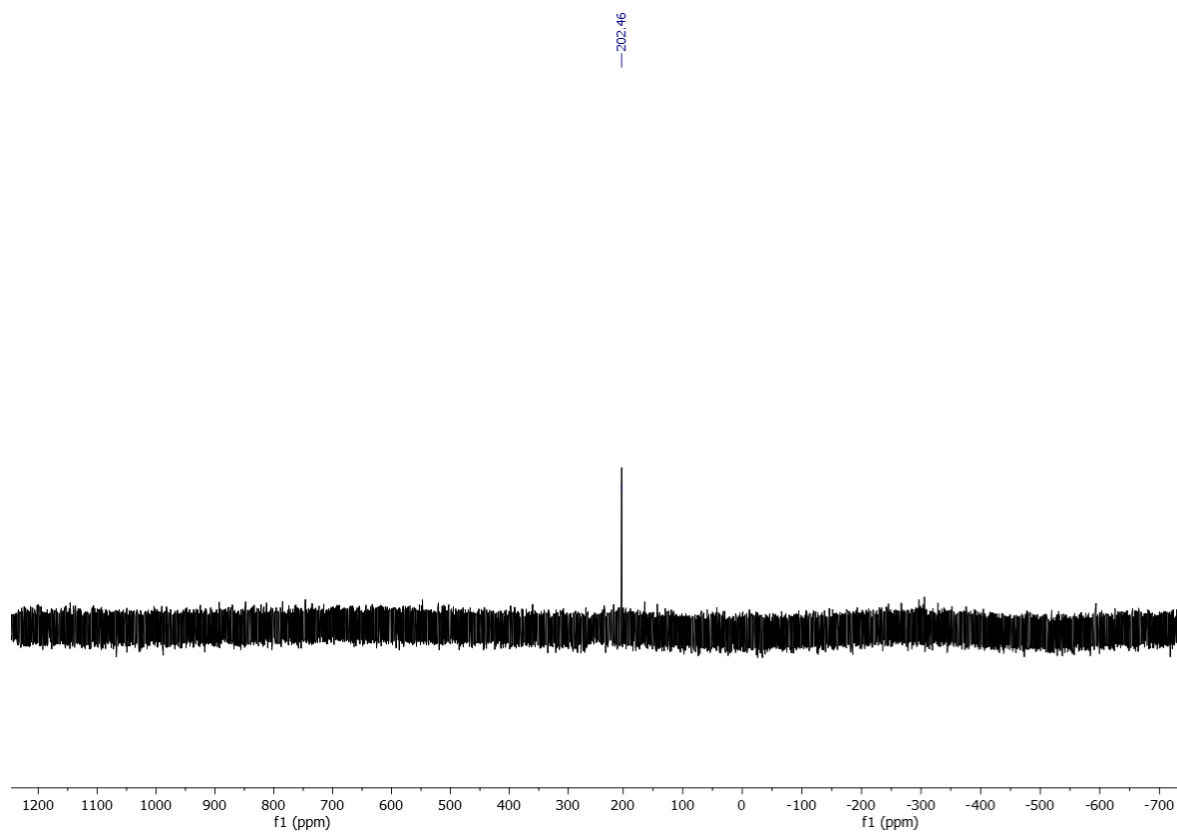
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Diallyl Isophthalat (**154**) [JB] in CDCl₃.



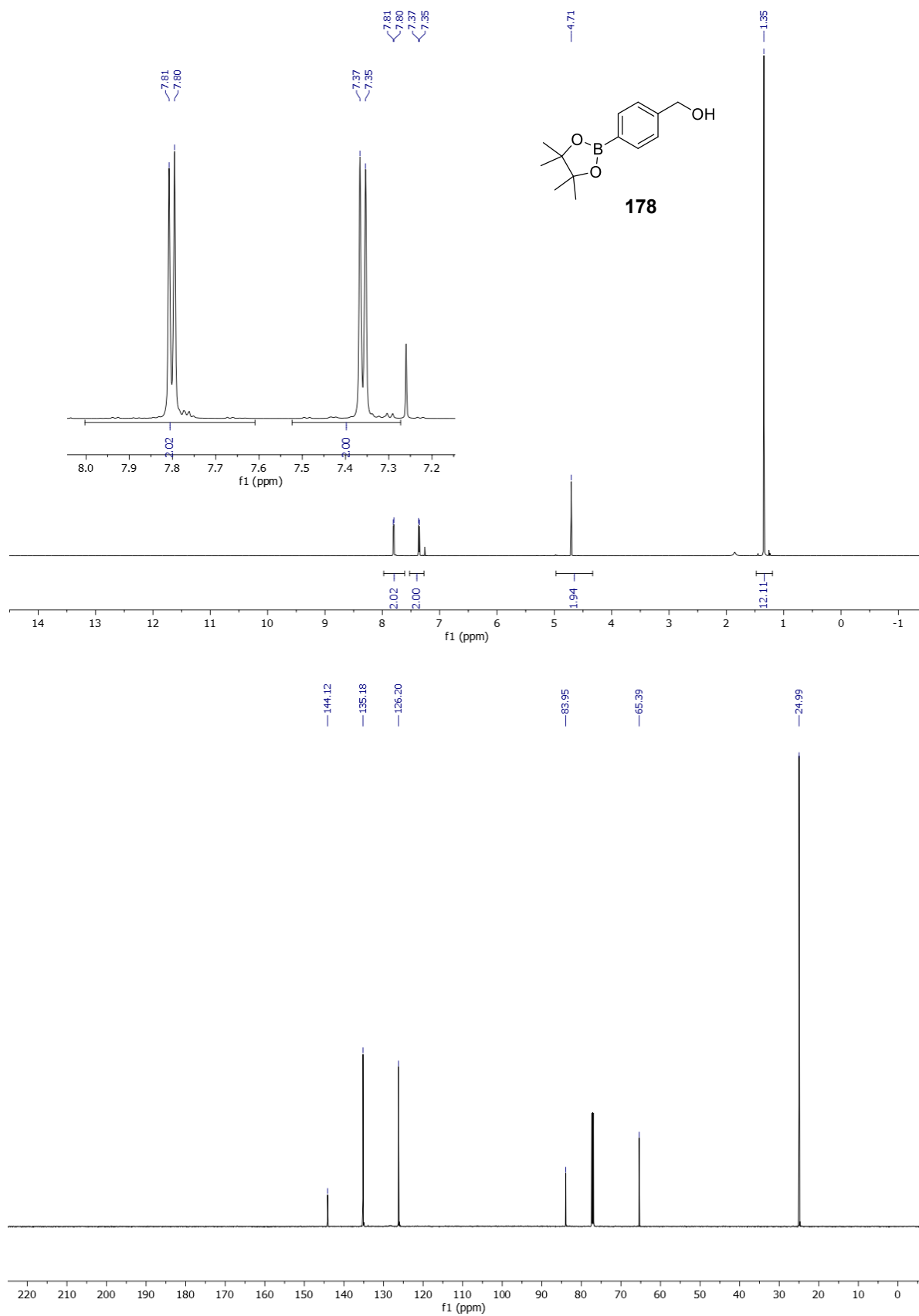


^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren von 4-(Methylseleno)benzaldehyd (**185**) in CDCl_3 .

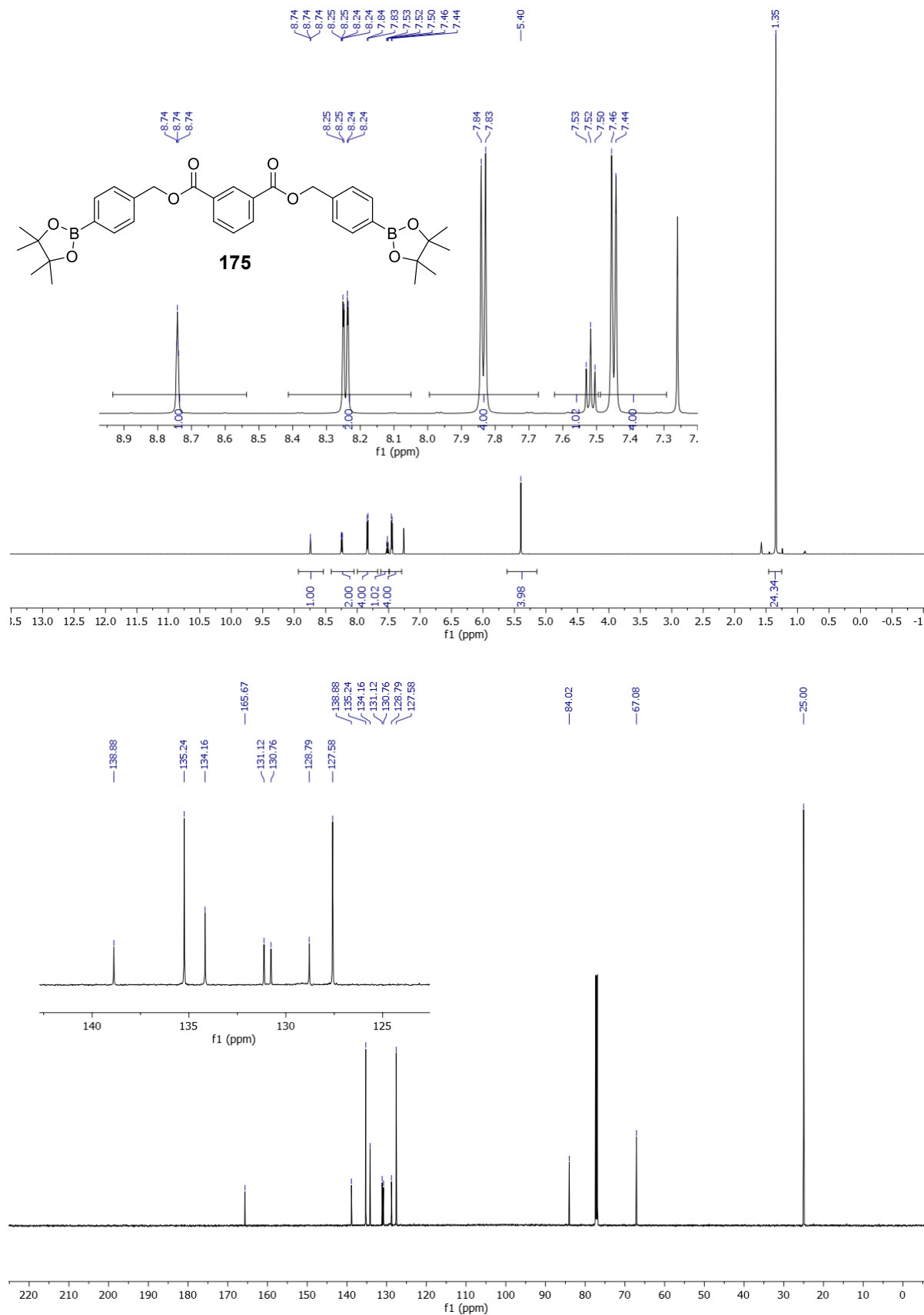




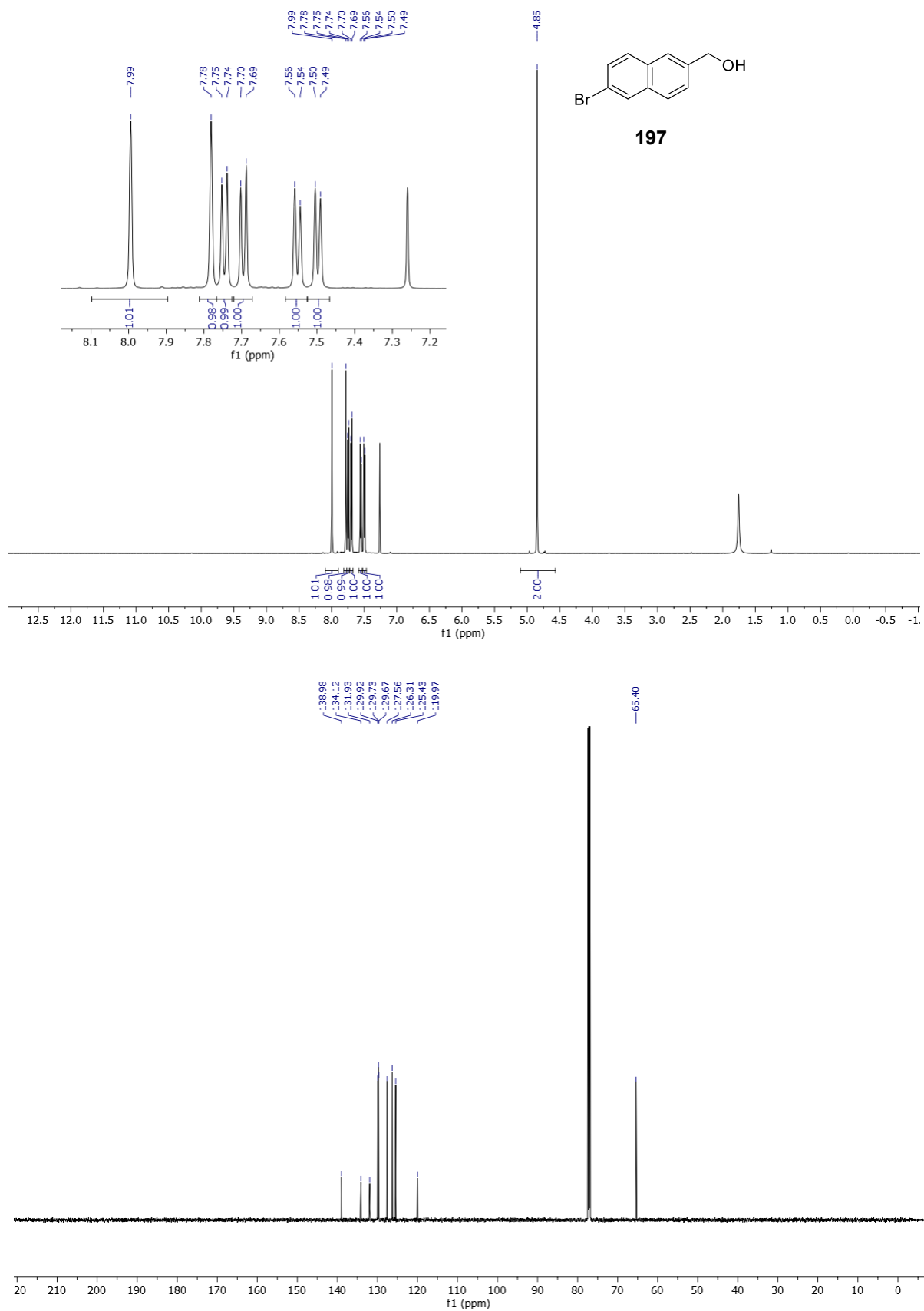
^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren von Bis(4-(methylseleno)benzyl) Isophthalat (**166**) in CDCl_3 . Das ^{77}Se -NMR Spektrum wurde aus Bildern von zwei Einzelmessungen derselben Probe zusammengesetzt.



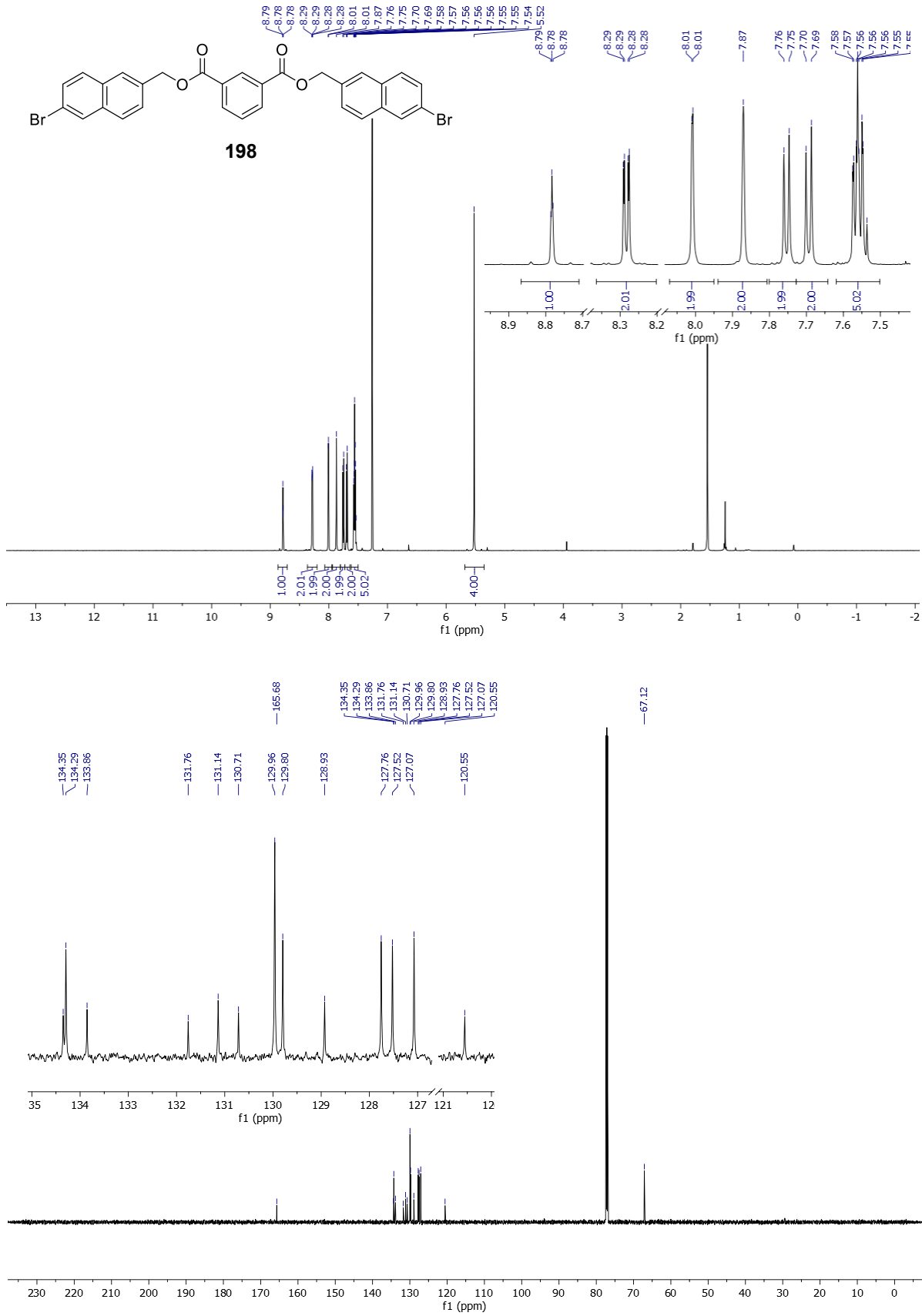
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 4-Hydroxymethylphenylboronsäurepinakolester (**178**) in CDCl₃.



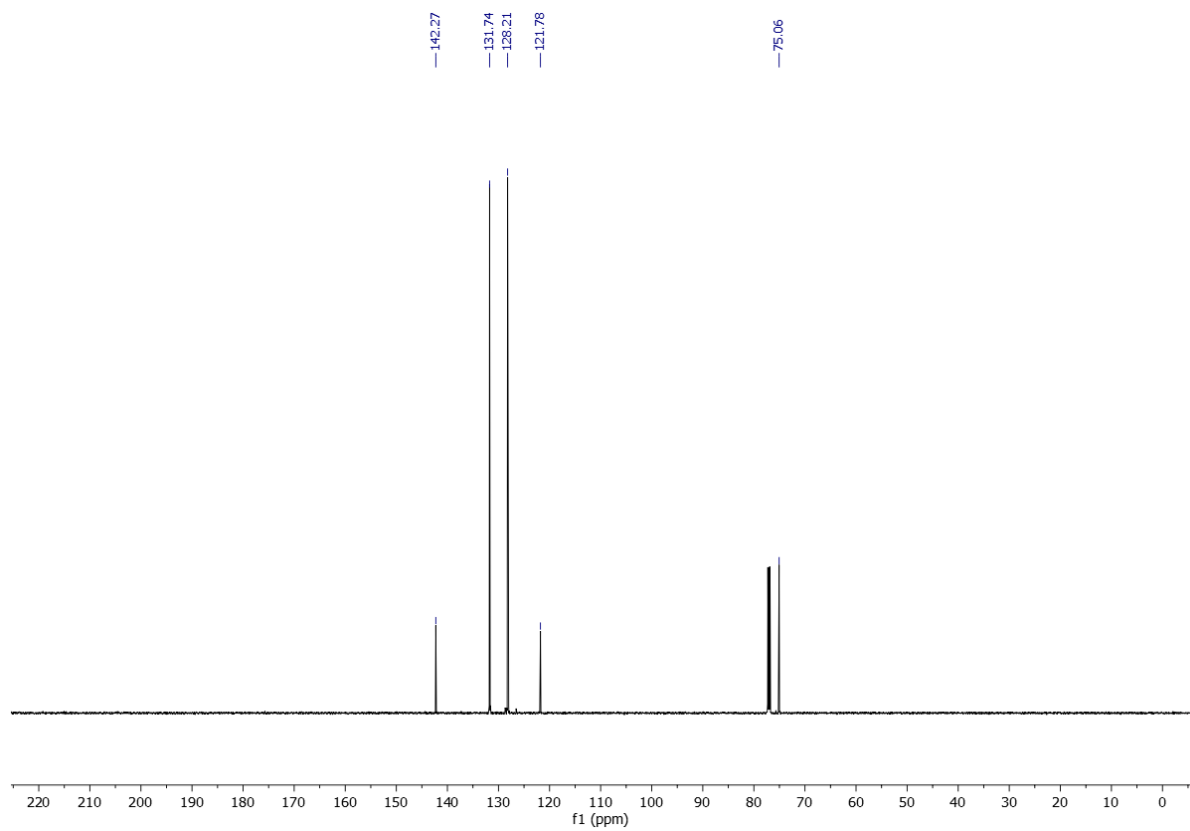
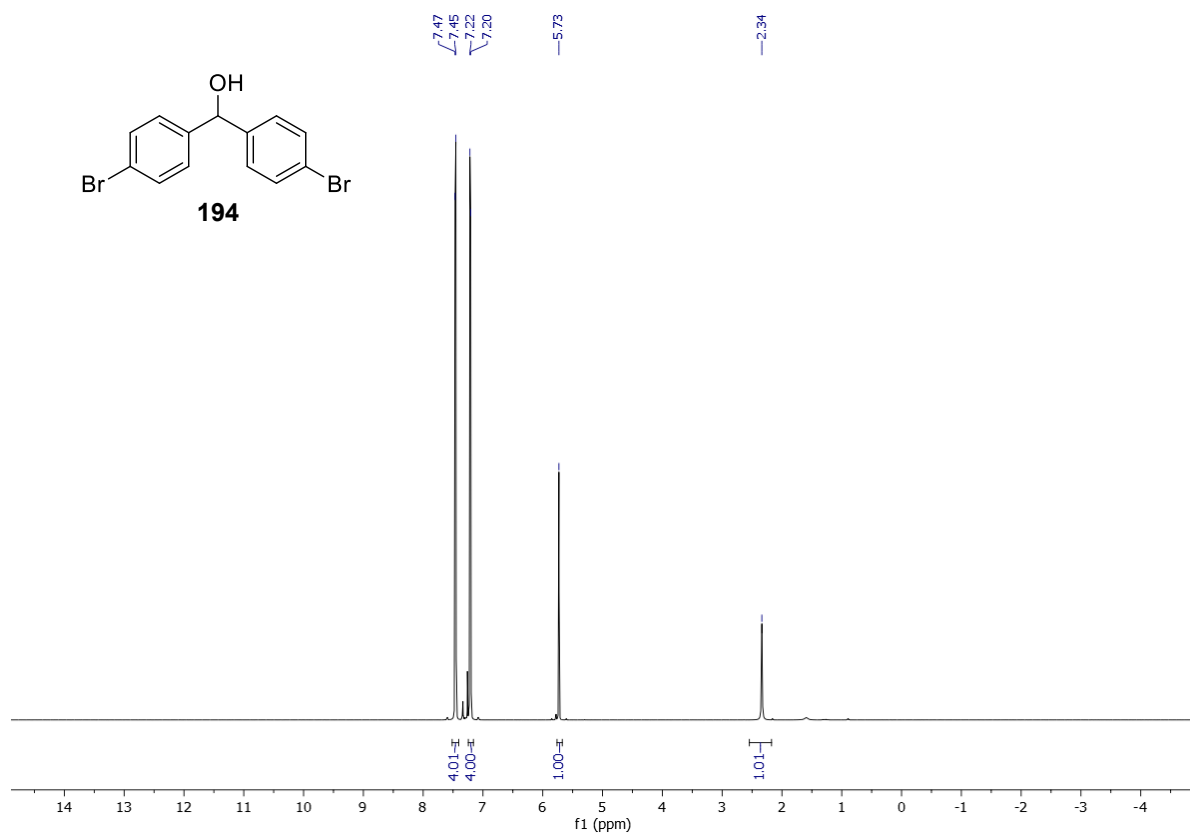
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)benzyl) Isophthalat (**175**) in CDCl₃.



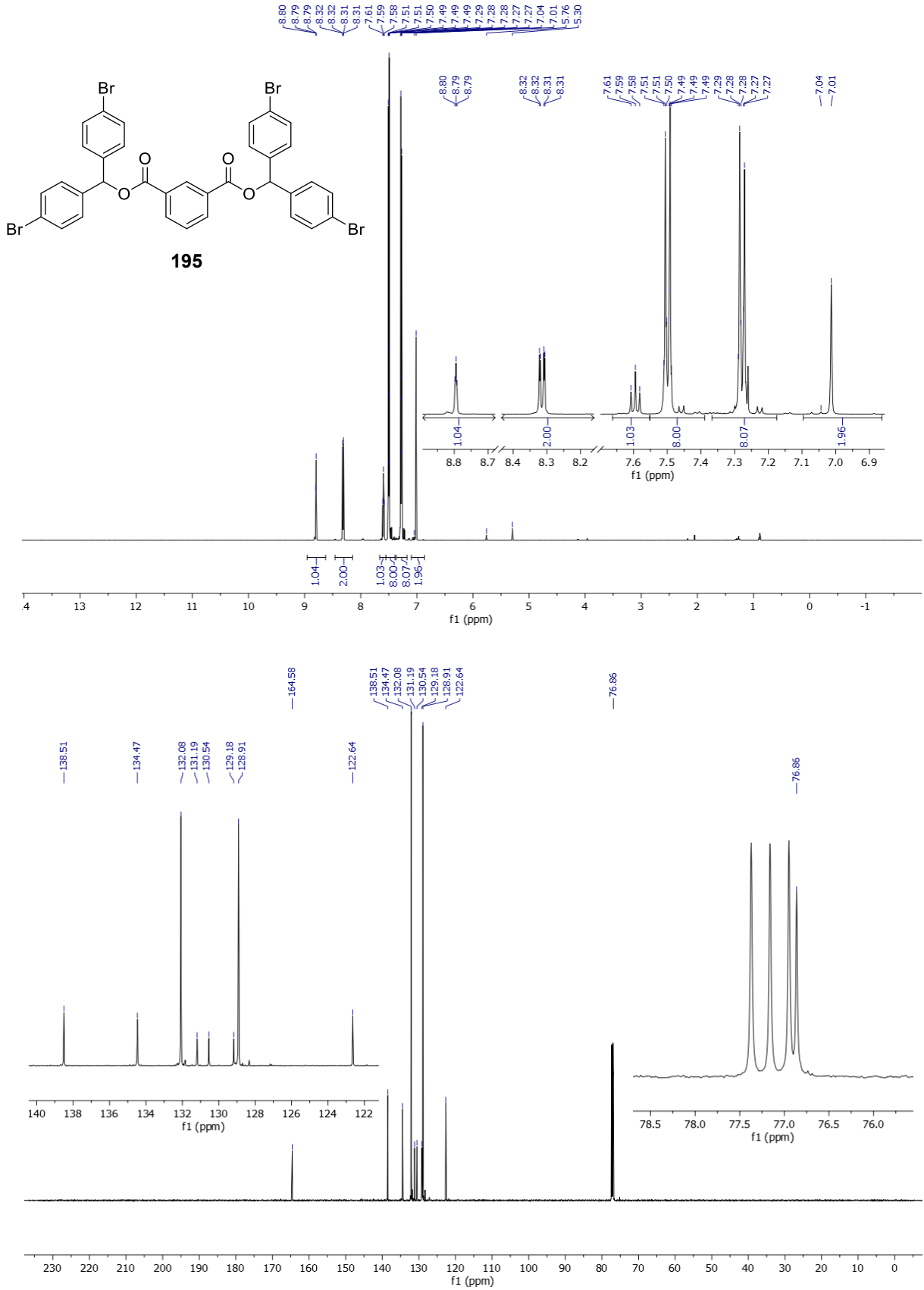
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (6-Bromnaphth-2-yl)methanol (**197**) in CDCl₃.



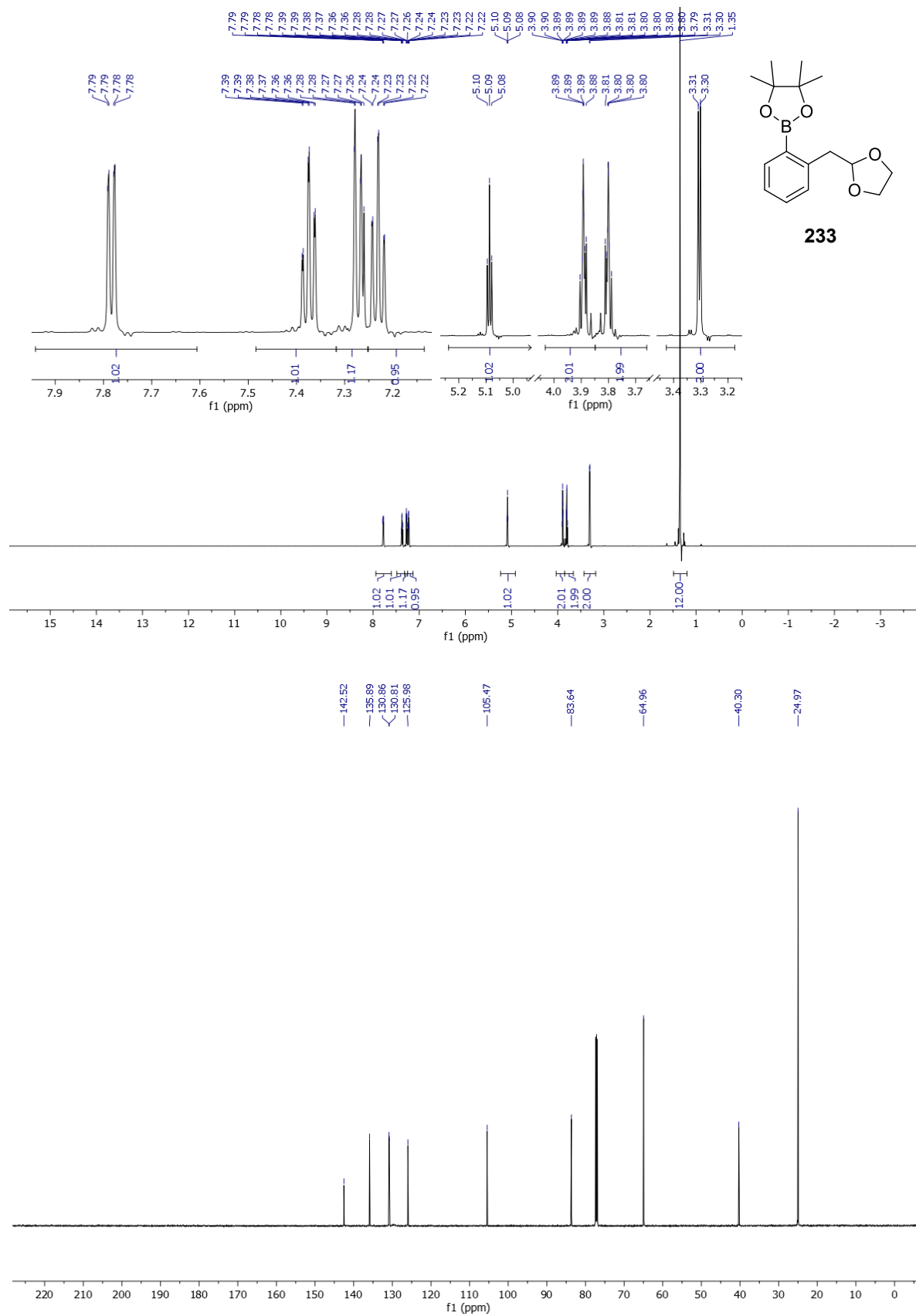
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Bis((6-bromnaphth-2-yl)methyl) Isophthalat (**198**) in CDCl₃.



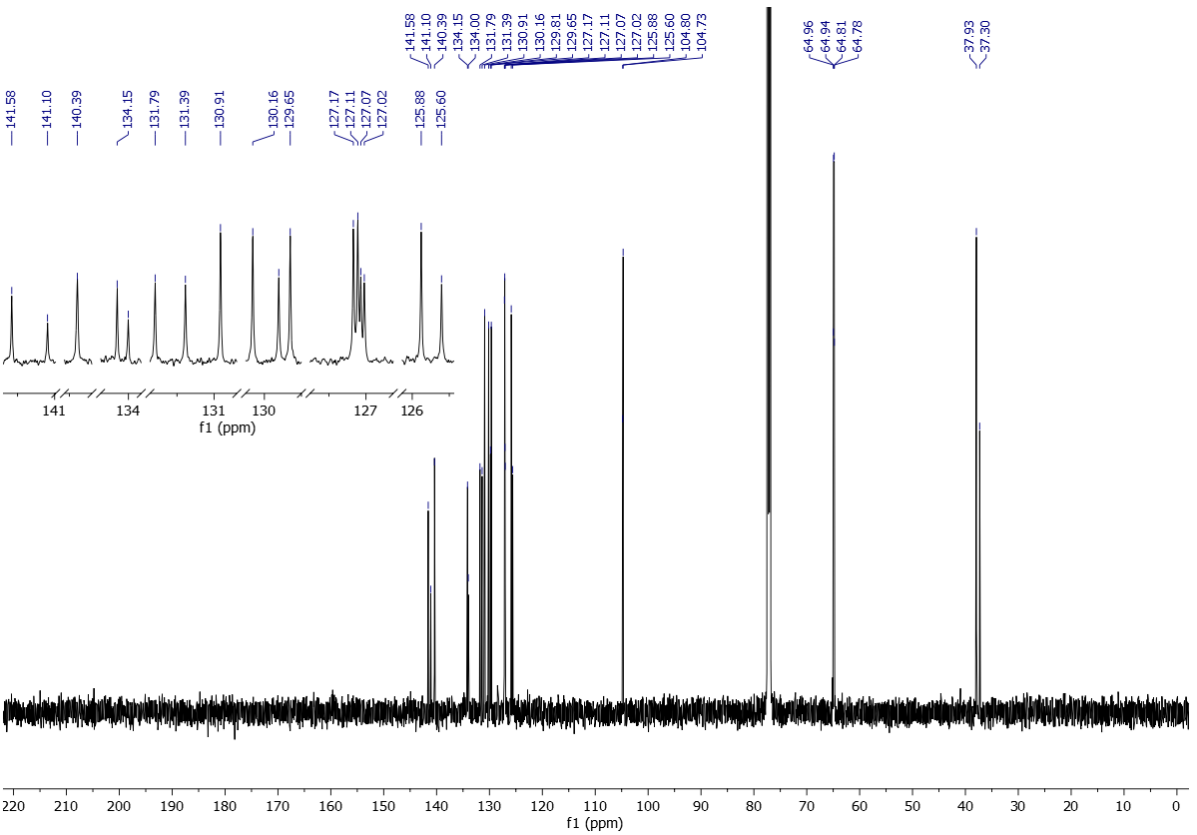
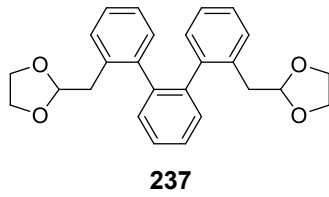
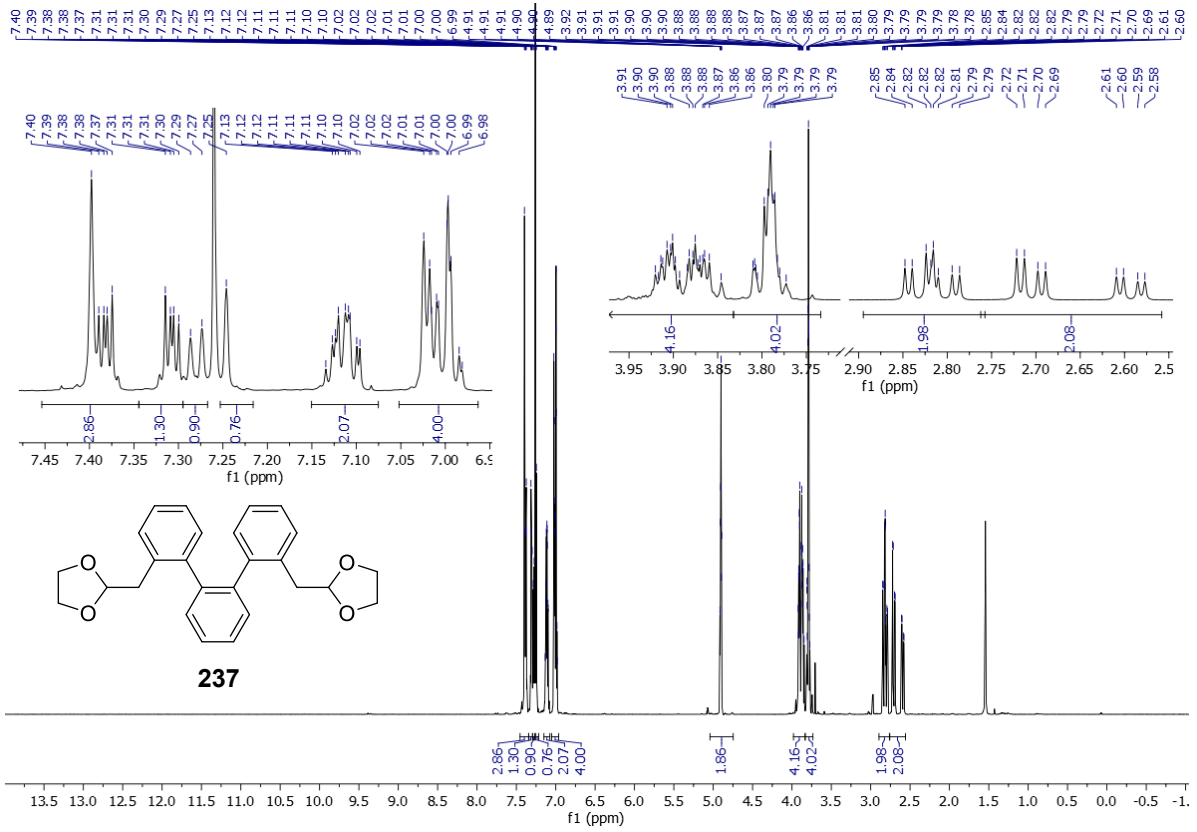
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Bis(4-bromphenyl)methanol (**194**) in CDCl₃.



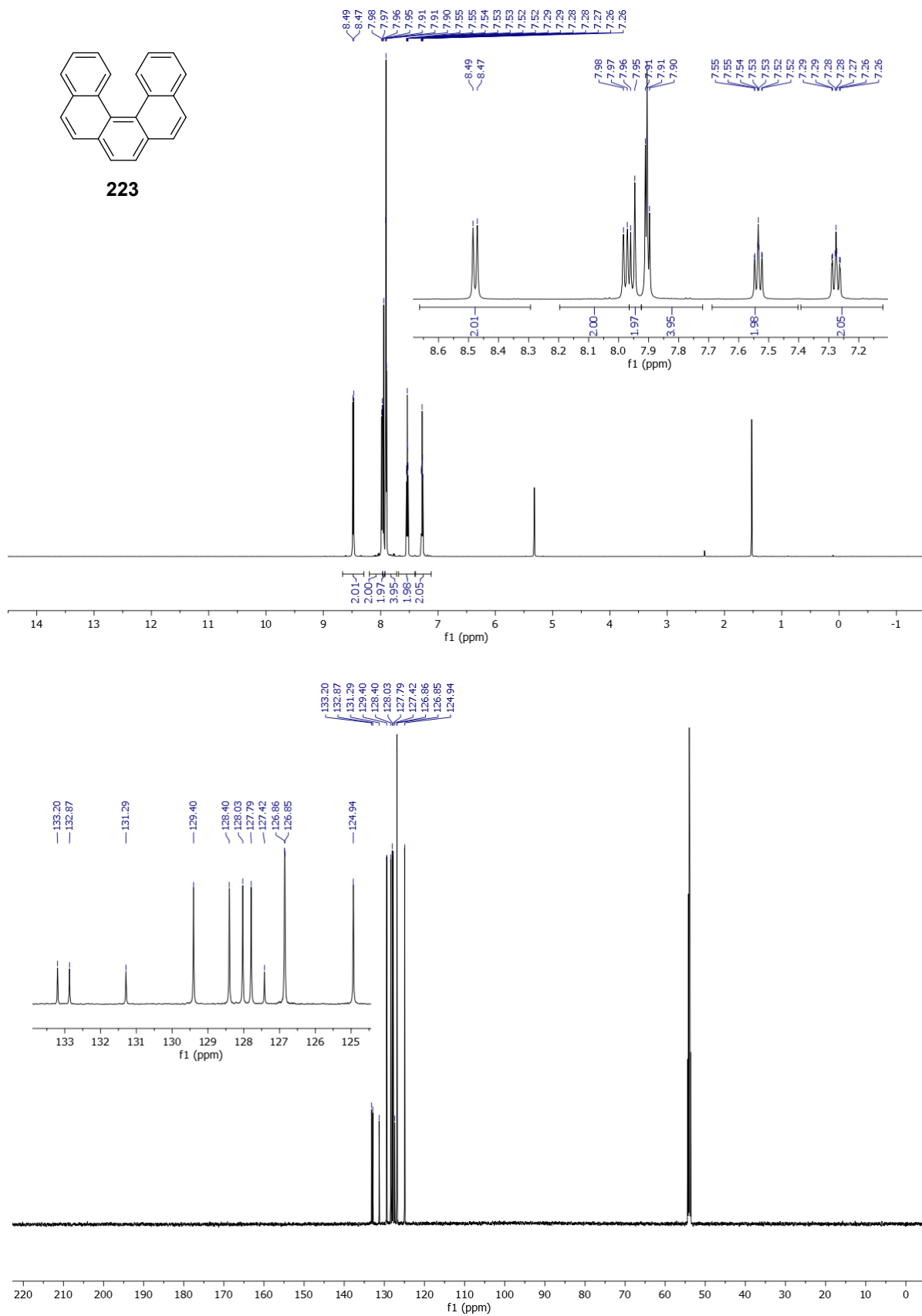
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Bis(bis(4-bromphenyl)methyl) Isophthalat (**195**) in CDCl₃.



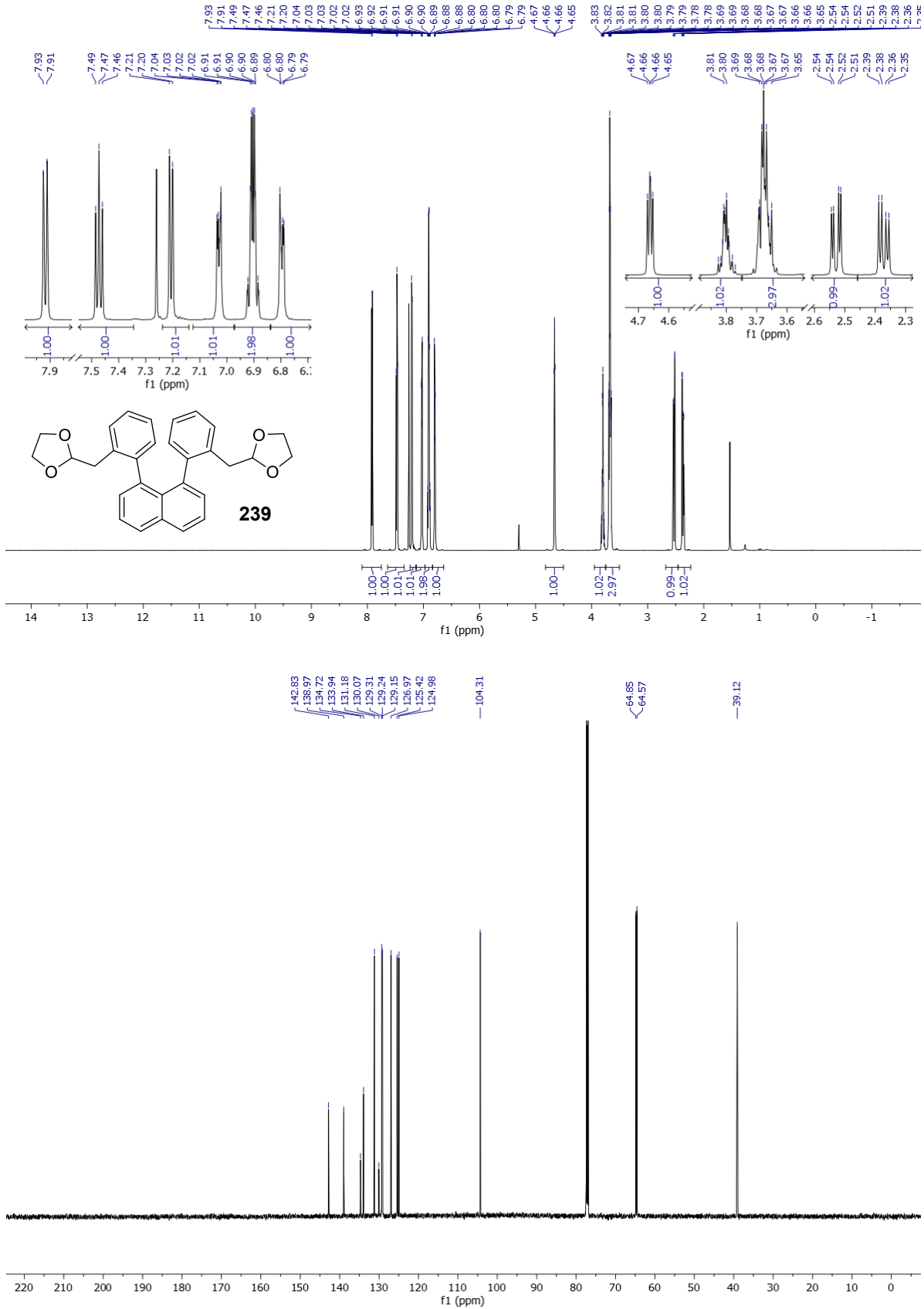
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 2-(2-((1,3-Dioxolan-2-yl)methyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**233**) in CDCl₃.



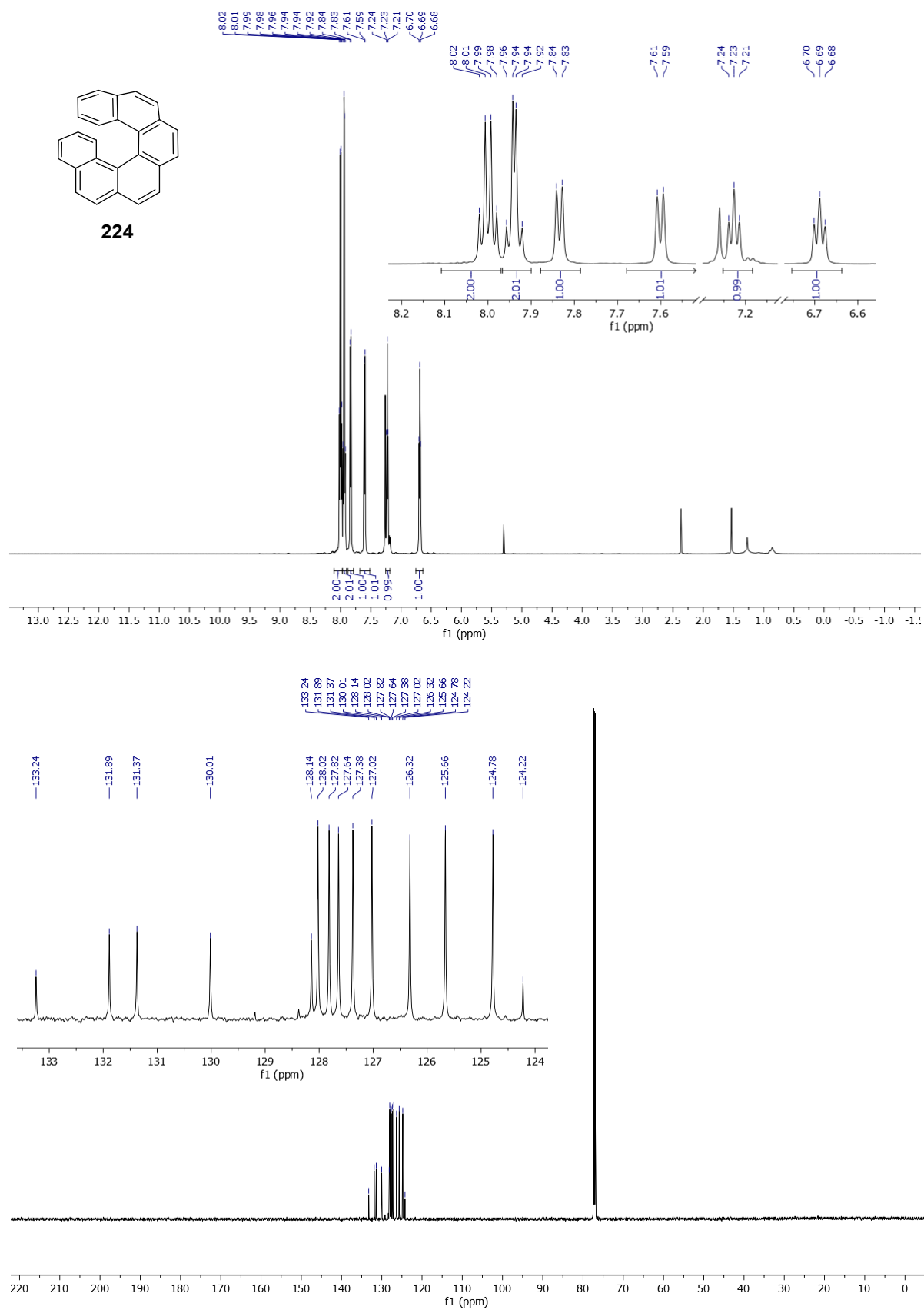
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 2,2'-Bis((1,3-dioxolan-2-yl)methyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**237**) in CDCl₃.



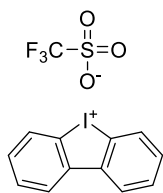
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von [5]-Helicen (**223**) in CD₂Cl₂.



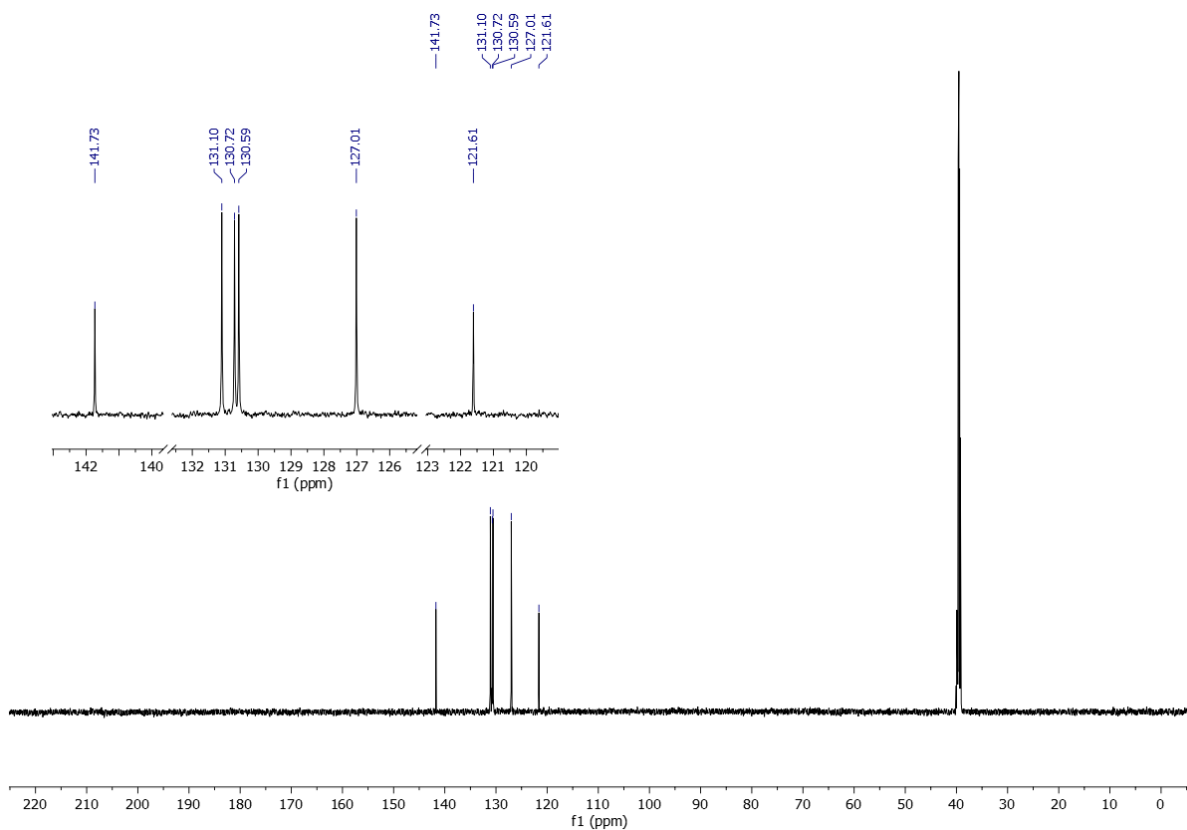
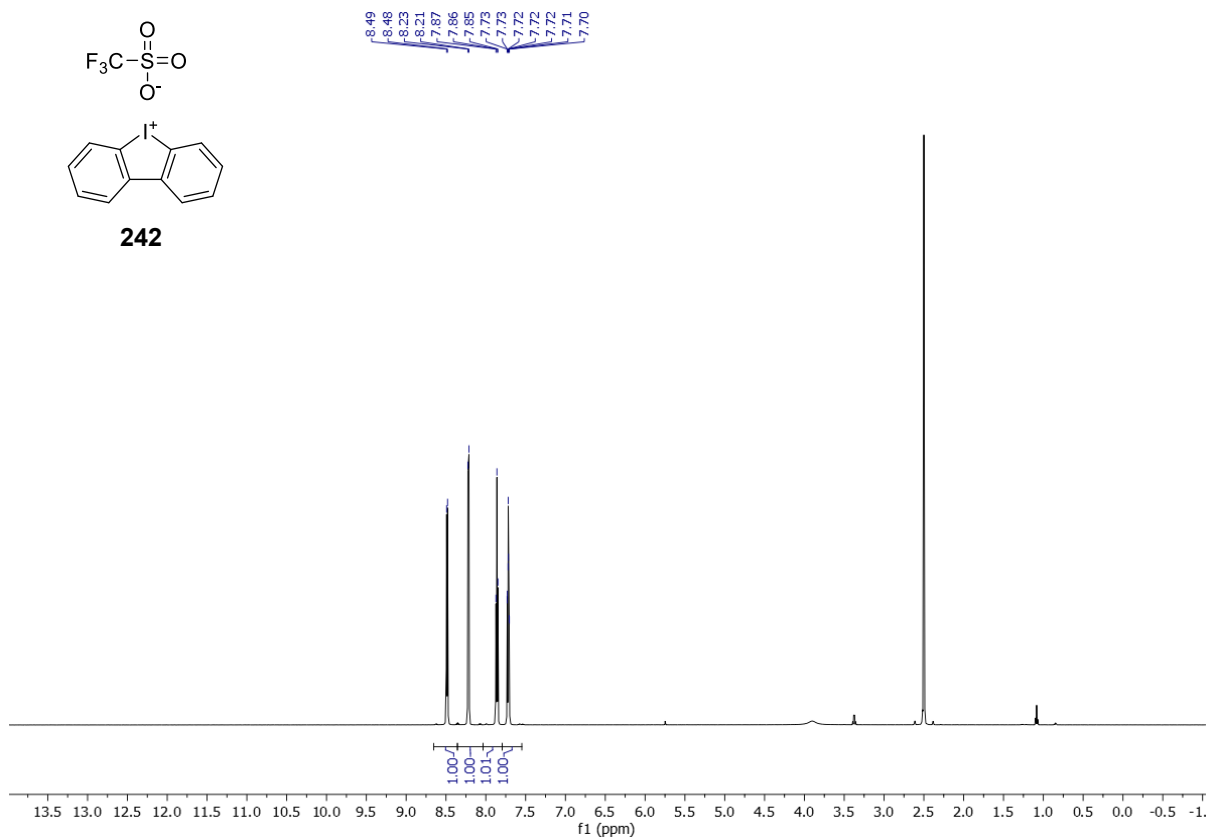
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 1,8-Bis(2-((1,3-dioxolan-2-yl)methyl)phenyl)naphthalin (**239**) in CDCl₃.

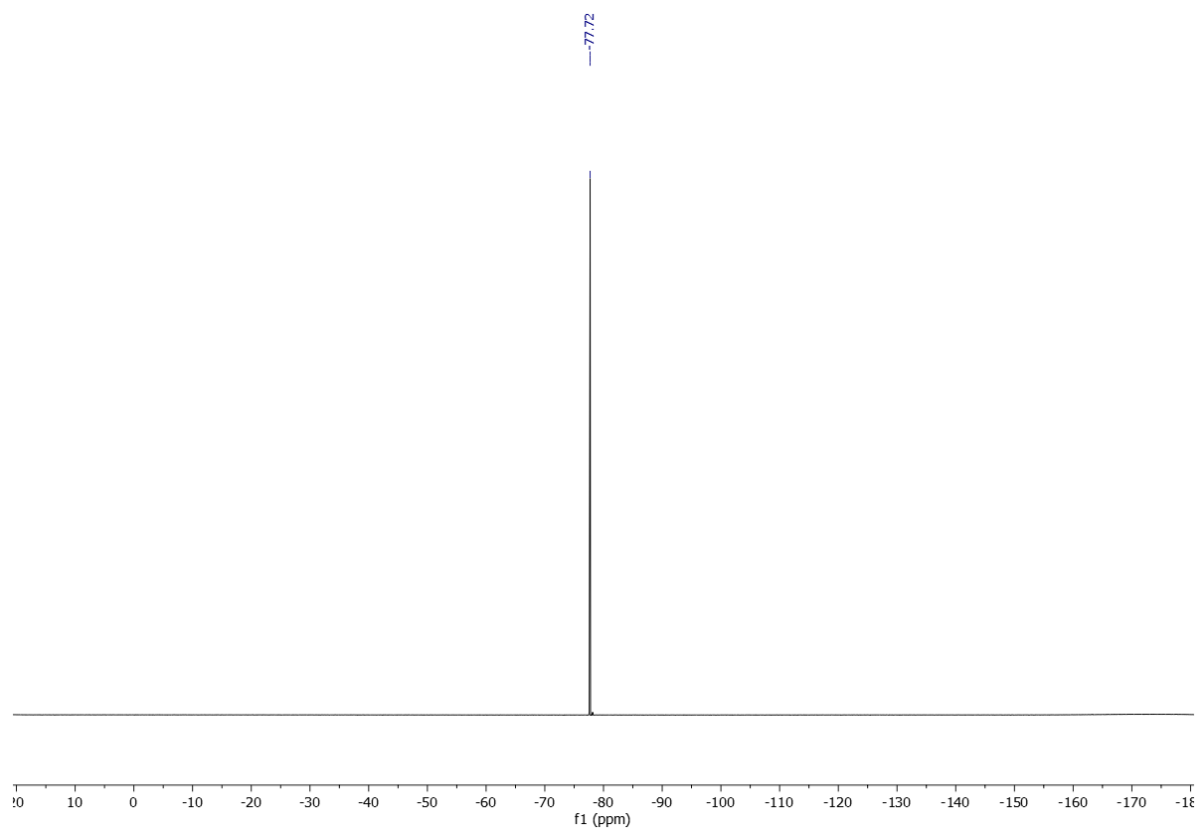


¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von [6]-Helicen (**224**) in CDCl₃.

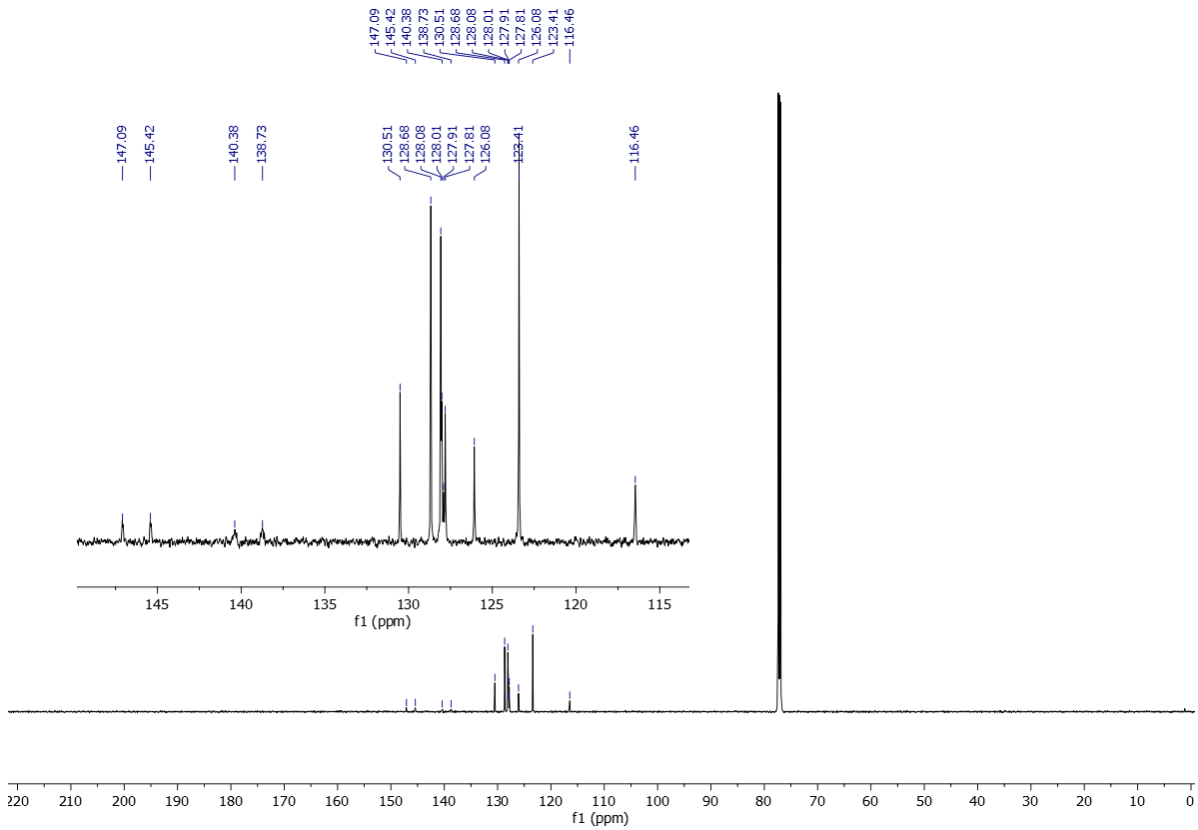
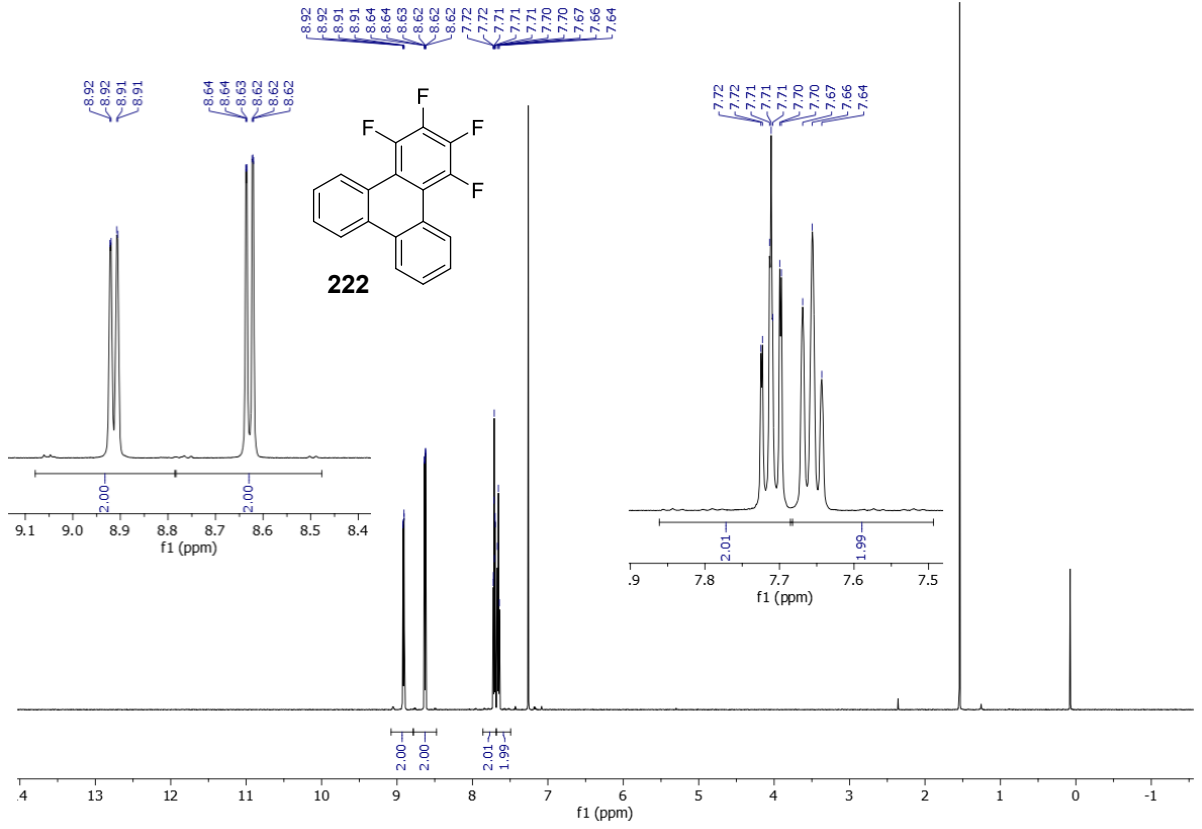


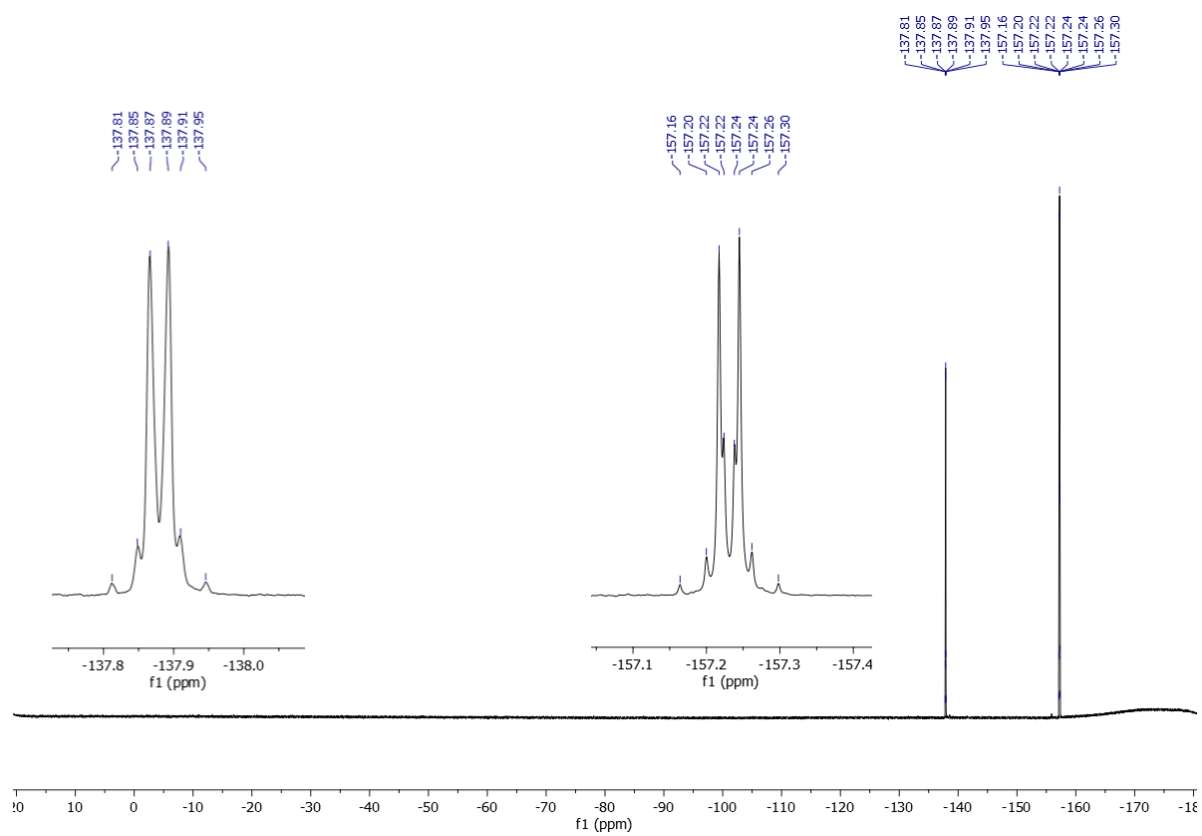
242



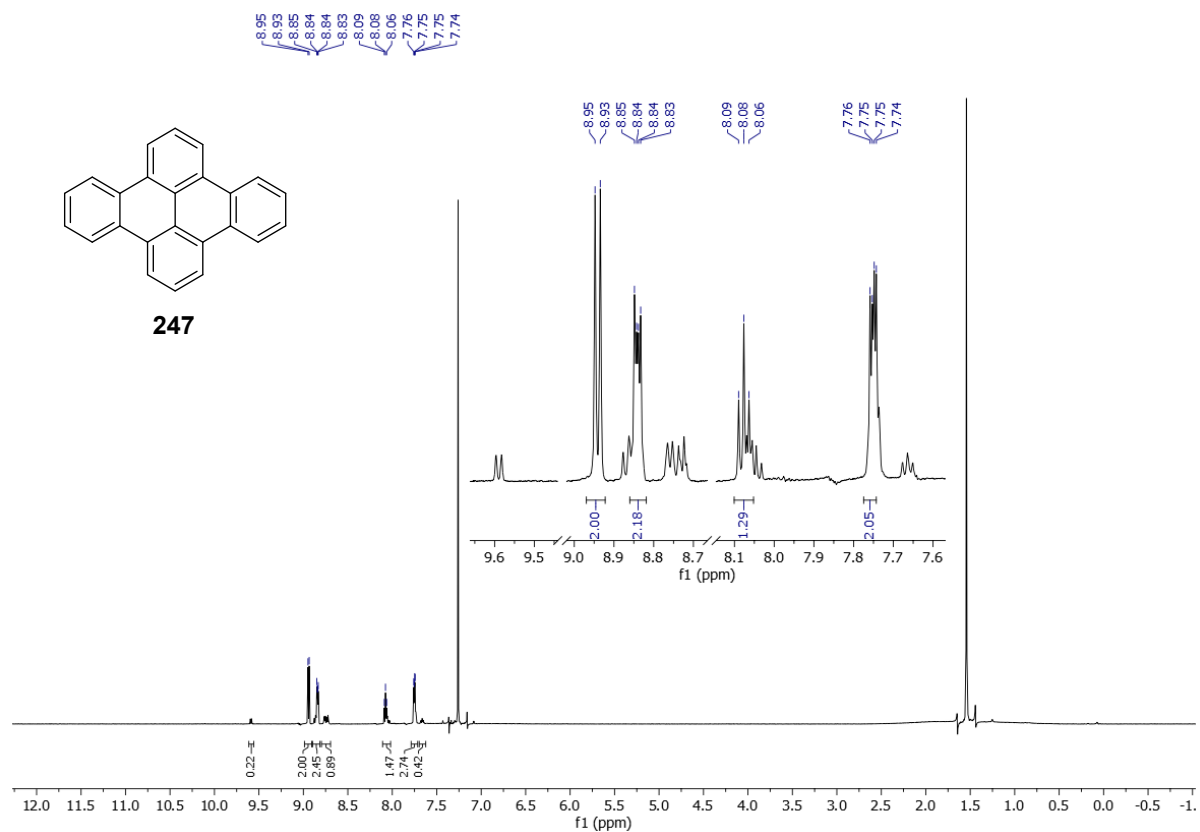


^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren von Diphenyliodonium-trifluoromethanesulfonat (**242**) in DMSO- d_6 .



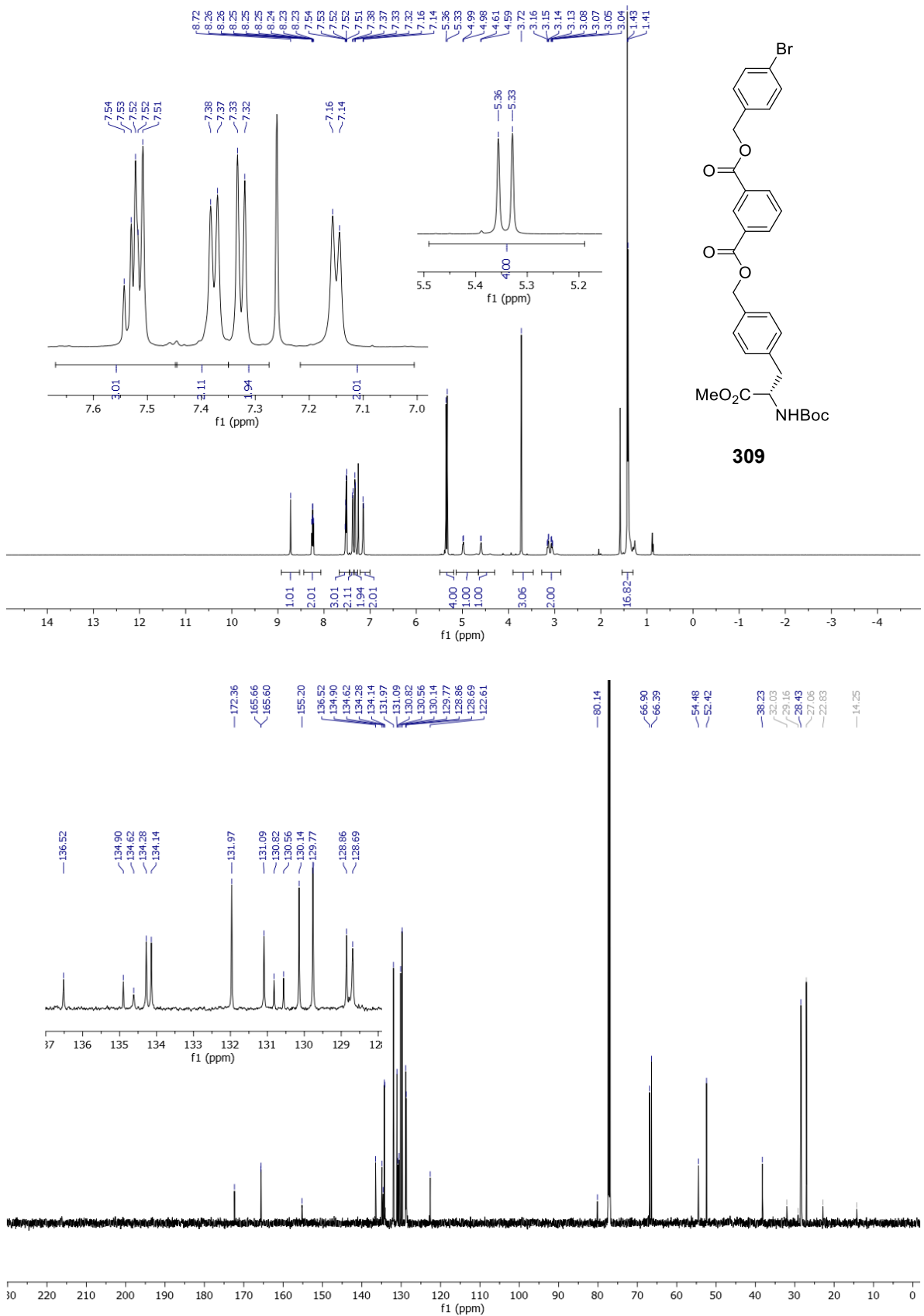


^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren von 1,2,3,4-Tetrafluortriphenylen (**222**) in CDCl_3 .

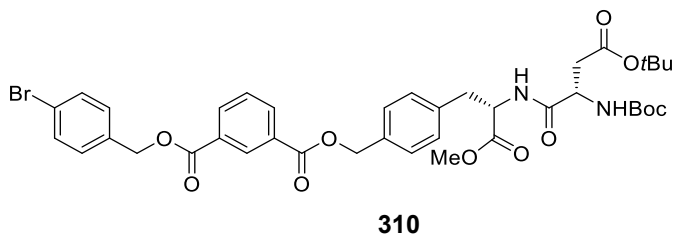
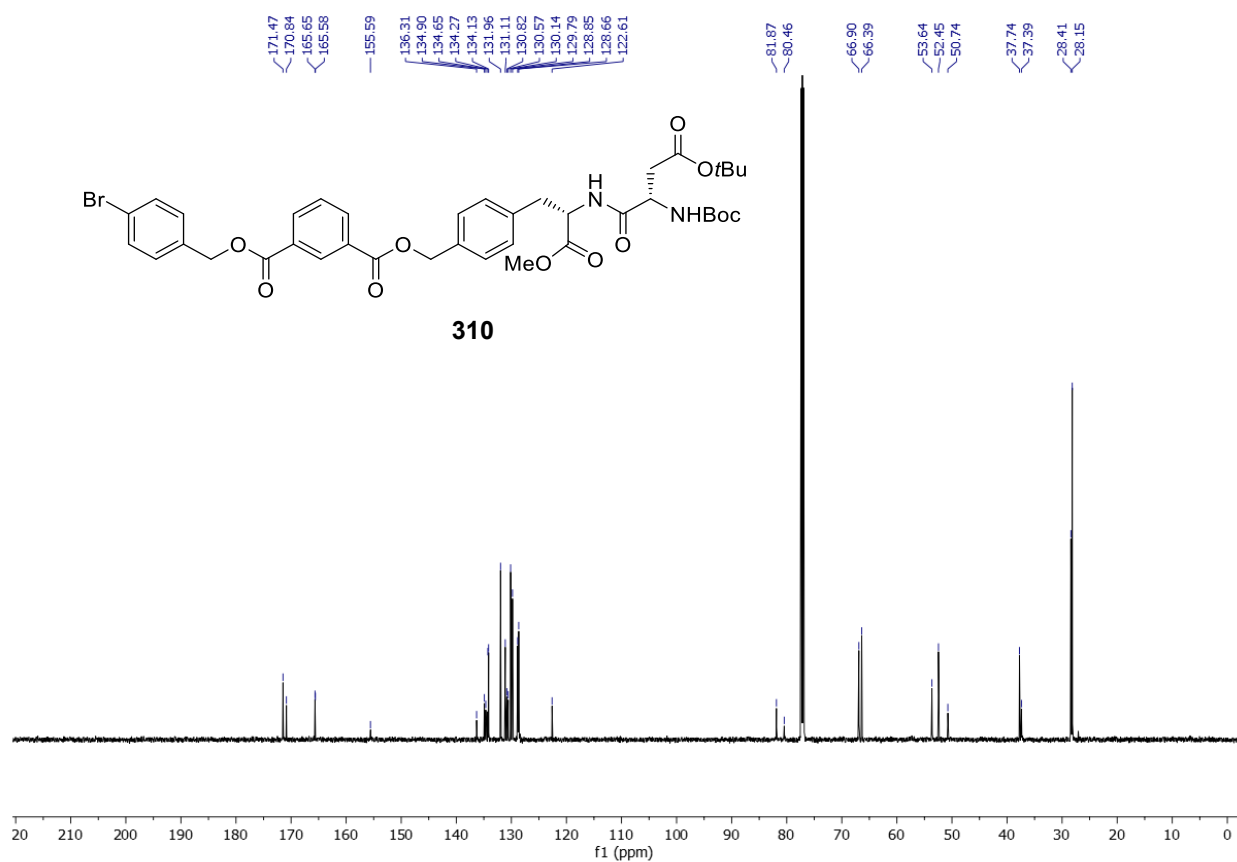
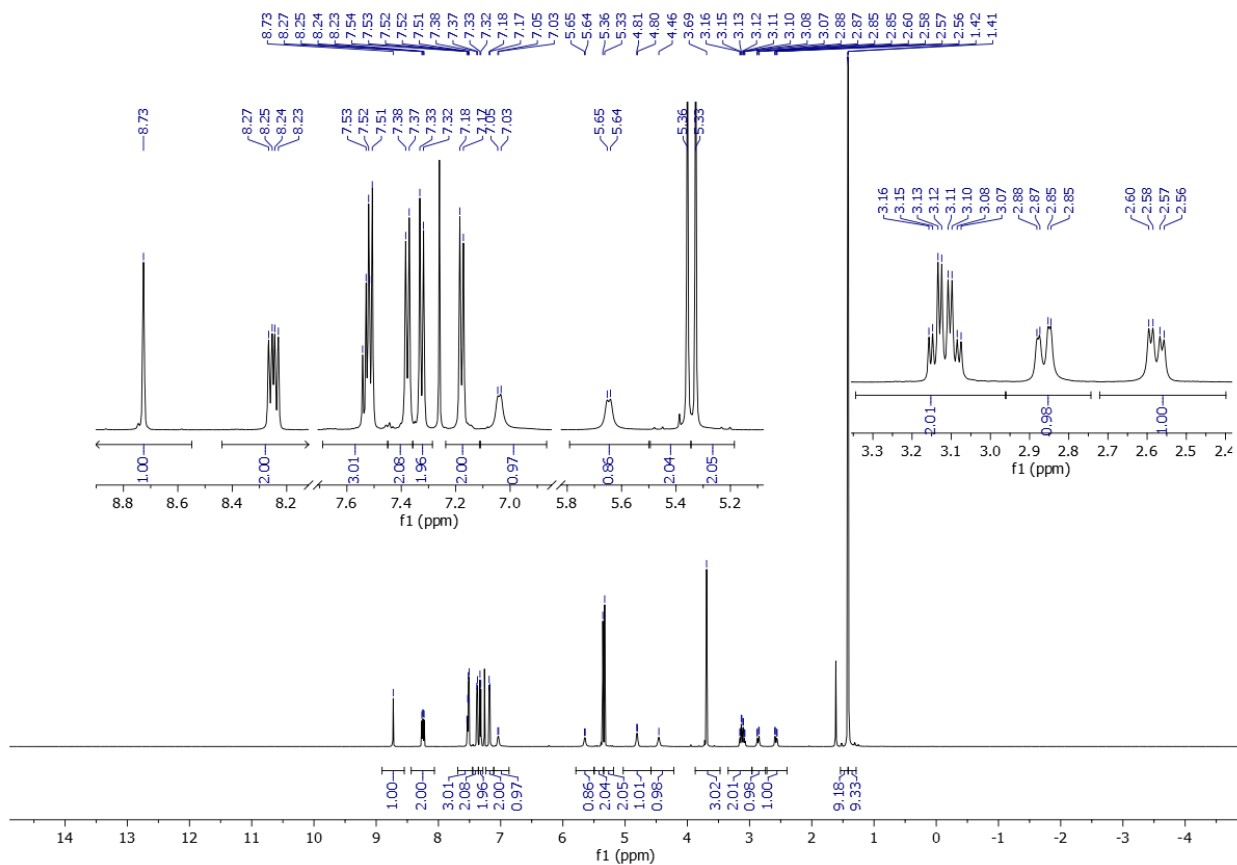


^1H -Spektrum von verunreinigtem Dibenzo[e,h]pyren (**246**) in CDCl_3 .
 Im Ausschnitt wurden nur die Produkt-Signale integriert. Im Spektrum wurden alle Aryl-Signale integriert. Die Summe der Aryl-Signal Integrale beträgt 10.2, zu erwarten wären 7.0 für das Produkt. Die Reinheit beträgt damit etwa 69 %.

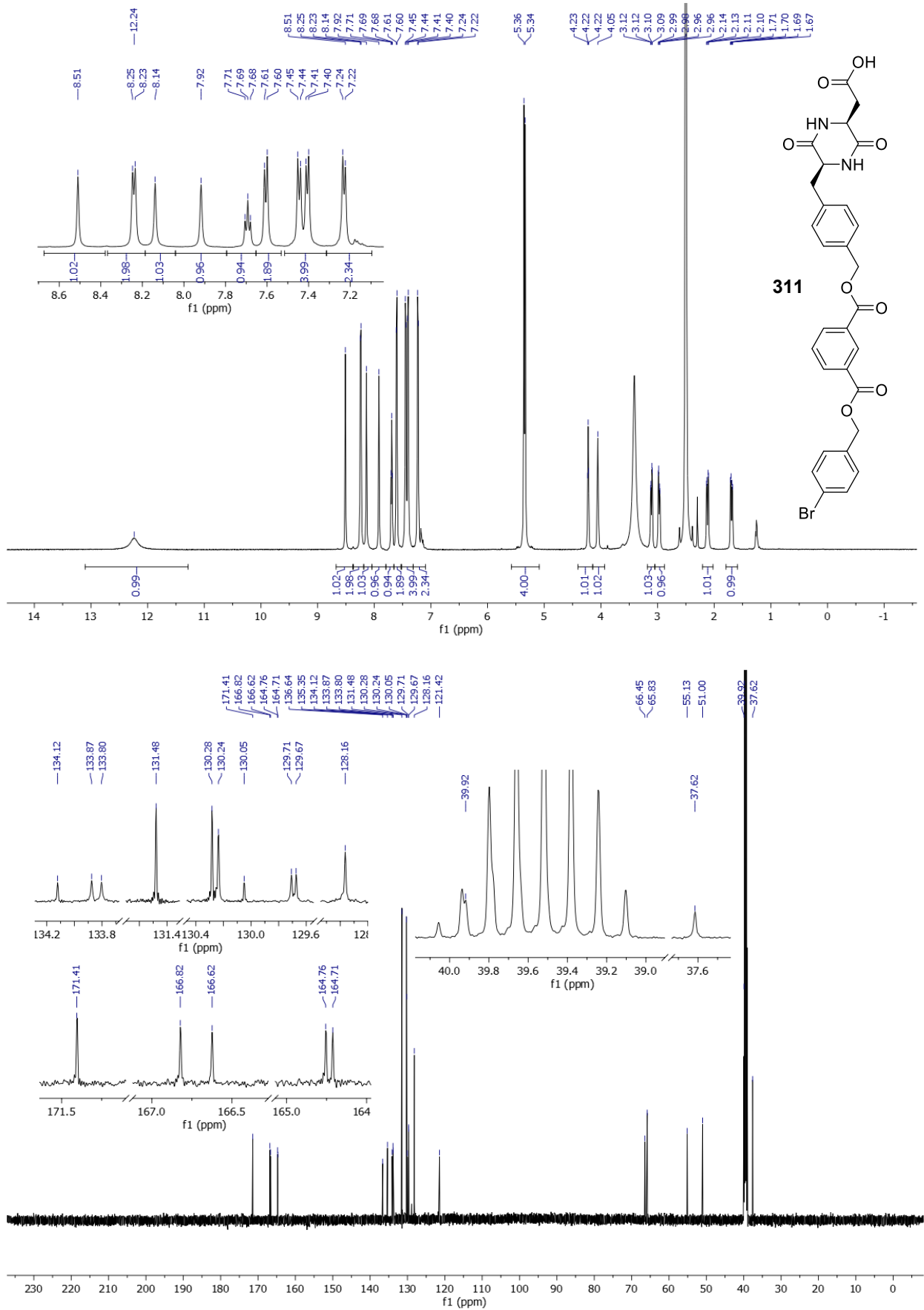
5.5.4 NMR-Spektren zu Kapitel 3.5



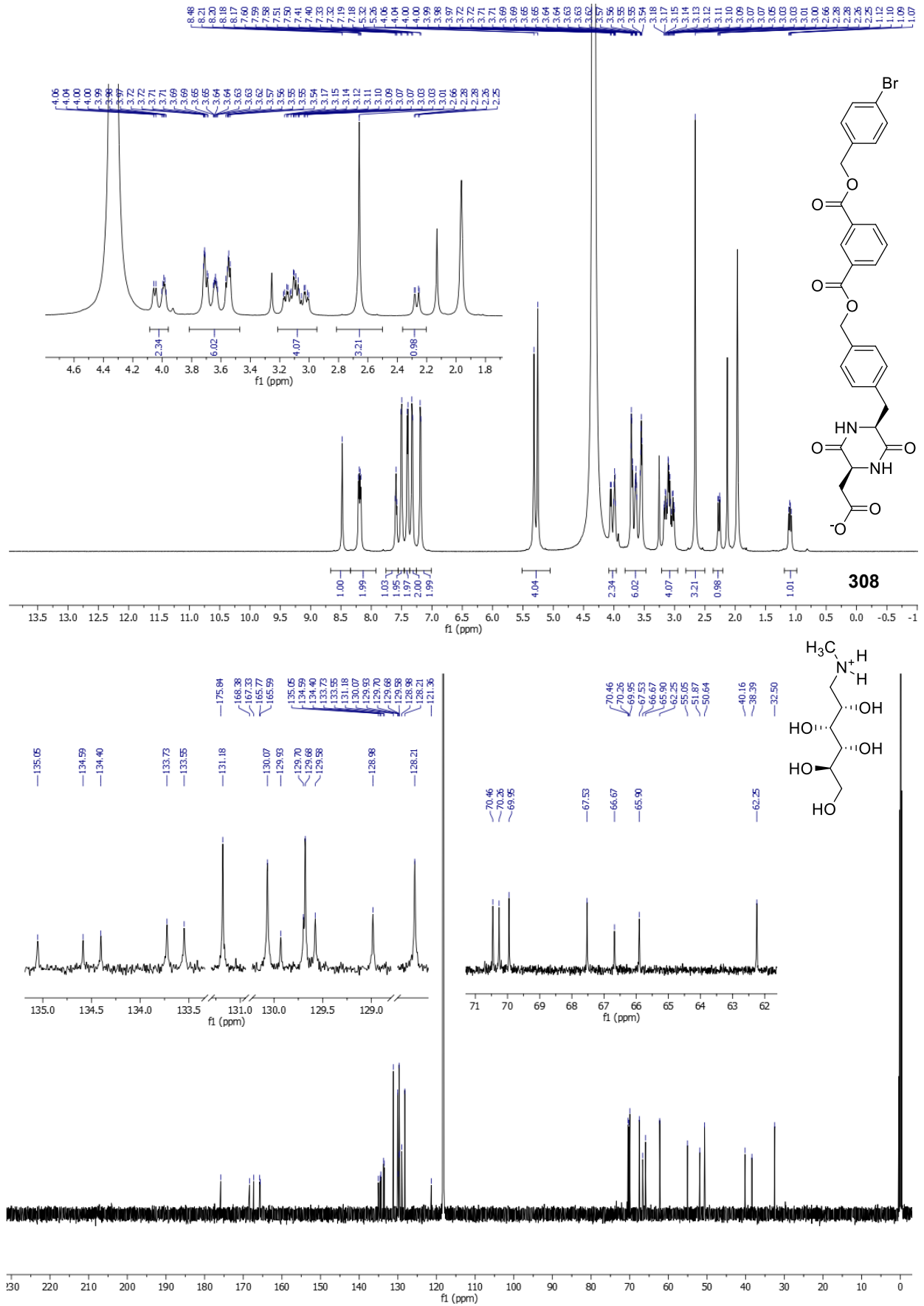
¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc-Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-OMe (**309**) in CDCl₃. Das Produkt enthielt ca. 1.3 Äq. Cyclohexan, die sich im Vakuum (mit oder ohne Hitze) entfernen ließen.



¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Boc-Asp(OtBu)-Ala(3-(4-Br-(4'-) DBI))-OMe (**310**) in CDCl₃.



¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von cyclo-(Ala(3-(4-Br-(4'-DBI))-Asp)) (311) in CDCl₃.



¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von *cyclo*-(Ala(3-(4-Br-(4'-DBI))-Asp) Meglumine-Salz (**308**) in CD₃CN + D₂O (1:2).

6 Literaturverzeichnis

- [1] E. Wiedemann, *Ann. Phys.* **1888**, *270*, 446–463.
- [2] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [3] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471–1507.
- [4] URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thermaltake_TT-1225_and_TT-8025T_20060720.jpg [Stand: 18.04.24], Public Domain nach CC0 1.0 DEED Lizenz (<https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/deed.en>). Das Bild wurde zugeschnitten.
- [5] G. B. Schuster, S. P. Schmidt in *Advances in Physical Organic Chemistry* (Eds.: V. Gold, D. Bethell), Academic Press, **1982**, pp. 187–238.
- [6] T. Wilson, J. W. Hastings, *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* **1998**, *14*, 197–230.
- [7] Y. Xie, Z. Li, *Chem* **2018**, *4*, 943–971.
- [8] J. I. Zink, G. E. Hardy, J. E. Sutton, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 248–249.
- [9] M. P. Brenner, S. Hilgenfeldt, D. Lohse, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 425–484.
- [10] G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6500–6537.
- [11] M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson, *J. Phys. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 934–935.
- [12] G. G. Giachino, D. R. Kearns, *J. Phys. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2964–2974.
- [13] J. R. Lakowicz (Ed.) *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, NY, **2006**.
- [14] J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718–11940.
- [15] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361–5388.
- [16] J. Luo, Z. Xie, J. W. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, *0*, 1740–1741.
- [17] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429–5479.
- [18] B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410–14415.
- [19] P. Gopikrishna, P. K. Iyer, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26556–26568.
- [20] Q. Wu, T. Zhang, Q. Peng, D. Wang, Z. Shuai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5545–5552.
- [21] P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman, *Materials* **2010**, *3*, 2834–2883.
- [22] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2670–2673.
- [23] D. van der Heggen, J. J. Joos, A. Feng, V. Fritz, T. Delgado, N. Gartmann, B. Walfort, D. Rytz, H. Hagemann, D. Poelman, B. Viana, P. F. Smet, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2208809.
- [24] URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:C3_lume_on_a_Rolex_Submariner_date_style_Watchdives_WD680Q_homage_watch.jpg [Stand: 18.04.24], Public Domain nach CC0 1.0

DEED Lizenz (<https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/deed.en>). Das Bild wurde verkleinert.

- [25] M.-C. Tang, M.-Y. Chan, V. W.-W. Yam, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 7249–7279.
- [26] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2005630.
- [27] Q. Zhao, F. Li, C. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3007–3030.
- [28] K. Y. Zhang, Q. Yu, H. Wei, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1770–1839.
- [29] P. S. Chelushkin, S. P. Tunik in *Springer eBook Collection, Vol. 119* (Eds.: K. Yamanouchi, S. Tunik, V. Makarov), Springer, Cham, **2019**, pp. 109–128.
- [30] J. Zhou, J. Li, K. Y. Zhang, S. Liu, Q. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *453*, 214334.
- [31] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J. J. Chruma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128–6185.
- [32] V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589–7728.
- [33] Y. You, S. Y. Park, *Dalton Trans.* **2009**, 1267–1282.
- [34] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6.
- [35] H. Kurokawa, H. Ito, M. Inoue, K. Tabata, Y. Sato, K. Yamagata, S. Kizaka-Kondoh, T. Kadonosono, S. Yano, M. Inoue, T. Kamachi, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10657.
- [36] M. Schulze, A. Steffen, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1570–1573.
- [37] E. Clar, M. Zander, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 749–762.
- [38] J. W. Rabalais, H. J. Maria, S. P. McGlynn, *J. Phys. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2259–2273.
- [39] N. Gan, H. Shi, Z. An, W. Huang, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802657.
- [40] H. Gao, X. Ma, *Aggregate* **2021**, *2*, e38.
- [41] H. Chen, X. Yao, X. Ma, H. Tian, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 1397–1401.
- [42] F. Gu, X. Ma, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104131.
- [43] C.-R. Wang, Y.-Y. Gong, W.-Z. Yuan, Y.-M. Zhang, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1184–1192.
- [44] X.-K. Ma, Y. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 3403–3414.
- [45] L. Gu, X. Wang, M. Singh, H. Shi, H. Ma, Z. An, W. Huang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 6191–6200.
- [46] W. Jia, Q. Wang, H. Shi, Z. An, W. Huang, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4437–4448.
- [47] X. Wei, J. Yang, L. Hu, Y. Cao, J. Lai, F. Cao, J. Gu, X. Cao, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 4425–4443.
- [48] J. Li, Y. Wu, X. Gong, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3705–3729.
- [49] S. Mukherjee, P. Thilagar, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10988–11003.
- [50] S. Guo, W. Dai, X. Chen, Y. Lei, J. Shi, B. Tong, Z. Cai, Y. Dong, *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 379–397.
- [51] G. Qu, Y. Zhang, X. Ma, *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 1809–1814.
- [52] J. Xu, A. Takai, Y. Kobayashi, M. Takeuchi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8447–8449.
- [53] O. Bolton, K. Lee, H.-J. Kim, K. Y. Lin, J. Kim, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 205–210.
- [54] M. Baba, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9514–9519.

- [55] K. N. Solov'ev, E. A. Borisevich, *Phys.-Usp.* **2005**, *48*, 231–253.
- [56] M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834–2838.
- [57] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 8–16.
- [58] A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Phys. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2129–2135.
- [59] Y. Tani, K. Miyata, E. Ou, Y. Oshima, M. Komura, M. Terasaki, S. Kimura, T. Ehara, K. Kubo, K. Onda, T. Ogawa, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 10784–10793.
- [60] S. Kuno, H. Akeno, H. Ohtani, H. Yuasa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15989–15995.
- [61] S. Kuno, T. Kanamori, Z. Yijing, H. Ohtani, H. Yuasa, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 102–106.
- [62] Y. Shoji, Y. Ikabata, Q. Wang, D. Nemoto, A. Sakamoto, N. Tanaka, J. Seino, H. Nakai, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2728–2733.
- [63] S. Hirata, K. Totani, J. Zhang, T. Yamashita, H. Kaji, S. R. Marder, T. Watanabe, C. Adachi, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3386–3397.
- [64] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700116.
- [65] S. Hirata, M. Vacha, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3683–3689.
- [66] J. L. Kropp, W. R. Dawson, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4499–4506.
- [67] S. Hirata, I. Bhattacharjee, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 885–894.
- [68] M. Wu, X. Wang, Y. Pan, J. Li, X. Li, Y. Sun, Y. Zou, H. Zhang, K. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 26986–26998.
- [69] X. Zheng, Y. Huang, W. Lv, J. Fan, Q. Ling, Z. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207104.
- [70] Y. Cheng, W. Fan, L. Wang, Y. Liu, S. Yang, Y. Shi, S. Liu, L. Zheng, Q. Cao, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 8806–8814.
- [71] D. Wang, Z. Lu, X. Qin, Z. Zhang, Y. Shi, J. W. Y. Lam, Z. Wang, B. Z. Tang, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 2200629.
- [72] Z. Li, S. Cao, Y. Zheng, L. Song, H. Zhang, Y. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2306956.
- [73] C. S. Bilén, N. Harrison, D. J. Morantz, *Nature* **1978**, *271*, 235–237.
- [74] Z. An, C. Zheng, Y. Tao, R. Chen, H. Shi, T. Chen, Z. Wang, H. Li, R. Deng, X. Liu, W. Huang, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 685–690.
- [75] H. Shi, L. Song, H. Ma, C. Sun, K. Huang, A. Lv, W. Ye, H. Wang, S. Cai, W. Yao, Y. Zhang, R. Zheng, Z. An, W. Huang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 595–600.
- [76] Z. He, H. Gao, S. Zhang, S. Zheng, Y. Wang, Z. Zhao, D. Ding, B. Yang, Y. Zhang, W. Z. Yuan, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1807222.
- [77] X. Liang, T.-T. Liu, Z.-P. Yan, Y. Zhou, J. Su, X.-F. Luo, Z.-G. Wu, Y. Wang, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17220–17225.
- [78] T. Ishi-I, H. Tanaka, I. S. Park, T. Yasuda, S.-I. Kato, M. Ito, H. Hiyoshi, T. Matsumoto, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4051–4054.
- [79] T. Zhang, X. Wang, Z. An, Z. Fang, Y. Zhang, W. Z. Yuan, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2389–2396.

- [80] N. Gan, X. Wang, H. Ma, A. Lv, H. Wang, Q. Wang, M. Gu, S. Cai, Y. Zhang, L. Fu, M. Zhang, C. Dong, W. Yao, H. Shi, Z. An, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14140–14145.
- [81] J. Yuan, S. Wang, Y. Ji, R. Chen, Q. Zhu, Y. Wang, C. Zheng, Y. Tao, Q. Fan, W. Huang, *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 1259–1264.
- [82] J.-X. Wang, Y.-G. Fang, C.-X. Li, L.-Y. Niu, W.-H. Fang, G. Cui, Q.-Z. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10032–10036.
- [83] C. Chen, Z. Chi, K. C. Chong, A. S. Batsanov, Z. Yang, Z. Mao, Z. Yang, B. Liu, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 175–180.
- [84] B. Chen, W. Huang, X. Nie, F. Liao, H. Miao, X. Zhang, G. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16970–16973.
- [85] R. D. Burkhart, N. in Jhon, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7189–7196.
- [86] A. Cheng, Y. Jiang, H. Su, B. Zhang, J. Jiang, T. Wang, Y. Luo, G. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206366.
- [87] W. Qiao, M. Yao, J. Xu, H. Peng, J. Xia, X. Xie, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202315911.
- [88] Y. Zhou, W. Qin, C. Du, H. Gao, F. Zhu, G. Liang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12102–12106.
- [89] Z. Wu, K. Bergmann, Z. M. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202319089.
- [90] H. Zheng, P. Cao, Y. Wang, X. Lu, P. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9500–9506.
- [91] S. Tang, T. Yang, Z. Zhao, T. Zhu, Q. Zhang, W. Hou, W. Z. Yuan, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 12616–12655.
- [92] Z. Wu, J. C. Roldao, F. Rauch, A. Friedrich, M. Ferger, F. Würthner, J. Gierschner, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200599.
- [93] P. Cao, Y. Wang, H. Zheng, P. Wu, *Aggregate* **2024**, *5*, e468.
- [94] M.-O. M. Piepenbrock, G. O. Lloyd, N. Clarke, J. W. Steed, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1960–2004.
- [95] L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201–1218.
- [96] Q. Chai, Y. Jiao, X. Yu, *Gels* **2017**, *3*, 6.
- [97] A. S. Hoffman, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 18–23.
- [98] N. A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2000**, *50*, 27–46.
- [99] J. A. Rowley, G. Madlambayan, D. J. Mooney, *Biomaterials* **1999**, *20*, 45–53.
- [100] X. Du, J. Zhou, J. Shi, B. Xu, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 13165–13307.
- [101] H. Barnes, M. Barnes, A. D. Ansell, R. N. Gibson, T. H. Pearson (Eds.) *Oceanography and marine biology. An annual review*, [CRC Press], [Boca Raton], **1988**.
- [102] K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 106–126.
- [103] S. B. Ross-Murphy, *Polymer* **1992**, *33*, 2622–2627.

- [104] D. Liu, M. Nikoo, G. Boran, P. Zhou, J. M. Regenstein, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* **2015**, *6*, 527–557.
- [105] E. R. Draper, D. J. Adams, *Chem* **2017**, *3*, 390–410.
- [106] S. S. Babu, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1973–2129.
- [107] M. de Loos, B. L. Feringa, J. H. van Esch, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3615–3631.
- [108] K. J. Skilling, F. Citossi, T. D. Bradshaw, M. Ashford, B. Kellam, M. Marlow, *Soft Matter* **2014**, *10*, 237–256.
- [109] J. Raeburn, A. Zamith Cardoso, D. J. Adams, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5143–5156.
- [110] S. Debnath, S. Roy, Y. M. Abul-Hajja, P. W. J. M. Frederix, S. M. Ramalhete, A. R. Hirst, N. Javid, N. T. Hunt, S. M. Kelly, J. Angulo, Y. Z. Khimyak, R. V. Ulijn, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7881–7887.
- [111] X. Yang, G. Zhang, D. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 38–50.
- [112] J. Wang, K. Liu, R. Xing, X. Yan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5589–5604.
- [113] A. Lipowitz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1841**, *38*, 348–355.
- [114] D. K. Smith, *Soft Matter* **2023**, *20*, 10–70.
- [115] A. J. Kleinsmann, N. M. Weckenmann, B. J. Nachtsheim, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9753–9761.
- [116] Z. Sun, Z. Li, Y. He, R. Shen, L. Deng, M. Yang, Y. Liang, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13379–13386.
- [117] S. L. Higashi, M. Ikeda, *JACS Au* **2021**, *1*, 1639–1646.
- [118] F. A. Larik, L. L. Fillbrook, S. S. Nurttala, A. D. Martin, R. P. Kuchel, K. Al Taief, M. Bhadbhade, J. E. Beves, P. Thordarson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6764–6770.
- [119] K. Brenzinger, *Z. Physiol. Chem.* **1892**, *16*, 552–588.
- [120] R. A. Gortner, W. F. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 2199–2202.
- [121] F. M. Menger, K. S. Venkatasubban, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3413–3414.
- [122] H. Liu, Z. Lv, K. Ding, X. Liu, L. Yuan, H. Chen, X. Li, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 5550–5556.
- [123] M. Lei, Q. Wang, R. Gu, D.-H. Qu, *Responsive Materials* **2024**, *2*, e20230027.
- [124] S. Wei, Z. Li, W. Lu, H. Liu, J. Zhang, T. Chen, B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8608–8624.
- [125] X. Cao, A. Gao, J. Hou, T. Yi, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *434*, 213792.
- [126] Z. Khayat, *Supramol. Chem.* **2024**, *34*, 271–294.
- [127] S. Wan, W. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1784–1788.
- [128] K. Wan, Y. Zhai, S. Liu, J. Li, S. Li, B. Strehmel, Z. Chen, T. D. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202760.
- [129] H. Chen, X. Ma, S. Wu, H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14149–14152.
- [130] H. Wang, H. Wang, X. Yang, Q. Wang, Y. Yang, *Langmuir* **2015**, *31*, 486–491.
- [131] T. Zhang, X. Ma, H. Tian, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 482–487.

- [132] X. Jiang, M. Wu, L. Zhang, J. Wang, M. Cui, J. Wang, X. Pang, B. Song, Y. He, *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 7264–7271.
- [133] H. Ju, H. Zhang, L. X. Hou, M. Zuo, M. Du, F. Huang, Q. Zheng, Z. L. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3763–3773.
- [134] S. Yu, J. Zhang, X. Chen, X. Wu, X. Zhao, Z. Zhu, J. Zhang, Y. Zuo, C. Zhao, *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2303330.
- [135] J. Deng, H. Liu, D. Liu, L. Yu, Y. Bai, W. Xie, T. Li, C. Wang, Y. Lian, H. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2308420.
- [136] J. Wang, Z. Huang, X. Ma, H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9928–9933.
- [137] S. Garain, B. C. Garain, M. Eswaramoorthy, S. K. Pati, S. J. George, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 19720–19724.
- [138] T. Curtius, F. Goebel, *J. Prakt. Chem.* **1888**, *37*, 150–181.
- [139] A. D. Borthwick, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3641–3716.
- [140] M. B. Martins, I. Carvalho, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9923–9932.
- [141] M. P. de Carvalho, W.-R. Abraham, *Curr. Med. Chem.* **2012**, *19*, 3564–3577.
- [142] C. Prasad, *Peptides* **1995**, *16*, 151–164.
- [143] N. G. M. Gomes, R. B. Pereira, P. B. Andrade, P. Valentão, *Mar. Drugs* **2019**, *17*, 551.
- [144] Y.-M. Ma, X.-A. Liang, Y. Kong, B. Jia, *J. Agric. Food. Chem.* **2016**, *64*, 6659–6671.
- [145] Z. Song, Y. Hou, Q. Yang, X. Li, S. Wu, *Mar. Drugs* **2021**, *19*, 403.
- [146] J. Kim, J. A. Ashenurst, M. Movassaghi, *Science* **2009**, *324*, 238–241.
- [147] R. M. Williams, R. W. Armstrong, J. S. Dung, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5748–5750.
- [148] R. M. Williams, R. W. Armstrong, J. S. Dung, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3253–3266.
- [149] P. S. Baran, B. D. Hafensteiner, N. B. Ambhaikar, C. A. Guerrero, J. D. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8678–8693.
- [150] P. S. Baran, C. A. Guerrero, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5628–5629.
- [151] R. R. King, C. H. Lawrence, M. C. Clark, L. A. Calhoun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 849.
- [152] B. W. Son, P. R. Jensen, C. A. Kauffman, W. Fenical, *Nat. Prod. Lett.* **1999**, *13*, 213–222.
- [153] C. Prasad, *Neurosci. Biobehav. Rev.* **1988**, *12*, 19–22.
- [154] S. Miyamura, N. Ogasawara, H. Otsuka, S. Niwayama, H. Tanaka, *J. Antibiot.* **1972**, *25*, 610–612.
- [155] T. Miyoshi, N. Miyairi, H. Aoki, M. Kosaka, H. Sakai, *J. Antibiot.* **1972**, *25*, 569–575.
- [156] J. Qian-Cutrone, S. Huang, Y.-Z. Shu, D. Vyas, C. Fairchild, A. Menendez, K. Krampitz, R. Dalterio, S. E. Klohr, Q. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14556–14557.
- [157] Y. Shiono, K. Akiyama, H. Hayashi, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2000**, *64*, 103–110.
- [158] A. D. Borthwick, N. C. Da Costa, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2017**, *57*, 718–742.
- [159] K. Suzuki, Y. Sasaki, N. Endo, Y. Mihara, *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, *29*, 233–237.
- [160] I. L. Rodionov, L. N. Rodionova, L. K. Baidakova, A. M. Romashko, T. A. Balashova, V. T. Ivanov, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8515–8523.

- [161] T. Furukawa, T. Akutagawa, H. Funatani, T. Uchida, Y. Hotta, M. Niwa, Y. Takaya, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 2002–2009.
- [162] S. Manchineella, T. Govindaraju, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 88–106.
- [163] K. Zhao, R. Xing, X. Yan, *Peptide Science* **2021**, *113*, e24202.
- [164] M. Scarel, S. Marchesan, *Molecules* **2021**, *26*, 3376.
- [165] K. Hanabusa, M. Matsumoto, M. Kimura, A. Kakehi, H. Shirai, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *224*, 231–244.
- [166] A. J. Kleinsmann, B. J. Nachtsheim, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7818–7820.
- [167] S. Manchineella, N. A. Murugan, T. Govindaraju, *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 3581–3590.
- [168] S. Ghosh, S. Nag, K. D. Saha, B. Banerji, *J. Pept. Sci.* **2022**, *28*, e3403.
- [169] S. Manchineella, T. Govindaraju, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5539–5542.
- [170] L. Wang, X. Hui, H. Geng, L. Ye, A. Zhang, Z. Shao, Z. Feng, *Colloid Polym. Sci.* **2017**, *295*, 1549–1561.
- [171] H. Geng, L. Ye, A. Zhang, J. Li, Z. Feng, *Langmuir* **2016**, *32*, 4586–4594.
- [172] Z. Xie, A. Zhang, L. Ye, X. Wang, Z. Feng, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6100–6102.
- [173] J. Karcher, Z. L. Pianowski, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11605–11610.
- [174] M. Molkenthin, "Synthese von allylierten Dipeptiden und deren Funktionalisierung", Masterarbeit (unveröffentlicht), Universität Bremen, **2017**.
- [175] J. T. Edwards, R. R. Merchant, K. S. McClymont, K. W. Knouse, T. Qin, L. R. Malins, B. Vokits, S. A. Shaw, D.-H. Bao, F.-L. Wei, T. Zhou, M. D. Eastgate, P. S. Baran, *Nature* **2017**, *545*, 213–218.
- [176] K. N. Fanning, A. Sutherland, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8479–8481.
- [177] K. Gu, L. Bi, M. Zhao, C. Wang, J. Ju, S. Peng, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 6273–6290.
- [178] J. M. Padrón, G. Kokotos, T. Martín, T. Markidis, W. A. Gibbons, V. S. Martín, *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 3381–3394.
- [179] J. N. Hernández, M. A. Ramírez, V. S. Martín, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 743–746.
- [180] A. Boelke, L. D. Caspers, B. J. Nachtsheim, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5344–5347.
- [181] S.-Y. Han, Y.-A. Kim, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2447–2467.
- [182] M. E. Jung, J. C. Rohloff, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4909–4913.
- [183] G. Springsteen, B. Wang, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5291–5300.
- [184] M. Molkenthin, W. M. Nau, B. J. Nachtsheim, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 16488–16497.
- [185] A. J. Ross, H. L. Lang, R. F. W. Jackson, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 245–248.
- [186] G. Blotny, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9507–9522.
- [187] Z. Peng, B. A. Haag, P. Knochel, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5398–5401.
- [188] R. G. Vaswani, A. R. Chamberlin, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1661–1681.
- [189] M. Brandstätter, F. Roth, N. W. Luedtke, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 40–51.

- [190] B. M. Trost, M. T. Rudd, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4599–4602.
- [191] S. M. Bonesi, R. Erra-Balsells, *J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *38*, 77–87.
- [192] Z.-F. An, R.-F. Chen, J. Yin, G.-H. Xie, H.-F. Shi, T. Tsuboi, W. Huang, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10871–10878.
- [193] X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653–6655.
- [194] J. E. Milne, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13028–13032.
- [195] M. B. Richardson, D. B. Brown, C. A. Vasquez, J. W. Ziller, K. M. Johnston, G. A. Weiss, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4525–4536.
- [196] S. Karimi Behzad, M. M. Amini, M. Ghanbari, M. Janghour, P. Anzenbacher, S. W. Ng, *Chem. Ber.* **2017**, *2017*, 3644–3654.
- [197] D. S. Ziegler, B. Wei, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2695–2703.
- [198] J. B. Tuttle, J. M. Azzarelli, B. M. Bechle, A. B. Dounay, E. Evrard, X. Gan, S. Ghosh, J. Henderson, J.-Y. Kim, V. D. Parikh, P. R. Verhoest, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5211–5213.
- [199] C. L. Oswald, T. Carrillo-Márquez, L. Caggiano, R. F. Jackson, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 681–687.
- [200] S. J. Nara, L. Valgimigli, G. F. Pedulli, D. A. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 863–872.
- [201] R. Y. Nimje, D. Vytla, P. Kuppusamy, R. Velayuthaperumal, L. B. Jarugu, C. A. Reddy, N. K. Chikkananjaiah, R. A. Rampulla, C. L. Cavallaro, J. Li, A. Mathur, A. Gupta, A. Roy, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 11519–11530.
- [202] M. R. Luzung, J. S. Patel, J. Yin, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8330–8332.
- [203] A.-M. Chacko, W. Qu, H. F. Kung, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4874–4881.
- [204] P. D. Leeson, J. C. Emmett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 3085–3096.
- [205] M. Ohno, Y. Tanaka, M. Miyamoto, T. Takeda, K. Hoshi, N. Yamada, A. Ohtake, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 2005–2021.
- [206] X. Yang, R. Lu, H. Zhou, P. Xue, F. Wang, P. Chen, Y. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *339*, 527–532.
- [207] D. J. Adams, M. F. Butler, W. J. Frith, M. Kirkland, L. Mullen, P. Sanderson, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1856–1862.
- [208] E. R. Draper, H. Su, C. Brasnett, R. J. Poole, S. Rogers, H. Cui, A. Seddon, D. J. Adams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10467–10470.
- [209] S. Roy, N. Javid, P. W. J. M. Frederix, D. A. Lamprou, A. J. Urquhart, N. T. Hunt, P. J. Halling, R. V. Uljijn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11723–11731.
- [210] L. Chen, G. Pont, K. Morris, G. Lotze, A. Squires, L. C. Serpell, D. J. Adams, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12071–12073.
- [211] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1307–1315.
- [212] L. Chen, K. Morris, A. Laybourn, D. Elias, M. R. Hicks, A. Rodger, L. Serpell, D. J. Adams, *Langmuir* **2010**, *26*, 5232–5242.

- [213] V. I. Stsiapura, A. A. Maskevich, V. A. Kuzmitsky, V. N. Uversky, I. M. Kuznetsova, K. K. Turoverov, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15893–15902.
- [214] Q. Zong, H. Geng, L. Ye, A. Zhang, Z. Shao, Z. Feng, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2016**, *32*, 484–492.
- [215] M. Molkenhain, E. Hupf, B. J. Nachtsheim, *ChemRxiv [preprint]* **2024**, DOI:10.26434/chemrxiv-2024-39n68.
- [216] S. Cai, H. Shi, J. Li, L. Gu, Y. Ni, Z. Cheng, S. Wang, W.-W. Xiong, L. Li, Z. An, W. Huang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701244.
- [217] S. Cai, H. Shi, Z. Zhang, X. Wang, H. Ma, N. Gan, Q. Wu, Z. Cheng, K. Ling, M. Gu, C. Ma, L. Gu, Z. An, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4005–4009.
- [218] A. Tanaka, T. Terasawa, H. Hagihara, Y. Sakuma, N. Ishibe, M. Sawada, H. Takasugi, H. Tanaka, *Bioorg. Med. Chem.* **1998**, *6*, 15–30.
- [219] K. S. Ravikumar, J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3141–3144.
- [220] W. Dai, X. Niu, X. Wu, Y. Ren, Y. Zhang, G. Li, H. Su, Y. Lei, J. Xiao, J. Shi, B. Tong, Z. Cai, Y. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200236.
- [221] Z. Xie, X. Zhang, H. Wang, C. Huang, H. Sun, M. Dong, L. Ji, Z. An, T. Yu, W. Huang, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3522.
- [222] M. Gu, H. Shi, K. Ling, A. Lv, K. Huang, M. Singh, H. Wang, L. Gu, W. Yao, Z. An, H. Ma, W. Huang, *Research (Wash D C)* **2020**, *2020*, 8183450.
- [223] N. Xie, H. Yu, J. Wang, Z. Li, J. Wei, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 27489–27496.
- [224] N. Hirota, C. A. Hutchison, *J. Phys. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1561–1564.
- [225] S. H. Lin, R. Bersohn, *J. Phys. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 2732–2736.
- [226] H. Mieno, R. Kabe, N. Notsuka, M. D. Allendorf, C. Adachi, *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 1015–1021.
- [227] A. Ham, H. S. Overkleeft, D. V. Filippov, G. F. Schneider, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 2013–2017.
- [228] S. Chanmungkalakul, C. Wang, R. Miao, W. Chi, D. Tan, Q. Qiao, E. C. X. Ang, C.-H. Tan, Y. Fang, Z. Xu, X. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200546.
- [229] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *2*, 73–78.
- [230] E. Hupf, Y. Tsuchiya, W. Moffat, L. Xu, M. Hirai, Y. Zhou, M. J. Ferguson, R. McDonald, T. Murai, G. He, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 13323–13336.
- [231] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [232] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [233] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [234] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

- [235] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Phys. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- [236] M. M. Quintal, A. Karton, M. A. Iron, A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 709–716.
- [237] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [238] C. Adamo, V. Barone, *J. Phys. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [239] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [240] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [241] D. Rappoport, F. Furche, *J. Phys. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105.
- [242] J. Zheng, X. Xu, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 295–305.
- [243] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [244] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [245] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [246] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [247] C. Sato, K. Kikuchi, K. Okamura, Y. Takahashi, T. Miyashi, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16925–16931.
- [248] P. Liu, X.-Y. Chen, J. Cao, L. Ruppenthal, J. M. Gottfried, K. Müllen, X.-Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5314–5318.
- [249] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*.
- [250] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [251] T. Itoh, *J. Mol. Spectrosc.* **2008**, *252*, 115–120.
- [252] S. Kunishige, A. Kanaoka, T. Katori, M. Kawabata, M. Baba, T. Yamanaka, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *J. Phys. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 44309.
- [253] N. Nijegorodov, W. Downey, *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1995**, *51*, 2335–2346.
- [254] E. Clar, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2563–2566.
- [255] N. Nijegorodov, V. Zvolinsky, P. Luhanga, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *196*, 219–226.
- [256] M. Zander, *Z. Naturforsch. A* **1977**, *32*, 339–340.
- [257] Y. Zhang, W. Li, R. Jiang, L. Zhang, Y. Li, X. Xu, X. Liu, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 12986–12996.
- [258] D. Baunsgaard, M. Larsen, N. Harrit, J. Frederiksen, R. Wilbrandt, H. Stapelfeldt, *Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1893–1901.
- [259] N. Nijegorodov, R. Mabbs, W. S. Downey, *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2001**, *57*, 2673–2685.
- [260] R. D. Burkhart, *Chem. Phys.* **1980**, *46*, 11–21.

- [261] I. Valencia, P. García-García, D. Sucunza, F. Mendicuti, J. J. Vaquero, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 16259–16267.
- [262] K. Palewska, H. Chojnacki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *229*, 31–36.
- [263] J. B. Birks, D. Birch, E. Cordemans, E. Vander Donckt, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 33–36.
- [264] B. Ding, L. Ma, Z. Huang, X. Ma, H. Tian, *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabf9668.
- [265] R. Gahlaut, H. C. Joshi, N. K. Joshi, N. Pandey, P. Arora, R. Rautela, K. Suyal, S. Pant, *J. Lumin.* **2013**, *138*, 122–128.
- [266] X. Zhang, L. Du, W. Zhao, Z. Zhao, Y. Xiong, X. He, P. F. Gao, P. Alam, C. Wang, Z. Li, J. Leng, J. Liu, C. Zhou, J. W. Y. Lam, D. L. Phillips, G. Zhang, B. Z. Tang, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5161.
- [267] H. Wu, L. Gu, G. V. Baryshnikov, H. Wang, B. F. Minaev, H. Ågren, Y. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 20765–20774.
- [268] H. Wu, D. Wang, Z. Zhao, D. Wang, Y. Xiong, B. Z. Tang, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101656.
- [269] T. Fujita, N. Shoji, N. Yoshikawa, J. Ichikawa, *Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 396–403.
- [270] C. Mahecha-Mahecha, F. Lecornué, S. Akinari, T. Charote, D. Gamba-Sánchez, T. Ohwada, S. Thibaudeau, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6267–6271.
- [271] X. Hua, J. Masson-Makdissi, R. J. Sullivan, S. G. Newman, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5312–5315.
- [272] G. Manolikakes, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 205–209.
- [273] J. T. M. van Dijk, A. Hartwijk, A. C. Bleeker, J. Lugtenburg, J. Cornelisse, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1136–1139.
- [274] T. Hu, K. Xu, Z. Ye, K. Zhu, Y. Wu, F. Zhang, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7233–7237.
- [275] A. Boelke, T. J. Kuczmera, L. D. Caspers, E. Lork, B. J. Nachtsheim, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7261–7266.
- [276] H. Jiang, Y. Zhang, D. Chen, B. Zhou, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2032–2035.
- [277] G. Wittig, G. Klar, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 91–108.
- [278] M. Uryu, T. Hiraga, Y. Koga, Y. Saito, K. Murakami, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6551–6554.
- [279] F. W. Wassmundt, W. F. Kiesman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 196–201.
- [280] N. Saha, H. Wang, S. Zhang, Y. Du, D. Zhu, Y. Hu, P. Huang, S. Wen, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 712–715.
- [281] J. Gallardo-Donaire, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9350–9353.
- [282] A. Kawski, B. Kukliński, P. Bojarski, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 208–212.
- [283] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4032.
- [284] C. Spies, R. Gehrke, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5348–5352.

- [285] A. Salinas-Castillo, I. Sánchez-Barragán, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Ballesteros, J. M. González, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, A. Sanz-Medel, *Chem. Commun.* **2005**, 3224–3226.
- [286] I. Sánchez-Barragán, J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, A. Salinas, A. Segura, A. Fernández-Gutiérrez, A. Ballesteros, J. M. González, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7005–7011.
- [287] M. M. Moodie, C. Reid, *J. Phys. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 252–254.
- [288] S. Hirata, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4251–4259.
- [289] L. Ma, Y. Liu, T. Jiang, L. Zhou, Q. Wang, H. Tian, X. Ma, *ChemRxiv [preprint]* **2024**, DOI:10.26434/chemrxiv-2024-35nc4.
- [290] Y. A. Skryshevski, A. Y. Vakhnin, *Phys. Solid State* **2007**, *49*, 887–893.
- [291] J. J. Flynn, Z. M. Marsh, D. M. Krein, S. M. Wolf, J. E. Haley, E. S. Vasquez, T. M. Cooper, N. P. Godman, T. A. Grusenmeyer, *ChemPhotoChem* **2022**, *6*, e202200134.
- [292] Y. Xia, C. Zhu, F. Cao, Y. Shen, M. Ouyang, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *62*, e202217547.
- [293] W. Qiu, X. Cai, M. Li, Z. Chen, L. Wang, W. Xie, K. Liu, M. Liu, S.-J. Su, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 4600–4608.
- [294] S. Hirata, M. Vacha, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1600996.
- [295] A. Salinas-Castillo, J. F. Fernández-Sánchez, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, *Anal. Chim. Acta* **2005**, *550*, 53–60.
- [296] A. Salinas Castillo, A. Segura Carretero, J. Costa Fernández, W. J. Jin, A. Fernández Gutiérrez, *Anal. Chim. Acta* **2004**, *516*, 213–220.
- [297] A. M. Alak, Vo Dinh Tuan, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 596–600.
- [298] A.-K. C. Schmidt, C. B. W. Stark, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4164–4167.
- [299] J. Xiang, Y. Shi, J. Jiang, J. Yan, S. Xiao, H. Lin, T. Yi, *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *12*, 2302671.
- [300] S. Hashimoto, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3662–3667.
- [301] T. Okada, I. Karaki, E. Matsuzawa, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3957–3960.
- [302] K. Schulten, H. Staerk, A. Weller, H.-J. Werner, B. Nickel, *Z. Phys. Chem.* **1976**, *101*, 371–390.
- [303] H. D. Roth, *J. Photochem. Photobiol. C* **2001**, *2*, 93–116.
- [304] I. R. Gould, J. A. Boiani, E. B. Gaillard, J. L. Goodman, S. Farid, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3515–3524.
- [305] C. Qian, Z. Ma, X. Fu, X. Zhang, Z. Li, H. Jin, M. Chen, H. Jiang, X. Jia, Z. Ma, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, e2200544.
- [306] J. R. Miller, K. W. Hartman, S. Abrash, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4296–4298.
- [307] A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1885–1888.
- [308] J. N. Murrell, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1961**, *15*, 191–206.

- [309] W. Partenheimer, *Catal. Today* **1995**, 23, 69–158.
- [310] P. Roffia, P. Calini, L. Motta, S. Tonti, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, 23, 629–634.
- [311] D. L. McAleese, R. B. Dunlap, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 2244–2246.
- [312] D. W. Cho, Y. H. Kim, S. G. Kang, M. Yoon, D. Kim, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 558–562.
- [313] D. M. Lemal, E. P. Gosselink, S. D. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 582–600.
- [314] Cingolani et al., *Annali di Chimica* **1965**, 55, 413, 420, 421.
- [315] P. O. Larsen, E. Wieczorkowska, *J. Labelled Cpd. Radiopharm.* **1974**, 10, 287–296.
- [316] G. S. Ušćumlić, V. V. Krstić, M. D. Muškatirović, *J. Mol. Struct.* **1988**, 174, 251–254.
- [317] H. J. Kuhn, H. Goerner, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6208–6219.
- [318] W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4537–4540.
- [319] N. Kaplaneris, A. Bisticha, G. N. Papadopoulos, D. Limnios, C. G. Kokotos, *Green Chem.* **2017**, 19, 4451–4456.
- [320] M. V. Sednev, V. N. Belov, S. W. Hell, *Methods. Appl. Fluoresc.* **2015**, 3, 42004.
- [321] A. Mukhtar, A. Mansha, S. Asim, A. Shahzad, S. Bibi, *J. Fluoresc.* **2022**, 32, 1–17.
- [322] W. W. Mantulin, P. S. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5122–5129.
- [323] A. S. Kende, P. T. MacGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2088–2089.
- [324] H. Schroeder, R. L. Wittman, US4933492 (A), **1989**.
- [325] G. W. Mushrush, F. L. Minn, N. Filipescu, *J. Chem. Soc., B:* **1971**, 427.
- [326] T. L. Martin, A. D. Campiglia, *Appl. Spectrosc.* **2001**, 55, 1266–1272.
- [327] H. Toda, N. Hara, M. Fujiki, Y. Imai, *RSC Adv.* **2021**, 11, 1581–1585.
- [328] M. N. Romanias, A. Andrade-Eiroa, R. Shahla, Y. Bedjanian, A. G. Zogka, A. Philippidis, P. Dagaut, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 7007–7016.
- [329] G. Klopman, J. Nasielski, *Bulletin des Soc. Chimique.* **1961**, 70, 490–510.
- [330] K. Wiesner, R. Armstrong, M. F. Bartlett, J. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6068–6073.
- [331] H. Itoh, M. Takada, F. Asano, Y. Senda, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 224–230.
- [332] Y. Norikane, T. Arai, *Chem. Lett.* **1999**, 28, 909–910.
- [333] G.-J. Wen, L.-S. Gu, B.-W. Sun, *J. Mol. Struct.* **2017**, 1150, 96–102.
- [334] T. S. Keizer, N. N. Sauer, T. M. McCleskey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9484–9485.
- [335] S. E. Hunt, J. I. Jones, A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3099–3017.
- [336] H.-C. Lüdemann, F. Hillenkamp, R. W. Redmond, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3884–3893.
- [337] K.-Y. Law, J. Shoham, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12103–12108.
- [338] K. Chen, Y. Luo, M. Sun, C. Liu, M. Jia, C. Fu, X. Shen, C. Li, X. Zheng, X. Pu, Y. Huang, Z. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202314447.

- [339] D. Burg, L. Hameetman, D. V. Filippov, G. A. van der Marel, G. J. Mulder, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1579–1582.
- [340] R. A. A. Al-Shuaeeb, S. Kolodych, O. Koniev, S. Delacroix, S. Erb, S. Nicolaÿ, J.-C. Cintrat, J.-D. Brion, S. Cianférani, M. Alami, A. Wagner, S. Messaoudi, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11365–11370.
- [341] M. Hebel, A. Riegger, M. M. Zegota, G. Kizilsavas, J. Gačanin, M. Pieszka, T. Lückcrath, J. A. S. Coelho, M. Wagner, P. M. P. Gois, D. Y. W. Ng, T. Weil, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14026–14031.
- [342] E. Erdik, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2203–2212.
- [343] G. Forte, I. Chiarotto, A. Inesi, M. A. Loreto, M. Feroci, *Adv Synth Catal* **2014**, *356*, 1773–1781.
- [344] L. Lin, Q. Shen, G.-R. Chen, J. Xie, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 9757–9763.
- [345] S. Muthusamy, D. Azhagan, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 363–370.
- [346] H. Tang, Y. Liang, J. Cheng, K. Ding, Y. Wang, *Eur. J. Med. Chem.* **2021**, *221*, 113531.
- [347] M. T. Mihai, B. D. Williams, R. J. Phipps, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15477–15482.
- [348] W. Zhao, L. Huang, Y. Guan, W. D. Wulff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3436–3441.
- [349] J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C.-W. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118–5134.
- [350] A. Kaga, H. Iida, S. Tsuchiya, H. Saito, K. Nakano, H. Yorimitsu, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4567–4572.
- [351] D. Zhu, H. Peng, Y. Sun, Z. Wu, Y. Wang, B. Luo, T. Yu, Y. Hu, P. Huang, S. Wen, *Green Chem.* **2021**, *23*, 1972–1977.
- [352] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Phys. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [353] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [354] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [355] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [356] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [357] S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 2847–2862.
- [358] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169–7192.