



Neue Homo-Multichromophore auf Basis der *Ugi*- Reaktion

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jan Spitzley
aus Düsseldorf

Düsseldorf, Mai 2012

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller
Koreferent: Prof. Dr. Manfred Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2012

Die hier vorgelegte Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 30.05.2012

(Jan Spitzley)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2008 bis Mai 2012 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.

Inhaltsangabe

Inhaltsverzeichnis.....	1
Abkürzungsverzeichnis.....	3
1 Zusammenfassung.....	5
2 Einleitung und Aufgabenstellung.....	12
3 Allgemeiner Teil.....	21
3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht.....	21
3.1.1 Fluorophore in der Technik.....	21
3.1.2 Fluoreszenz.....	23
3.1.3 Quantenausbeute.....	25
3.1.4 Energietransfer.....	25
3.1.5 Photoinduzierter Elektronentransfer.....	27
3.1.6 <i>Rehm-Weller</i> -Gleichung.....	29
3.1.7 Intramolekulare Excimere.....	30
3.1.8 Multichromophore.....	35
3.1.9 Elektrolumineszenz.....	43
3.1.10 OLEDs.....	44
3.1.11 Weiße Fluoreszenz.....	51
3.1.12 Multikomponentenreaktionen.....	53
3.1.13 Isonitrile.....	55
3.1.14 Die <i>Ugi</i> -Reaktion.....	62
3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	78
3.2.1 Synthese.....	78

3.2.2 Strukturdiskussion.....	85
3.2.3 Absorptionsspektroskopie der Homo-Multichromophore.....	88
3.2.4 Naphthalen-Bichromophore.....	93
3.2.5 Naphthalen-Trichromophore.....	101
3.2.6 Naphthalen-Tetrachromophore.....	107
3.2.7 Pyren-Mono- und -Bichromophore.....	112
3.2.8 Pyren-Tri- und -Tetrachromophore.....	116
3.2.9 Fazit.....	119
3.2.10 Gemischter Multichromophor (Naphthalen und Pyren)...	123
3.2.11 Hetero-Multichromophore.....	124
4 Ausblick.....	132
5 Experimenteller Teil.....	136
5.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen.....	136
5.2 Eduktsynthesen.....	138
5.3 Multichromophore auf Basis der <i>Ugi</i> -Reaktion.....	145
6 Molekülverzeichnis.....	175
7 Literaturverzeichnis.....	180

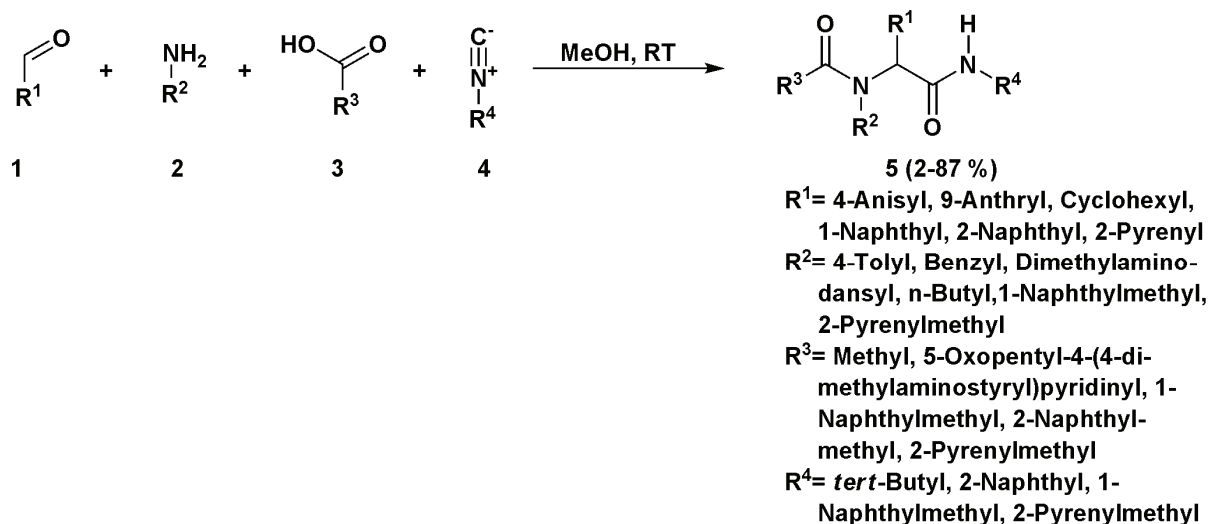
Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
abs.	absolut
Äq.	Äquivalente
ber.	berechnet
BTEAC	Benzyltriethylammoniumchlorid
δ	chemische Verschiebung
d	Tag, Dublett
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
dest.	destilliert
DIPEA	Diisopropylethylamin
Ds	Dansyl
ε	Extinktionskoeffizient
EDTA	Ethylen-diammin-tetraacetat (ein Metalle komplexierendes Molekül)
EI	Elektronenstoßionisation
Φ	Quantenausbeute
eV	Elektronenvolt
gef.	gefunden
h	Stunde
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (<u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
kat.	katalytische Menge
Kat.	Katalysator
λ	Wellenlänge
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)
m	mittel, Multiplett
M	molar
MALDI	matrix assisted laser desorption ionization
MCR	Multikomponentenreaktion (<u>m</u> ulti <u>c</u> omponent <u>r</u> eaction)

min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
MW	Mikrowellenreaktor
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Nr.	Nummer
quart	quartär
R	Rest (variabel)
RT	Raumtemperatur
s	stark, Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
St	Stilben
t	Zeit, Triplett
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOTO	Homodimer von Thiazolorange
UV	Ultraviolett
Vis	visible
w	schwach (weak)

1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, einen neuartigen Zugang zu Multichromophoren mittels der *Ugi*-Vierkomponentenreaktion zu entwickeln und die erhaltenen Systeme elektronenspektroskopisch zu untersuchen. Im Sinne der *Ugi*-Reaktion werden im stöchiometrischen Verhältnis ein Aldehyd **1**, ein Amin **2**, eine Carbonsäure **3** und ein Isonitril **4** zu einem Bisamid **5** umgesetzt (Schema 1).



Schema 1: Die *Ugi*-Vierkomponentenreaktion als Zugang zu Multichromophorsystemen.¹

Diese *Ugi*-Produkte tragen am Bisamid-Gerüst diverse Fluorophore, die wegen ihrer unmittelbaren räumlichen Nähe zu Wechselwirkungen befähigt sind. Neben einem ersten Referenzprodukt mit nicht-fluoreszenten Resten **5a**, standen besonders Vertreter mit fluoreszenten Resten im Fokus der Untersuchungen. Betrachtet wurden Homo-Multichromophore, d.h. der gleiche Fluorophor ist mehrmals am Molekülgerüst vorhanden, sowie Hetero-Multichromophore, welche bis zu drei verschiedene Fluorophore am Molekül tragen.

Die Homo-Multichromophorsynthesen wurden für Naphthalen und Pyren systematisch durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die einzelnen polyzyklischen Aromaten in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster miteinander wechselwirken und sich die Emissionswerte dieser Moleküle bathochrom verschieben (Abbildung 1).

Die Absorptionsspektren dieser polyzyklischen Systeme ähneln stark den Spektren der isolierten Chromophore, weswegen man auf eine Bildung von *intramolekularen Excimeren*, Di- oder Oligomeren im angeregten Zustand, schließen kann (Abbildung 1).

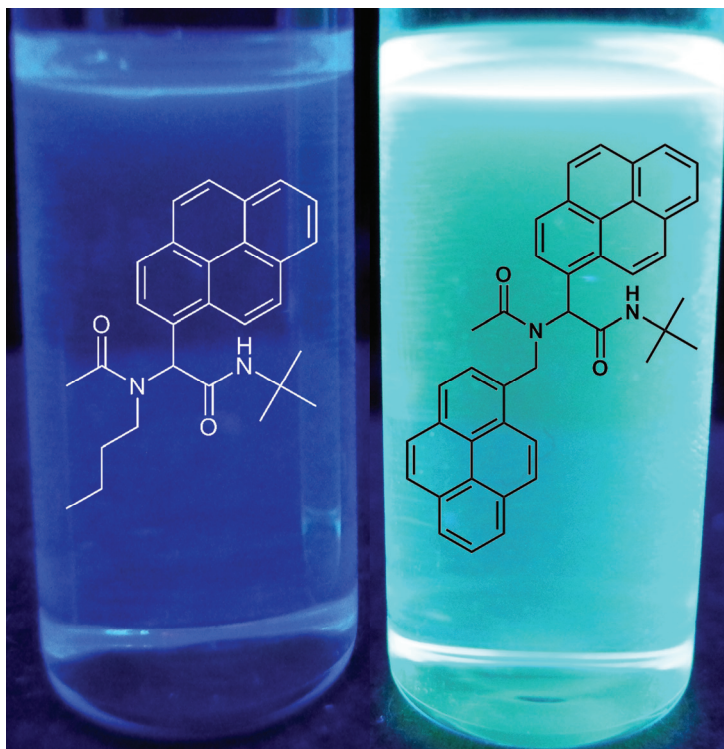


Abbildung 1: Fluoreszenz der Pyrenmultichromophore **5t** und **5x**, Anregung bei 366 nm, **5x** bildet Excimere.

Verantwortlich für diese Interaktion sind hauptsächlich die beiden Reste R^1 und R^2 am Bisamid-Gerüst (Schema 1). Befinden sich an diesen Stellen im Molekül polyzyklische Aromaten, verändern sich die Emissionsspektren der Substanz signifikant im Vergleich zu den isolierten Referenz-Fluorophoren. Auch die Reste an den Positionen R^2 und R^3 gestatten die Ausbildung solcher *Excimere*. In einigen Fällen konnte sogar eine Wechselwirkung zwischen allen Resten am Dipeptid-Gerüst beobachtet werden. Je nach Stellung der Fluorophore an den Molekülen, zeigen diese unterschiedliche Signale in ihren Emissionsspektren, was auf konstitutionsbedingte, unterschiedliche Stabilitäten der Excimere schließen lässt. Bilden die Fluorophore stabile Excimere, sind in den Emissionsspektren ausschließlich die entsprechenden Excimer-Signale zu sehen. Sind die gebildeten Excimere weniger stabil, so findet man außerdem die Emissionssignale der einzelnen Fluorophore im Spektrum. Es konnte außerdem bewiesen werden, dass es sich bei diesem Phänomen um eine intramolekulare Wechselwirkung handelt, indem die Emission bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt wurde. Hierbei zeigte sich, dass die bathochrome Verschiebung im Spektrum auch bei sehr geringen Konzentrationen auftritt und somit nicht auf intermolekularen Interaktionen basieren kann.

In Hetero-Multichromophorsystemen konnten sowohl Elektronen- als auch Energietransfer zwischen den Fluorophoren am Molekül nachgewiesen werden. Hierbei wird einerseits durch das eingestrahlte Licht der Transfer von Elektronen vom sogenannten Donor-Fluorophor auf einen Akzeptor-Fluorophor induziert. Andererseits kann die Energie des eingestrahlichten Lichts auch strahlungslos vom Donor auf den Akzeptor übertragen werden. Dies konnte zwischen Anthracen und Pyren als Donoren in Verbindung mit dem Stilbazolium-Chromophor als Akzeptor spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Donor-Fluorophor wurde in der Emissionsmessung auf einer spezifischen Wellenlänge angeregt, die den Akzeptor-Fluorophor nicht anregt. Im Emissionsspektrum konnte dabei fast ausschließlich die akzeptor-typische Emissionsbande beobachtet werden (Abbildung 2).



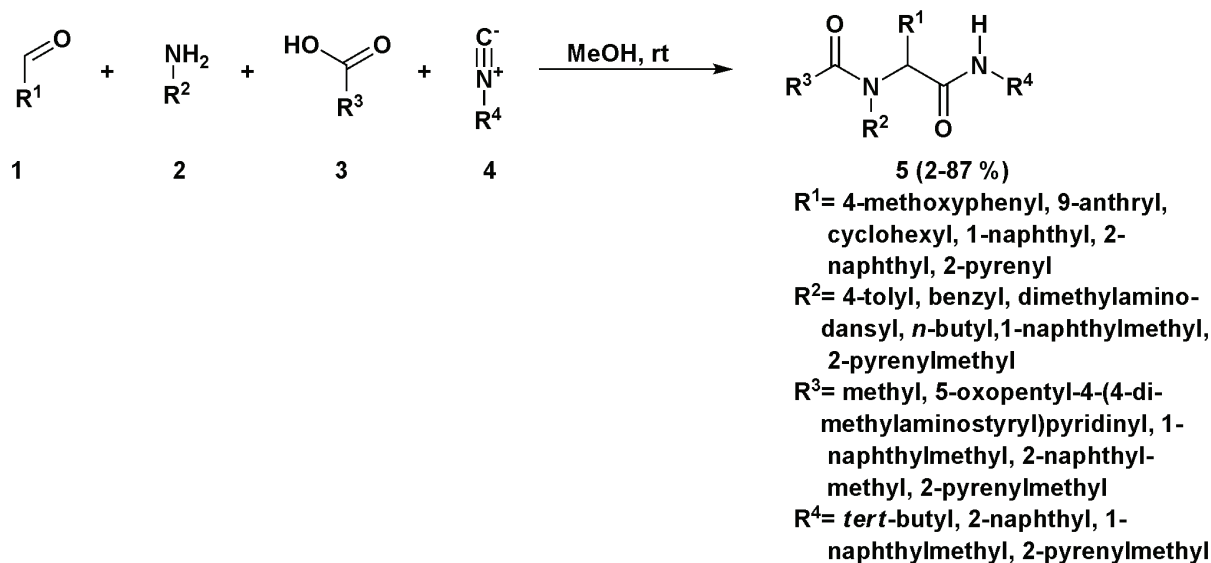
Abbildung 2: Fluoreszenz der Heterochromophore **5b** und **5c**, Anregung bei 366 nm.

Somit kann man auf einen *Resonanzenergietransfer* schließen. Um diese Befunde zu verifizieren, wurden die relativen Quantenausbeuten der Verbindungen bestimmt. Dies ergab, dass sowohl die Quantenausbeute des Donor-Chromophors als auch die des Akzeptors in nahezu allen Fällen unter einem Prozent liegt und die Fluoreszenz der Chromophore an den Molekülen außerdem durch photoinduzierten Elektronentransfer teilweise gelöscht wird. Dies konnte ebenfalls mittels der *Rehm-*

Weller-Gleichung, zur Berechnung der Änderung der Freien Enthalpie des photoinduzierten Elektronentransfers, korrekt abgeschätzt werden. Für die Heterochromophore zeigte sich, dass ein Elektronentransfer exergonisch und damit relativ wahrscheinlich ist, was die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen erklärt. In den untersuchten Heteromultichromophoren tritt nach elektronischer Anregung daher eine Kombination aus partiellem Energie- und Elektronentransfer auf, die für die spektralen Charakteristika verantwortlich ist.

1 Summary

In the course of this work, it was possible to explore a novel access to multichromophores employing the *Ugi* four-component reaction and analyzing them by electron absorption and emission spectroscopy. The *Ugi* reaction represents the condensation of an aldehyde **1**, an amine **2**, a carboxylic acid **3** and an isocyanide **4** to a dipeptide **5** (scheme 1).



scheme 1: *Ugi* four-component reaction as an access to multichromophore systems.¹

These *Ugi*-products bear several fluorophores on the bisamide-scaffold, which can interact due to their immediate spatial proximity. In addition to the non-fluorescent reference **5a**, the special focus of the investigations was placed on substances carrying fluorescent substituents. Besides homo-multichromophores, in which the same fluorophore is situated manifold and up to four times on the molecule, also hetero-multichromophores bearing up to three different fluorophores on the scaffold were generated.

These homo-multichromophore syntheses were successfully completed using naphthalene and pyrene as fluorescent substituents. Here, the spectroscopic study showed that these polycyclic aromatics undergo mutual interaction in certain patterns of substitution and that their emission spectra display strong bathochromic shifts.

The absorption spectra of these polycyclic systems do not change significantly in comparison to those of the isolated chromophores. Therefore, the formation of *intramolecular excimers*, di- or oligomers in the excited state was assumed.

The main cause of this phenomenon depends on the fluorescent substituents located at the R¹- and R²-moieties of the dipeptide-scaffold (scheme 1). In case of polycyclic aromatics situated at these sites of the molecule, they interact with each other and the emission spectra of these substances significantly change in comparison to that of the isolated reference fluorophores. Moreover, the substituents on the positions R² and R³ also lead to the formation of *excimers*. In some cases, an interaction between all moieties on the dipeptide scaffold could be observed. Depending on the position of the fluorophores in the molecule, different signals in the emission spectra were identified, which accounts for variable stabilities of the excimers depending on their constitution. In cases of fluorophores forming stable excimers, the emission spectra exclusively show the corresponding excimer signals. The minor stability of the di- or oligomers is vividly seen by additional emission signals of the isolated fluorophore in the spectra. Furthermore, the observed intramolecular phenomena were supported by measuring concentration dependent emission spectra. As the bathochromic shifts in the spectra even occurred at very low concentrations an intermolecular phenomenon could be excluded.

Additionally, hetero-multichromophores were synthesized and investigated spectroscopically. Significant evidence of energy as well as electron transfer in these molecules could be found. On one hand, the absorbed light induces the transfer of an electron from the so called donor-fluorophore to an acceptor-fluorophore. On the other hand, the energy can be transferred from the donor to the acceptor without radiation. This second mentioned phenomenon was observed spectroscopically for anthracene and pyrene as donors in conjunction with the stilbazolium-derivative as an acceptor. In the emission experiments, the donor was selectively excited at a specific wavelength that does not excite the acceptor. The spectrum almost exclusively showed the typical emission band of the acceptor. This observation accounts for a *resonance energy transfer*. To verify these findings, the relative quantum yields were determined. These gave very low values (to below 1 %) for the donor as well as for the acceptor component in almost all cases. This leads to the conclusion that the fluorescence of the molecules is partly quenched by a photo-induced electron transfer. This could also be correctly estimated by the *Rehm-Weller* equation, calculating the change of the free enthalpy of the photoinduced electron transfer. The calculation showed that for heterochromophores, the energy transfer is exergonic and thus relatively probable, rationalizing the results of the spectroscopic

studies. In conclusion, a combination of partial electron and energy transfer occurs in the heterochromophores, which is responsible for the observed spectroscopic characteristics.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

Farbstoffe spielen seit Jahrtausenden eine signifikante Rolle in einer Vielzahl von Bereichen des täglichen Lebens.² So wurde zum Beispiel *Ägyptisch Blau*, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, das für den ersten synthetischen Farbstoff der Menschheitsgeschichte gehalten wird, in Jahrtausende alten Höhlenmalereien in Ägypten gefunden. Auch organische Farbstoffe haben eine lange Tradition, besonders im Färben von Kleidung. Hierbei seien zuallererst die strukturell eng miteinander verwandten *Indigo* und *Purpur* zu nennen (Abbildung 3).

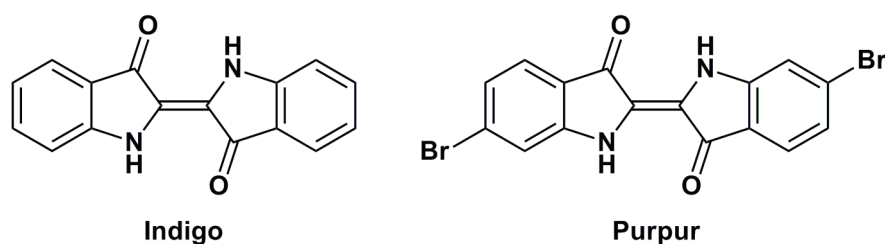


Abbildung 3: Indigo und Purpur.

Beide sind seit vorchristlicher Zeit bekannt; Indigo wurde aus den sogenannten Indigopflanzen, *Indigofera tinctoria* und *Indigofera argentea*, gewonnen, Purpur aus einem Drüsensekret verschiedener Schneckenarten. Während Purpur heutzutage nur noch wenig Anwendung findet, wird Indigo nach wie vor zum Färben von Kleidung, besonders Jeans, verwendet. In neuerer Zeit kam Indigo außerdem zu einer Art Renaissance, da es von *Uehara et al.* in eine Solarzelle eingebaut wurde.³ Auch das 1856 von *Perkin* entdeckte *Mauvein*⁴ (Abbildung 4), das als der erste synthetische organische Farbstoff betrachtet wird, war lange Zeit ein sehr begehrt und umfassend verwendeter Farbstoff.

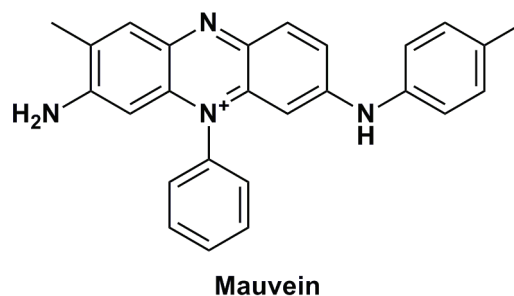


Abbildung 4: Mauvein, der erste synthetische organische Farbstoff.

Eine der ersten Beobachtungen einer fluoreszenten Substanz wurde 1565 von *Monardes*, bei einem Extrakt aus einem Baum, dem *Matlanin* gemacht.⁵ Ein weiterer wichtiger fluoreszenter Naturstoff, das Chlorophyll, wurde 1817 von *Caventou* und *Pelletier* isoliert⁶ und seine fluoreszenten Eigenschaften 1833 von *Brewster* untersucht. Weitere wichtige fluoreszente Substanzen sind zum Beispiel die in der Biologie verwendeten DNA-Farbstoffe Ethidiumbromid und DAPI (4',6-Diamidino-2-phenylindol) (Abbildung 5).

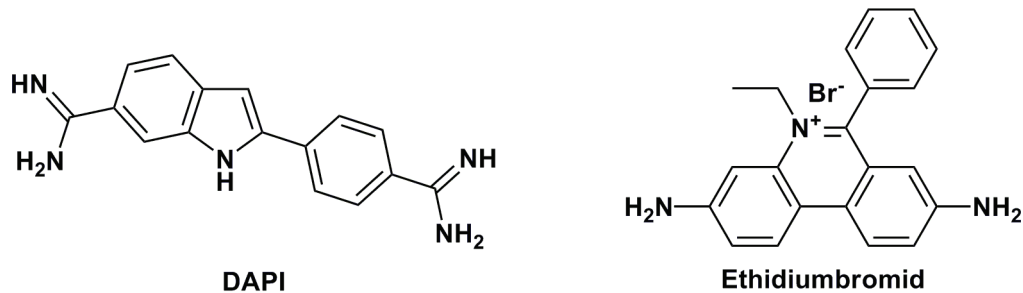


Abbildung 5: DNA-färbende Farbstoffe.

Ethidiumbromid wird zur Detektion von doppelsträngiger DNA eingesetzt. Es interkaliert hierbei mit den DNA-Strängen, wodurch sich die Intensität seiner Fluoreszenz um das 50- bis 100-fache verstärkt. DAPI interkaliert sowohl mit DNA als auch mit RNA, sein Emissionsmaximum wird durch die Interkalation signifikant bathochrom verschoben.

Fluorophore werden über dies im medizinischen Bereich eingesetzt. So liefert etwa Indocyaningrün (Abbildung 6), das zum Beispiel in der Leberfunktionsdiagnostik und als Kontrastmittel in bildgebenden Verfahren der Augenheilkunde eingesetzt wird, einen essentiellen Beitrag.

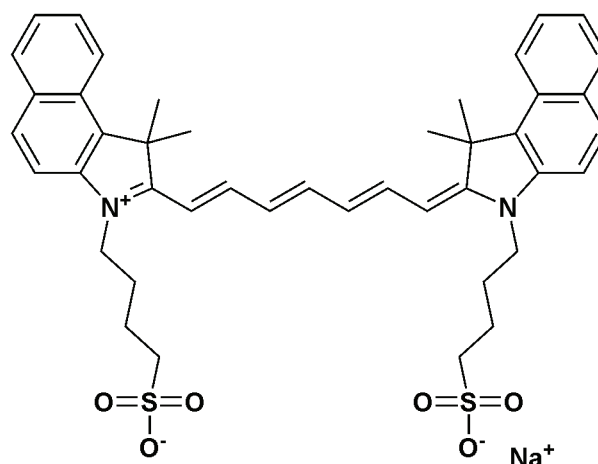


Abbildung 6: Indocyaningrün.

Auch in Waschmitteln kommen Chromophore zum Einsatz, hier im besonderen Maße als optische Aufheller.⁷ Hierbei umfassen viele verschiedene Substanzklassen, wobei Stilbene, genauer alkylierte Diaminostilben-disulfonsäuren, etwa 80 % der als optische Aufheller eingesetzten Substanzen ausmachen. Andere eingesetzte Verbindungen sind zum Beispiel Pyrazoline, Naphthalenimide, hierbei besonders das *N*-Methyl-4-methoxy-naphthalenimid, und auch Pyren-haltige Heterozyklen wie Triazin (Abbildung 7).

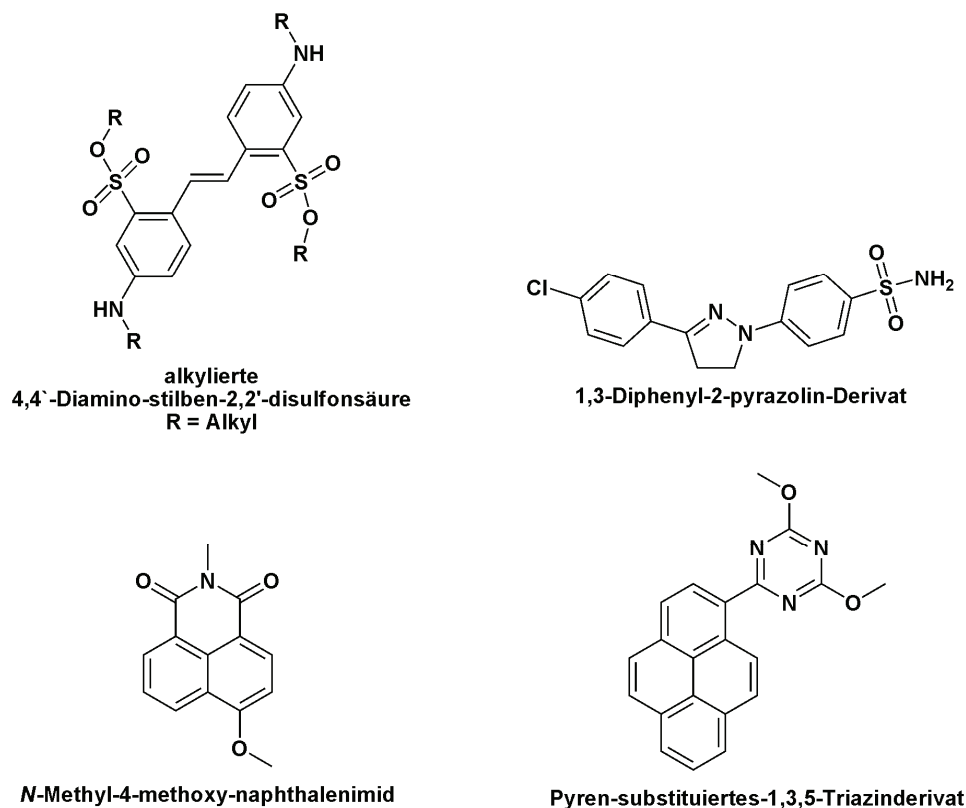


Abbildung 7: Als optische Aufheller eingesetzte Verbindungen.

Die Funktionsweise dieser Aufheller, oder auch „Weißmacher“, besteht darin, dass sie Strahlung im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren und blaues Licht emittieren. Dadurch gleichen sie den unvermeidbaren Gelbstich getragener weißer Kleidung aus und lassen die Textilien so „weißer“ erscheinen.

Die Suche nach neuen, effizienten, intensiven Farbstoffen stellt nach wie vor eine Herausforderung an Forschung und Industrie dar. In den letzten Jahrzehnten haben fluoreszente Farbstoffe extrem an Bedeutung gewonnen, da sich ihr Einsatzgebiet mit der Erschließung der organischen Solarzellen⁸, Sensoren⁹ und vor allem Leuchtdioden¹⁰ massiv erweitert hat. Diese Einsatzgebiete erfordern äußerst

effektive, stabile und absorptions- bzw. emissionsstarke Verbindungen. Traditionell sind in diesen Einsatzgebieten lange Zeit anorganische Substanzen zum Einsatz gekommen, wie zum Beispiel Silizium in Solarzellen oder verschiedene Galliumverbindungen wie Galliumnitrid oder -phosphid in Leuchtdioden. Diese anorganischen Stoffe werden jedoch langsam aber sicher von organischen Substanzen verdrängt. So kommen verschiedene Polymere und kleine organische Moleküle in organischen Solarzellen zum Einsatz. Hierbei ist die Forschung schon sehr weit vorangeschritten, im April 2011 wurde ein Prototyp einer organischen Solarzelle hergestellt, der einen Wirkungsgrad von 10.6 % besitzt.¹¹ Dieser Wirkungsgrad wurde ein Jahr später, Ende April 2012 auch für kommerziell erhältliche organische Solarzellen realisiert. Dies liegt zwar noch unter dem Wirkungsgrad von anorganischen Solarzellen, jedoch besitzt die organische Zelle die Vorteile, dass sie sehr viel dünner ist und weniger Material in der Herstellung verbraucht, dass sie bei realen Bedingungen unter höheren Temperaturen einen sehr viel geringeren Leistungsverlust aufweist und dass sie günstiger in der Herstellung ist. In diesen Solarzellen kommen vorwiegend Polymere wie PPV (Poly(*p*-phenylen-vinyl)) und Polyacetylen zum Einsatz, aber auch kleine organische Moleküle wie Phthalocyanin finden hier Verwendung (Abbildung 8)

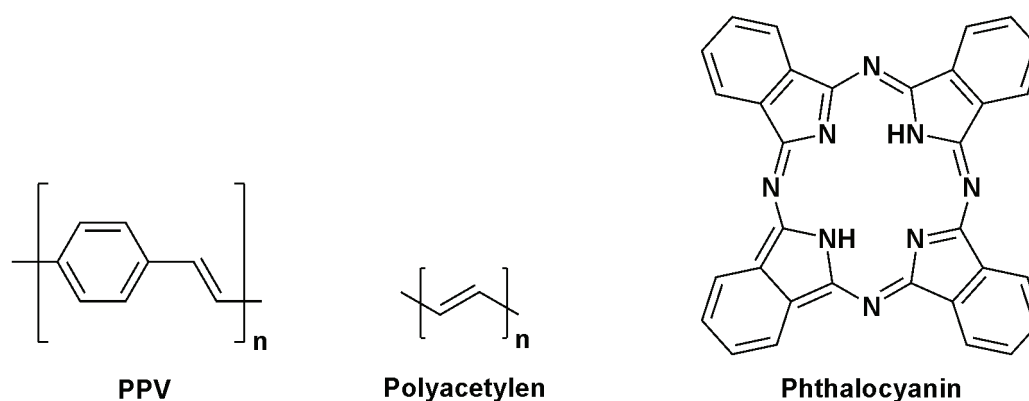


Abbildung 8: In organischen Solarzellen verwendete Materialien.

Die genannten Vorteile dieser funktionellen π -Systeme, weniger Platz- und Materialverbrauch, günstigere Herstellung und ein hohes Potential in der Optimierung ihrer Eigenschaften, führten dazu, dass diese Substanzen auch in anderen Bereichen zum Einsatz kommen. In organischen Sensoren kommen die Verbindungen in zwei verschiedenen Formen vor. Einerseits gibt es Sensoren, die auf kleinen organischen Molekülen basieren. So benutzen zum Beispiel *Still et al.*

einen auf mit Diaminopyrrolidin verbrückten makrozyklischen Tetraaminen basierenden Sensor, der spezifisch sequenzierte Tripeptide bindet (Abbildung 9).⁹

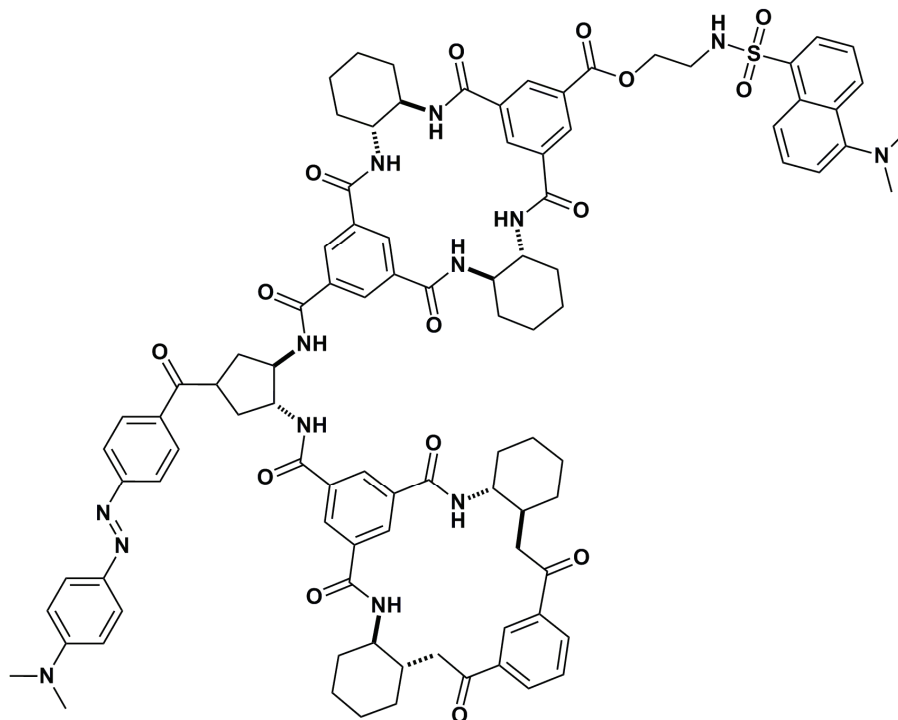


Abbildung 9: Organischer Tripeptid-Sensor.

Im "Ruhezustand" liegen der Diazo-Quencher links im Molekül und der Dansyl-Fluorophor rechts räumlich nah beieinander, das Molekül fluoresziert kaum. Wenn aber ein Tripeptid vom Molekül gebunden wird, ändert sich der Abstand von Quencher und Fluorophor und die Fluoreszenz des Moleküls wird um 500 % verstärkt. Die andere Möglichkeit, organische Verbindungen in Sensoren zu nutzen ist, eine leitfähige organische Substanz einzusetzen, die dann mit einem zu registrierenden Substrat in elektronische Wechselwirkung tritt und dieses so detektiert. *Nilsson et al.* haben hier eine besonders interessante Variante eines Sensors erforscht, der mit Hilfe von Nafion (Abbildung 10), einem Protonen und Kationen leitenden Material, die Luftfeuchtigkeit messen kann.⁹ Nafion ändert in Gegenwart von Wasser seine Ionenleitfähigkeit, je mehr Wasser zugegen ist, also je höher die Luftfeuchtigkeit, umso besser die Ionenleitfähigkeit. Der durch die erhöhte Ionenleitfähigkeit verringerte Widerstand des Nafion dient dann als Maß für die Luftfeuchtigkeit. Das besondere an diesem Sensor ist, dass er und der vier mal fünf Zentimeter große Träger ausschließlich aus organischen Materialien aufgebaut wurde. Das leitfähige Material, auf dem dieser Sensor basiert, ist PEDOT:PSS, ein Copolymer aus Polyethyldioxothiophen und Polystyrolsulfonsäure (Abbildung 10).

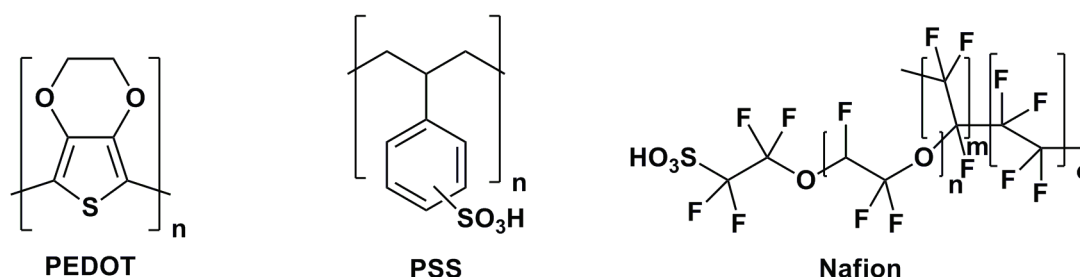


Abbildung 10: Substanzen, aus denen der Luftfeuchtigkeitssensor gefertigt wurde.

Es wird also eine sehr geringe Spannung von 1.5 V auf die mit PEDOT:PSS beschichteten Teile der flexiblen Folie angelegt. Je nach Luftfeuchtigkeit ändert sich die Ionenleitfähigkeit und damit der Widerstand des Nafion, das auf einem kleinen Teil der Folie aufgebracht ist. Diese Änderung des Widerstands wird registriert und daraus die aktuelle Luftfeuchtigkeit ermittelt. Der von den Autoren als Nafion-OECT-Sensor (OECT: organic electrochemical transistor, organisch-elektrochemischer Transistor) bezeichnete Aufbau ist extrem simpel und kostengünstig herzustellen, er wäre für den Einsatz als Ein-Mal-Sensor prädestiniert.

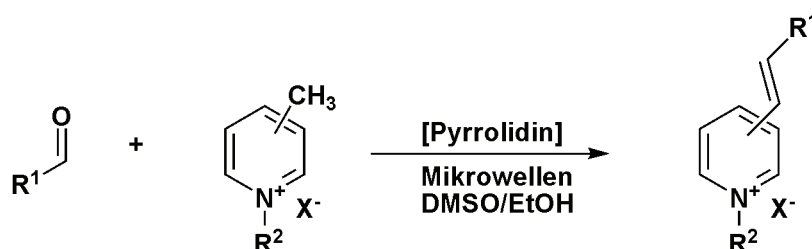
Auch auf dem Gebiet der Dioden hat der Einsatz von organischen Verbindungen, in sogenannten OLEDs, enorme Fortschritte gebracht. Auf diese OLEDs wird im Allgemeinen Teil dieser Arbeit intensiver eingegangen.

Die stetig wachsende Nachfrage nach effizienten und flexibel einsetzbaren Chromophoren erfordert innovative, effiziente und vielseitige Synthesen dieser Verbindungen. Ein einfacher Zugang zu verschiedenen Farben und Funktionalitäten der Chromophore ist von großem Interesse für Wirtschaft, Medizin und viele weitere Bereiche der Forschung. Eine interessante Methodik, die in den letzten Jahren enorm in der Erschließung von funktionellen π -Systemen, speziell von Chromophorsystemen, an Bedeutung gewonnen hat, ist die Verwendung von Multikomponentereaktionen in Verbindung mit der kombinatorischen Synthese.¹² Die Multikomponentenreaktionen haben den Vorteil, dass sie sehr atomökonomisch verlaufen und in wenigen Schritten komplexe Systeme aufbauen können. Dies prädestiniert sie für den Einsatz im kombinatorischen Ansatz. Hierbei werden parallel viele Einzelsynthesen durchgeführt und anschließend die resultierenden Substanzen *en masse* auf ihre Eigenschaften untersucht.¹³

Zur großen Menge an Reaktionen, die in dieser Methodik eingesetzt werden können, zählen zum Beispiel die mikrowellengestützte Synthese von Stilbazolium-

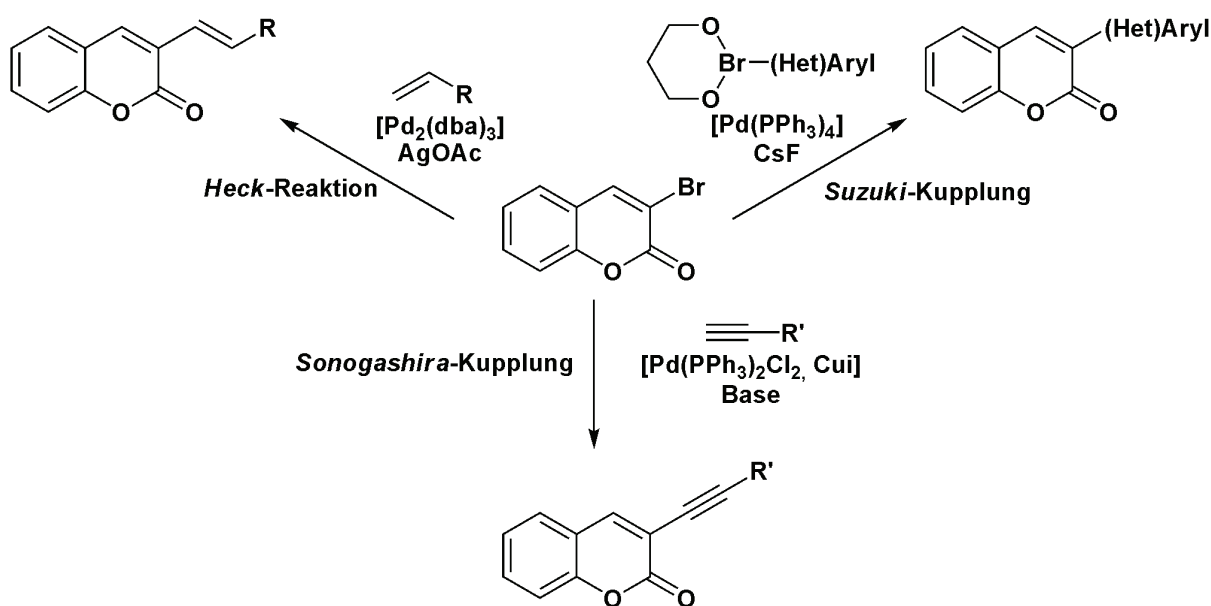
Verbindungen über eine Kondensationsreaktion oder aber auch eine Reihe von kombinatorischen Kreuzkupplungsreaktionen.

Die intensiv fluoreszierenden Stilbazolium-Salze, deren Struktur auf Stilben basiert, kommen unter anderem als mitochondriale Markierungsagenzien und spannungssensitive Sonden zellulärer Strukturen und Funktionen zum Einsatz.¹⁴ Sie können leicht in einer von *Rosania et al.* entwickelten Synthese hergestellt werden,¹⁵ in der eine Vielzahl (hetero)aromatischer Aldehyde mit CH-aziden α - oder γ -Picoliniumsalzen unter Basenkatalyse im Mikrowellenreaktor zu den substituierten Stilbazoliumsalzen reagieren (Schema 2).



Schema 2: Synthese substituerter Stilbazolium-Salze.

Der Nutzen von Kreuzkupplungsreaktionen für die Organische Synthese ist unbestritten. Dieser äußerst nützliche Reaktionstypus kann auch in der kombinatorischen Synthese eingesetzt werden. *Bäuerle et al.* nutzen Bromcoumarin, um dieses in verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen zu einer großen Bibliothek an Derivaten umzusetzen (Schema 3).¹⁶

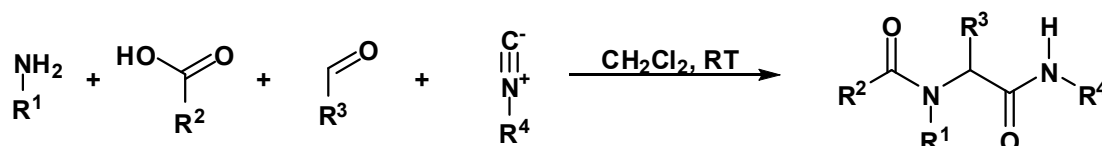


Schema 3: Kombinatorische Kreuzkupplungsreaktionen mit Bromcoumarin.

Coumarine sind universell einsetzbar, sie kommen in so diversen Gebieten wie der Pharmakologie,¹⁷ der Fluoreszenz-Markierung in Biologie und Medizin¹⁸ und als Laserfarbstoffe zum Einsatz¹⁹.

Eine interessante Fragestellung auf dem Themengebiet der funktionellen Farbstoffe ist, wie diese miteinander wechselwirken. Allgemein bekannt ist zwar, dass sie Aggregate bilden können, es gibt aber weitere Möglichkeiten zur Interaktion funktioneller π -Systeme. Speziell Multichromophore, also Moleküle, die mehr als einen Fluorophor tragen, können diverse, potentiell interessante intramolekulare Interaktionen aufweisen. In dieser Arbeit sollen die Wechselwirkungen in verschiedenen Multichromophoren untersucht werden. Hierbei soll auf ein sogenanntes Gerüstkonzept zurückgegriffen werden. Dieses beinhaltet die Synthese eines inerten Molekülgerüsts aus mehreren einzelnen mit funktionellen Gruppen versehenen Fluorophoren.

Zu diesem Zweck kann die 1959 erstmalig beschriebene *Ugi-Reaktion*¹ herangezogen werden. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Vierkomponentenreaktion eines Aldehyds oder Ketons mit einem Amin, einer Carbonsäure und einem Isonitril zu einem Bisamid (Schema 4). Dieses Bisamid hat den Vorteil, dass es durch seine Amidbindungen sehr stabil ist.



Schema 4: Die *Ugi-Reaktion*.

Wählt man nun als Edukte mit den benötigten funktionellen Gruppen versehene Chromophore für die *Ugi-Reaktion* aus (Abbildung 11), lassen sich im optimalen Fall interessante Phänomene wie Mischfarben und/oder Energietransfers zwischen den einzelnen Chromophoren beobachten.

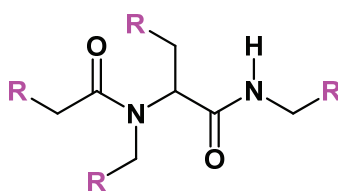


Abbildung 11: Schematisch dargestelltes Zielmolekül, R = Chromophor.

Wählt man die Absorptions- und Emissionsmaxima der einzelnen Chromophore so aus, dass das Emissionsmaximum eines Rests in das Absorptionsmaximum eines anderen fällt, sollten die eben genannten Mischfarben auch bei einzelnen bestimmten Wellenlängen anregbar sein. Bei geeigneter Wahl der Emissionsmaxima könnte sich theoretisch auch die schwer zu erhaltende Weißlichtemission erzielen lassen.

Ziel der Arbeit war es also, eine Reihe von Molekülen zu synthetisieren, in denen mehrere, identische wie verschiedene, Fluorophore an ein inerte Gerüst gekoppelt sind und so ohne Wechselwirkungen mit dem Gerüst, miteinander interagieren können. Absorptions- und emissionsspektroskopische Untersuchungen sollten Aufschluß über intramolekulare Fluorophor-Wechselwirkungen geben.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

3.1.1 Fluorophore in der Technik

Fluoreszente Substanzen kommen in einer Vielzahl von Bereichen der Forschung, Industrie und Medizin zum Einsatz. Cyanine sind eine weithin bekannte und gut erforschte Substanzklasse²⁰, von denen hier ein Vertreter vorgestellt werden soll. Thiazolorange ist als isolierter Chromophor wenig bis gar nicht fluoresziert (Abbildung 12).

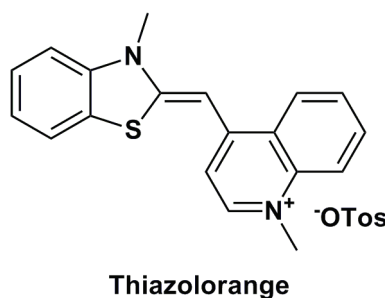


Abbildung 12: Thiazolorange.

Bindet sie jedoch an das richtige Substrat, zeigt sich plötzlich eine intensive Fluoreszenz mit einem Maximum bei 530 nm. Zu den geeigneten Substraten gehört die doppelsträngige DNA, wobei hier das Homodimer TOTO von Thiazolorange verwendet wird.²¹ In der Analyse von Retikulozyten, juvenilen roten Blutkörperchen, in der Durchflusszytometrie findet Thiazolorange ebenfalls Verwendung.²²

Auch die Rhodacyanine finden in verschiedenen Einsatzgebieten Anwendung. So sind sie zum Beispiel als Anti-Tumor-Medikamente in der Phototherapie im Einsatz.²³ Ein besonders interessanter Vertreter dieser Substanzklasse ist eine Verbindung namens MKT-077 (Abbildung 13).

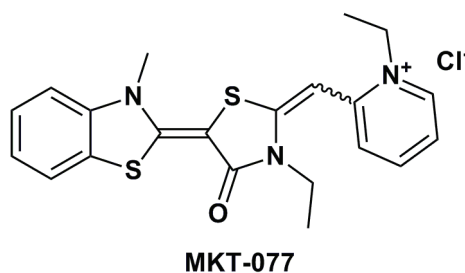
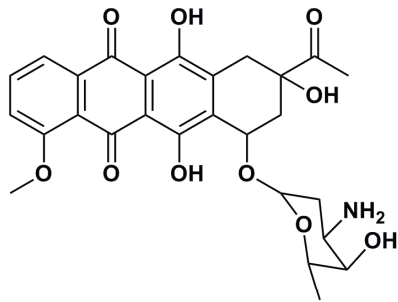


Abbildung 13: Das Rhodacyanin MKT-077.

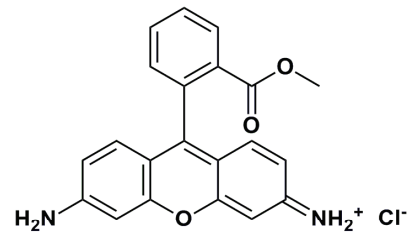
Neben ihrer Funktion als potentiell Malariamedikament²⁴ besaß die Substanz großes Potential in der Behandlung von anderweitig chemotherapie-resistenten soliden Tumoren.²⁵ Es stellte sich jedoch während der klinischen Studien zu diesem Wirkstoff heraus, dass er in den eingesetzten Konzentrationen schädlich für die Nieren der Versuchstiere war, was dazu führte, dass die klinischen Studien abgebrochen wurden. Neue Erkenntnisse von *Deocaris et al.* deuten jedoch an, dass die Substanz, wenn sie in sehr niedrigen Konzentrationen verabreicht wird, weiterhin stark wirksam ist, ohne jedoch eine nennenswerte Toxizität zu zeigen.²⁶

Auf dem Gebiet der Phototherapie gibt es eine Vielzahl von potentiell wirksamen Substanzen. Es soll hier kurz die Wirkungsweise der Phototherapie von Tumoren erklärt werden. Es muss zuerst ein passender Fluorophor gefunden werden, der sich im Tumorgewebe anreichert. Dieser wird dann mit Licht bestrahlt, woraufhin er zuerst in den angeregten Singulett-Zustand übergeht. Bei diesem Fluorophor muss aber der Übergang in den Triplett-Zustand extrem begünstigt sein, damit er aus diesem dann die antitumor-aktive Spezies bilden kann. Dies kann auf zwei Wegen geschehen. Einerseits kann der Fluorophor durch die photonische Anregung zu einem Radikal reagieren, welches dann, durch Reaktion mit Sauerstoff, die aktive Spezies (unter anderem Peroxide, ein Hydroxy-Radikal, ein Superoxid-Radikalanion $O_2^{\cdot-}$) bildet, die dann den Tumor angreift. Andererseits kann der Fluorophor auch seine aufgenommene Energie auf ein Sauerstoffmolekül übertragen und daraus so den hochreaktiven Singulett-Sauerstoff bilden.

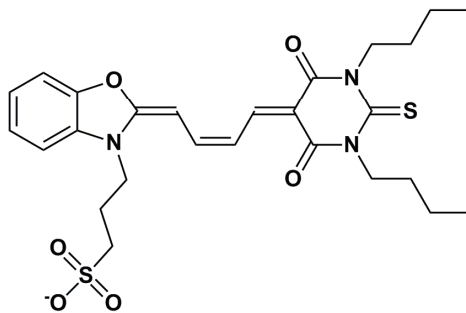
Zu den Fluorophoren, die für den Einsatz in der Phototherapie in Frage kommen, gehören zum Beispiel Anthracycline, Xanthen-Farbstoffe, Merocyanine und Triarylmethan-Farbstoffe (Beispiele in Abbildung 14).²⁷



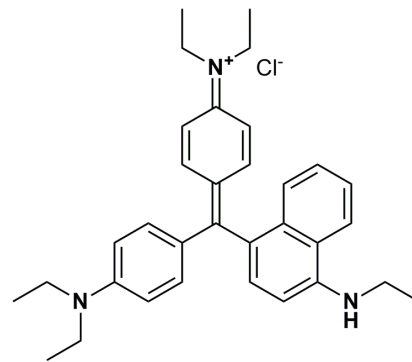
Daunorubicin
Anthracyclin-Farbstoff



Rhodamin 123
Xanthen-Farbstoff



Merocyanin 540



Nachtblau (Victoria Blau B)
Triarylmethan-Farbstoff

Abbildung 14: Fluorophore, die in der Phototherapie zum Einsatz kommen.

3.1.2 Fluoreszenz

Bestrahlt man ein Molekül mit Licht der richtigen Wellenlänge, wird dieses absorbiert. Bestimmte starre Moleküle, zum Beispiel polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe oder Heterozyklen, geben einen Teil dieses absorbierten Lichtes in Form von Licht einer höheren Wellenlänge wieder ab. Dieses Phänomen bezeichnet man, falls diese Emission aus einem elektronisch angeregten, also energetisch höheren Singulett-Zustand zustande kommt, als *Fluoreszenz*. Dies soll im Folgenden anhand des *Jablonski*-Termschemas erklärt werden. (Abbildung 15).

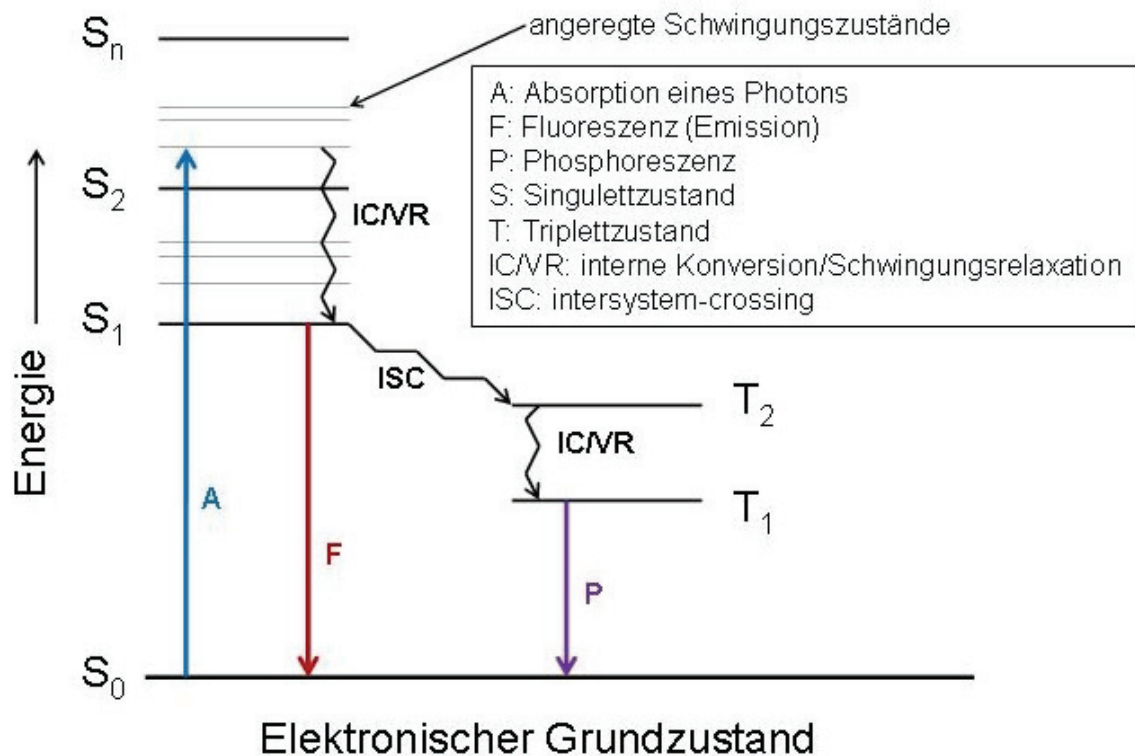


Abbildung 15: Das Jablonski-Termschema.

Das Molekül befindet sich anfänglich im elektronischen Grundzustand S_0 . Durch die Absorption eines Photons wird ein energetisch höherer Schwingungszustand eines angeregten Singulett-Zustands, hier S_2 , besetzt. Diese Anregung liefert eine Erklärung für das Entstehen von Absorptionsspektren im UV- und sichtbaren Wellenlängenbereich. Eine Folge dieser Anregung ist das Zurückspringen auf niedrigere Schwingungsniveaus entweder durch Schwingungsrelaxation (*vibronic relaxation, VR*) oder durch *Innere Umwandlung (internal conversion, IC)* in den angeregten Singulett-Zustand S_1 . Nun kann das Molekül durch Emission von Licht wieder in den elektronischen Grundzustand zurückkehren, was als Fluoreszenz bezeichnet wird. Die Energie der Emission kann hierbei nicht höher sein als die durch Absorption aufgenommene, da beim Übergang in den Schwingungsgrundzustand Teile der absorbierten Energie nicht mehr für die folgende Emission zur Verfügung stehen. Es kann auch zu einem sogenannten *intersystem-crossing* kommen, wobei das Molekül unter Spinumkehr in einen angeregten Triplettzustand übergeht. Die Strahlung, die aus diesem elektronisch angeregten Triplettzustand abgegeben wird, bezeichnet man als *Phosphoreszenz*.

3.1.3 Quantenausbeute

Hierbei handelt es sich um das Verhältnis der Anzahl der emittierten (N_E) zu den absorbierten (N_A) Photonen. Der Wert der Quantenausbeute liegt zwischen null und eins. Zur Bestimmung einer relativen Quantenausbeute (Quantenausbeute einer Substanz im Vergleich zu einem Standard) wird häufig Diphenylanthracen als Standard verwendet. Diese Verbindung besitzt beispielsweise eine Quantenausbeute von 0.9.

Es gibt diverse Mechanismen, durch welche die Quantenausbeute eines Moleküls vermindert wird. Dabei sei zuerst die sogenannte Stoßlöschung genannt, bei der das angeregte Molekül durch den Zusammenstoß mit einem geeigneten Molekül seine Energie an diesen Stoßpartner abgibt. Das Molekül könnte auch durch seine Anregung mit Photonen reaktiver geworden sein und seine aufgenommene Energie in intra- oder intermolekularen Reaktionen abgeben. Ebenso kann das angeregte Molekül seine Energie durch die Bildung eines nicht-fluoreszenten Komplexes verlieren. Eine andere Möglichkeit der Fluoreszenzlöschung wäre auch ein sogenannter photoinduzierter Elektronentransfer (PET),²⁸ bei dem das angeregte Molekül seine Energie in eine Redoxreaktion mit sich selbst oder einem anderen Partner investiert. Ein möglicher Mechanismus der Löschung ist auch der sogenannte Fluoreszenz-Resonanz- oder Förster-Resonanz-Energietransfer.²⁹ Hierbei muss es aber nicht zwangsläufig zur Auslöschung der Fluoreszenz kommen. Die übertragene Energie kann genauso von einem weiteren fluoreszenten Molekül, oder Fluorophor, aufgenommen und als emittiertes Licht wieder abgegeben werden.

3.1.4 Energietransfer

Wenn eine Substanz angeregt wird, kann sie als sogenannter „Donor-Fluorophor“ fungieren und ihre aufgenommene Energie auf eine weitere Substanz, den Akzeptor-Fluorophor, übertragen. Dieser Energietransfer zwischen zwei Substanzen kann strahlungslos über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verlaufen und wird als *Förster-Resonanz-Energietransfer* (FRET)²⁹ bezeichnet. Dieser Energietransfer geschieht für gewöhnlich, wenn der Abstand der Chromophore bei ungefähr 10 nm liegt. Eine weitere Bedingung ist, dass das *Überlappungsintegral* (die Überlappung zwischen Emissionsspektrum des Donors und Absorptionsspektrum des Akzeptors, hier in grau dargestellt (Abbildung 16)) möglichst groß ist.³⁰

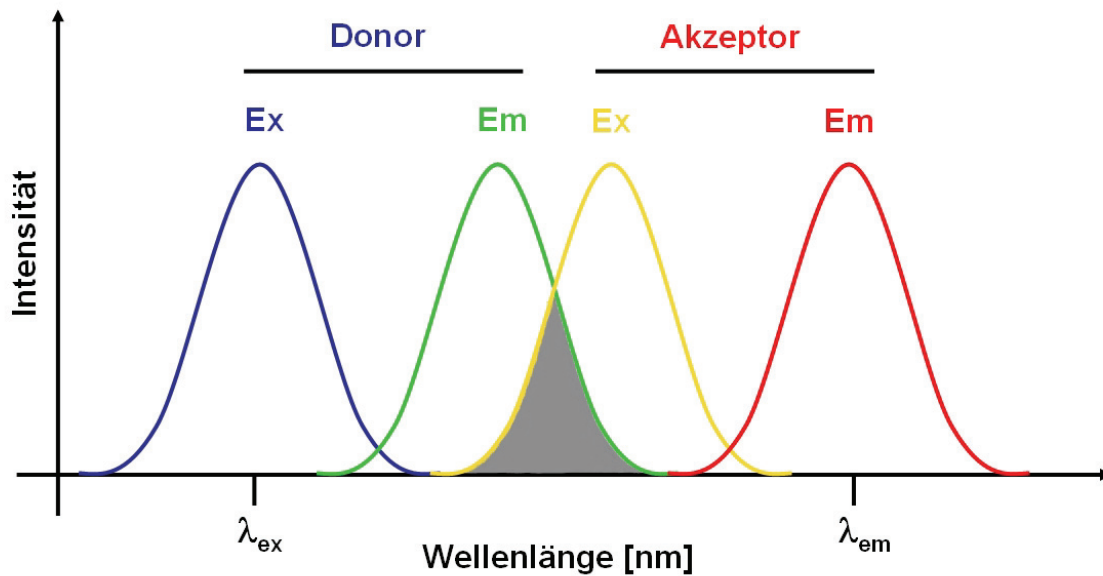
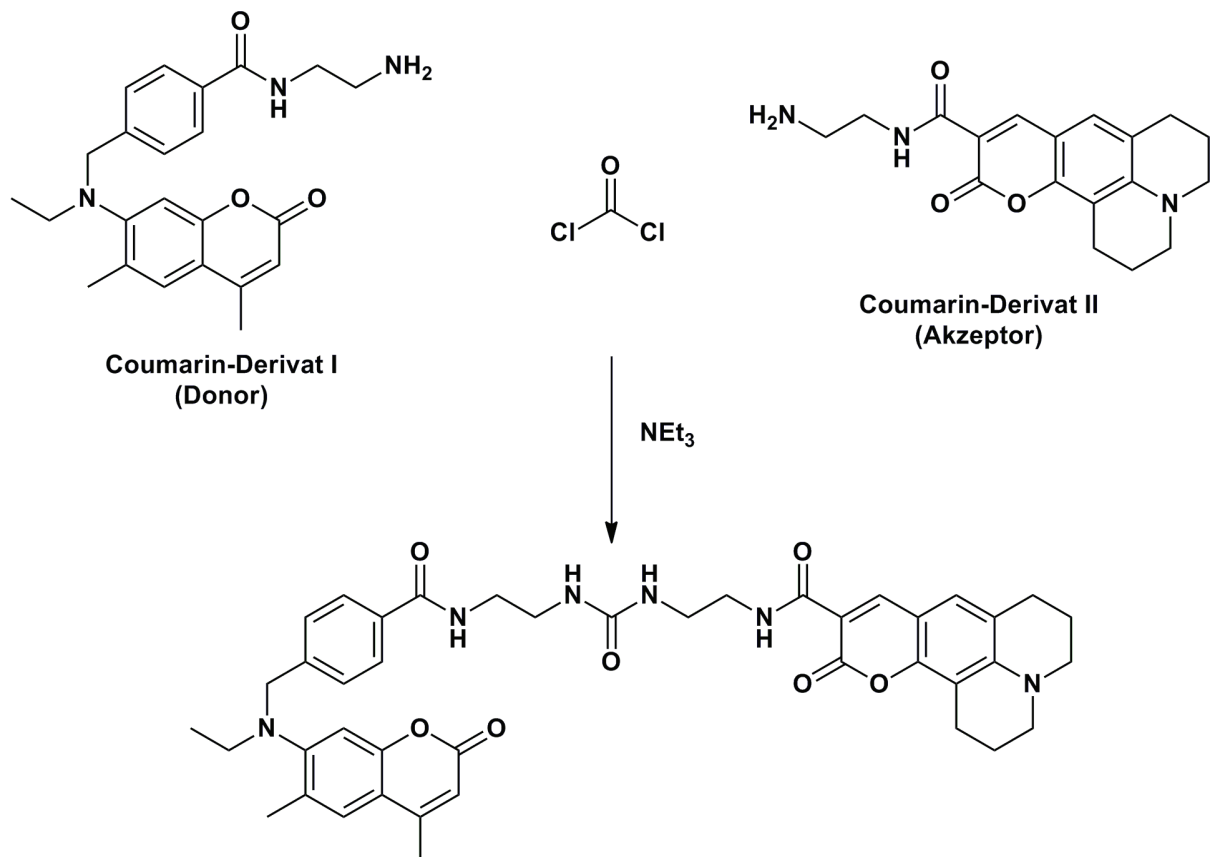


Abbildung 16: In grau dargestellt das Überlappungsintegral von Donor und Akzeptor.

Dieses Phänomen wird unter anderem in der Biochemie als molekulares Lineal verwendet, da die Intensität des Energietransfers und damit der Emission direkt mit dem Abstand von Donor und Akzeptor zusammenhängt.³¹ Eine weitere Anwendung liegt in der Detektion von Phosgen.³² Zwei Coumarin-Farbstoffe reagieren mit anwesendem Phosgen zu einem Molekül, welches dann durch FRET eine charakteristische Fluoreszenz-Emission zeigt (Schema 5).



Schema 5: Chromophorgemisch zur Detektion von Phosgen.

Die beiden mit einer Amino-Gruppe versehenen Coumarine bilden mit Phosgen eine Harnstoffbrücke, welche dann den Molekülen die Interaktion und damit den Energietransfer erlaubt.

Auch die Natur bedient sich des Resonanzenergietransfers. Der *Lichtsammelkomplex* der Pflanzen, welcher eine entscheidende Rolle in der Photosynthese innehat, könnte ohne FRET nicht so effektiv Energie aus dem Sonnenlicht gewinnen.³³

Liegt der Abstand zwischen Donor und Akzeptor dagegen unter einem bis zwei Nanometern, kommt es zum *Dexter-Transfer*,³⁴ einem strahlungslosen Transfer von Energie angeregter Elektronen. Auch dieser kommt im Lichtsammelkomplex im Zuge der der Photosynthese zur Geltung. Unter Umständen kann es aber auch, wie bereits oben erwähnt, zu echten Elektronentransferreaktionen kommen.

3.1.5 Photoinduzierter Elektronentransfer

Für diese Art der Energieübertragung/Fluoreszenzlöschung, kann man zwei denkbare Mechanismen aufstellen (Abbildung 17). Der angeregte Fluorophor F kann

seine Energie sowohl in einem reduktiven als auch nach einem oxidativen Mechanismus abgeben.³⁵ Aus dem Elektronendonator und -akzeptor bilden sich bei einem photoinduzierten Elektronentransfer ein ladungsgetrennter Zustand, der ohne Emission eines Photons durch Rekombination wieder in den Grundzustand zurückkehren kann.

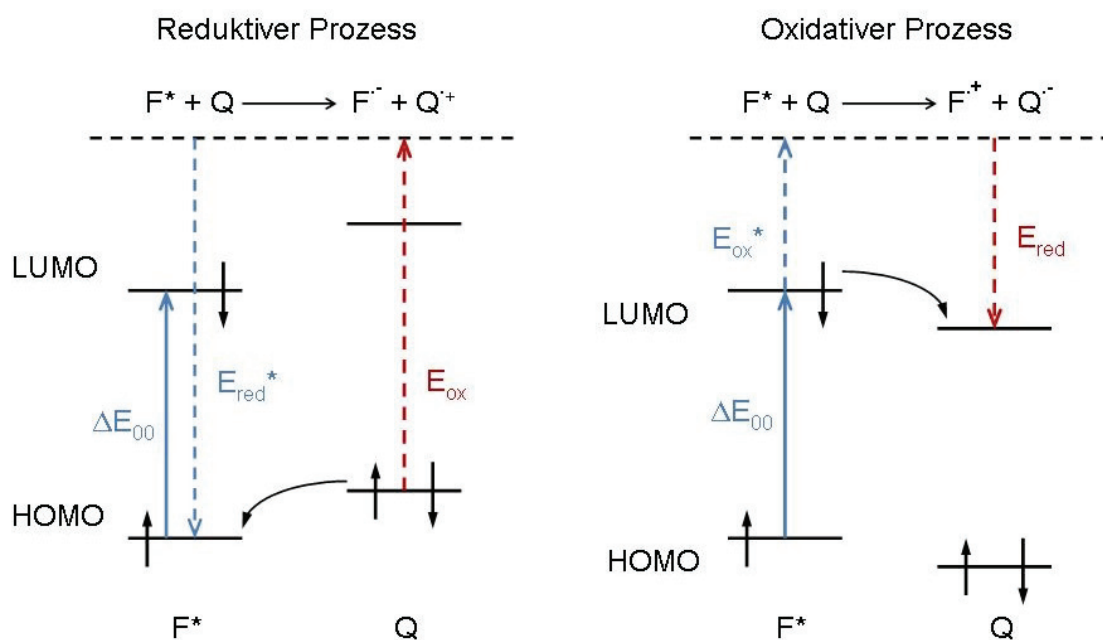


Abbildung 17: Zwei verschiedene Mechanismen des photoinduzierten Elektronentransfers.

Der angeregte Fluorophor F agiert im reduktiven Prozess als Elektronenakzeptor. Für den Fall, dass das HOMO des angeregten Fluorophors energetisch niedriger als das des elektronenreichen Quenchers Q liegt, kann der Quencher ein Elektron auf das HOMO des Fluorophors übertragen. Dabei bildet der Fluorophor ein Radikalanion und der Quencher ein Radikalkation. Dagegen dient der angeregte Fluorophor F im Falle eines oxidativen Prozesses als Elektronendonator. Liegt das LUMO des Quenchers energetisch niedriger als das LUMO des angeregten Fluorophors, wird das Elektron aus dem LUMO des Fluorophors in das LUMO des Quenchers transferiert. Hierbei gilt es zu bedenken, dass der Mechanismus des Elektronentransfers von den Oxidations- und Reduktionspotentialen des Grund- und angeregten Zustands abhängt.

Um die Wahrscheinlichkeit eines photoinduzierten Elektronentransfers zu bestimmen und um Aussagen über den bevorzugten Mechanismus machen zu können, kann man die *Rehm-Weller-Gleichung*³⁶ verwenden.

3.1.6 *Rehm-Weller-Gleichung*

Bei der *Rehm-Weller-Gleichung*³⁶ geht man von den Redoxpotentialen des potentiellen Donors und Akzeptors und der Anregungsenergie E_{00} , die aus den UV- und Fluoreszenzspektren des Chromophors erhalten wird, aus. Anhand dieser Werte kann die Freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers näherungsweise abgeschätzt werden. Alle eingesetzten lösungsmittelabhängigen Werte wurden in Acetonitril bestimmt.

$$\Delta G_{PET} = E_{D+/D} - E_{A/A^-} - E_{00} - \Delta G^0_{solv}$$

Für den reduktiven Reaktionsweg gilt: $E^0_{Ox} = E^0(Q^+/Q)$ und $E^0_{Red} = E^0(F/F^-)$.

Für den oxidativen Reaktionsweg gilt: $E^0_{Ox} = E^0(F^+/F)$ und $E^0_{Red} = E^0(Q/Q^-)$.

$E_{D+/D}$ ist das Oxidationspotential des Donors, E_{A/A^-} das Reduktionspotential des Akzeptors. E_{00} ist der Energieabstand von HOMO und LUMO des Moleküls, auch zu beschreiben als die Anregungsenergie des Moleküls, welche sich wie folgt berechnen lässt:

$$E_{00} = 12398.1/(\lambda_{ex} \cdot 10)$$

mit λ_{ex} : Mittelwert aus Absorptions- und Emissionswellenlänge

ΔG^0_{solv} ist ein in der *Rehm-Weller-Gleichung* verwendeter Korrekturterm, der das Coulomb-Potential für die beiden ionisierten Verbindungen enthält. Dieser Wert ist in polaren Solventien wie Acetonitril relativ klein und wurde in den in dieser Arbeit angestellten Berechnungen vernachlässigt, soll hier aber der Vollständigkeit halber erklärt werden. ΔG^0_{solv} kann mittels der Formel

$$\Delta G^0_{solv} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r_{DA}}$$

berechnet werden. Dabei ist e die Elementarladung eines Elektrons ($1.6022 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ($8.8542 \cdot 10^{-12}$ C V⁻¹ m⁻¹), ϵ_s die

Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (37.5 für Acetonitril) und r_{DA} der Abstand zwischen Donor und Akzeptor.

3.1.7 Intramolekulare Excimere

Eine andere Art der Wechselwirkung, die keinen Energie- oder Elektronentransfer beinhaltet, ist die Bildung von Excimeren. Bei manchen Chromophoren sind in der Vergangenheit Wechselwirkungen beobachtet worden, wenn zwei Chromophore der gleichen Sorte zur Aggregation „gezwungen“ werden.³⁷ So wird zum Beispiel in der Biochemie diese Eigenschaft bei Pyren verwendet, um bestimmte Moleküle oder Funktionalitäten zu markieren. Die an die Moleküle gebundenen Pyren-Einheiten haben einen bestimmten Abstand zueinander, der es ihnen ermöglicht, zu interagieren, wodurch die Emission der Moleküle eine bathochrome Verschiebung erfährt. Diese kann genutzt werden, um bestimmte Sachverhalte zu untersuchen. *Nishizawa et al.*³⁸ haben die intermolekulare Excimerenbildung genutzt, um Pyrophosphate fluoreszenzspektroskopisch nachzuweisen. Hierbei wird mit Guanidin substituiertes Pyren genutzt, welches an Pyrophosphat-Einheiten gebunden wird (Abbildung 18).

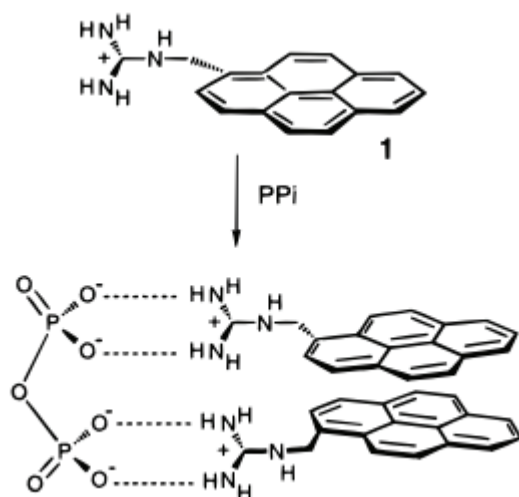


Abbildung 18: Markieren von Pyrophosphaten mittels eines Pyrenmarkers.³⁸

Durch die induzierte räumliche Nähe der Pyren-Einheiten können diese interagieren und zeigen so ein verändertes Emissionsspektrum (Abbildung 19).

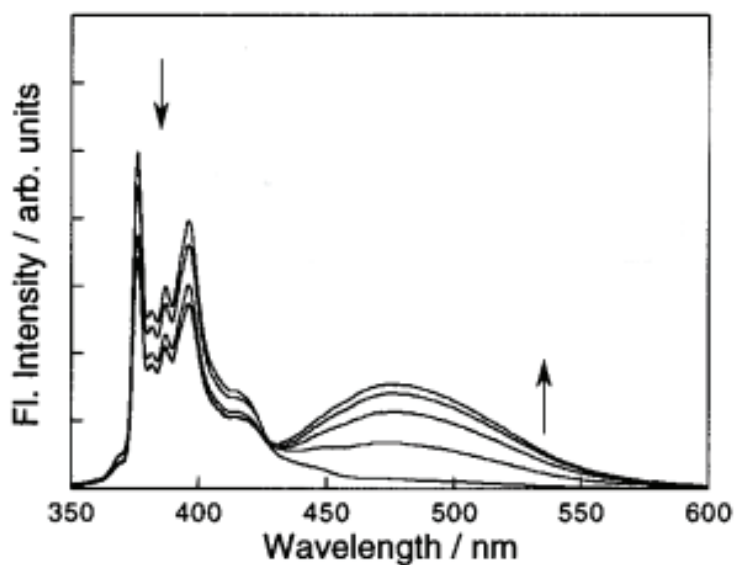
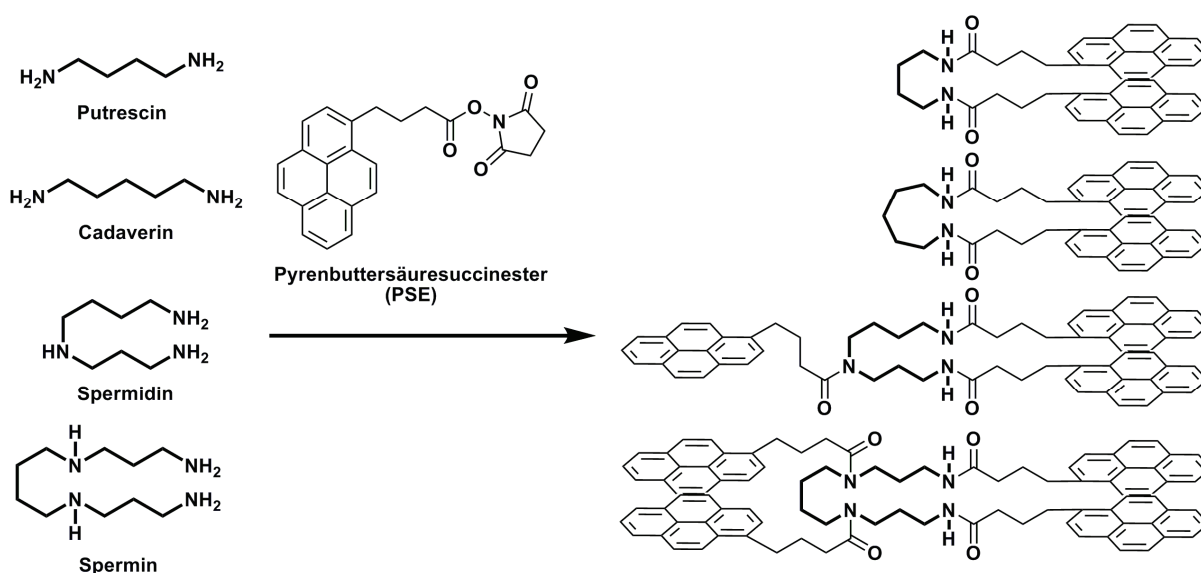


Abbildung 19: Veränderung des Emissionsspektrums von Pyren durch Interaktion, aufgenommen in MeOH bei 298 K.³⁸

Wie in der Abbildung zu sehen ist, nimmt die Emission des freien Pyrens zwischen 350 und 450 nm ab, während die neue Emissionsbande des Excimers ab 450 nm zunimmt. Diese Vorgehensweise wurde auch von Nohta *et al.*³⁹ verwendet, um bestimmte Polyamine, die in der Tumorforschung Potential zeigen, fluoreszenzspektroskopisch nachzuweisen (Schema 6).

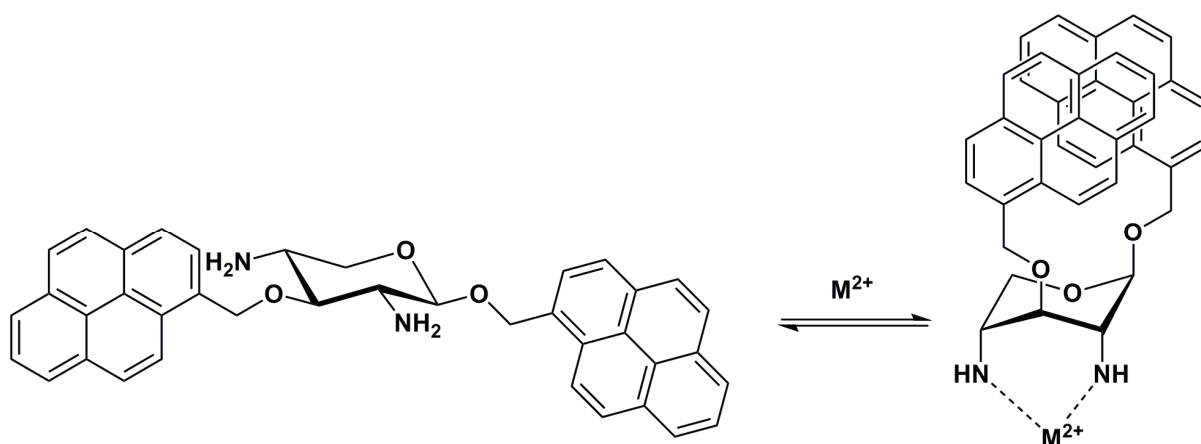


Schema 6: Detektion diverser Polyamine durch Markierung mit Pyren.

Die Excimerenbildung von Pyren kann sowohl zur Detektion von Anionen als auch Kationen herangezogen werden. In der Vergangenheit haben sich

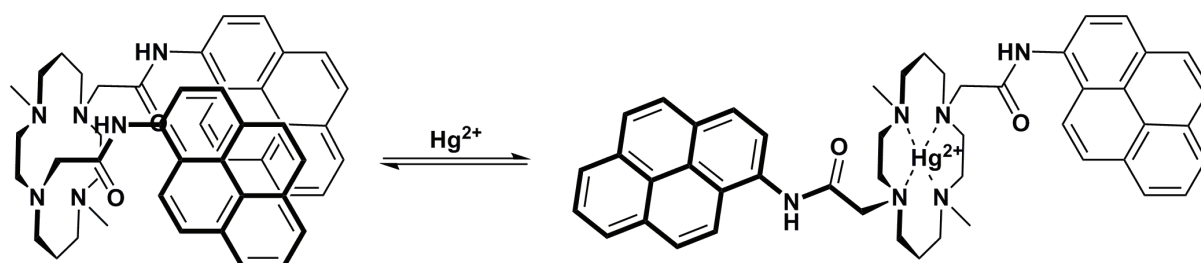
verschiedene Arbeitsgruppen die Ringinversion des Cyclohexan-Rings zunutze gemacht, um Ca^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen mit Hilfe von Pyren-Excimeren zu detektieren.⁴⁰

Yuasa et al. konnten in Analogie dazu selektiv Zn^{2+} - und Cd^{2+} -Ionen mit Hilfe eines mit zwei Pyren-Einheiten versehenen Zuckerderivats, eines sogenannten *hinge sugars*, detektieren (Schema 7).⁴¹



Schema 7: Detektion von Metallionen mittels eines Pyren-markierten Zuckerderivats.

Der mit Pyren substituierte Zucker zeigt ohne Anwesenheit von Metallionen nur das normale Emissionsspektrum von Pyren. Sind aber Zn^{2+} - oder Cd^{2+} -Ionen anwesend, ist deutlich das neue bathochrom verschobene Emissionsmaximum des Pyren-Excimers im Fluoreszenz-Spektrum zu erkennen. Die Detektion von Metallionen kann aber auch mit einem "umgekehrten" System vollführt werden. Zwei über eine Amid-Brücke an ein Cyclam gebundene Pyren-Einheiten kommen sich in ihrer normalen Struktur nahe und bilden ein Excimer (Schema 8).⁴²



Schema 8: Detektion von Quecksilber-Ionen mittels eines Pyren-markierten Cyclams.

In Anwesenheit von Quecksilber(II)-Ionen, die im Cyclam komplexiert werden, verändert sich die Konformation des Cyclam-Rings, die Pyren-Ringe entfernen sich

voneinander und die Excimer-Fluoreszenz verschwindet. Auf diesem Prinzip basiert auch eine ähnliche Anordnung mit einem Calix[4]aren und vier Pyreneinheiten, die zur selektiven Detektion von Chlorid-Ionen genutzt werden können.⁴³

Auch für mehrere andere Moleküle, darunter Naphthalen, wurde eine Bildung von Excimeren nachgewiesen, wenngleich mittels einer völlig anderen Methodik. *Wang* und *Wenz*⁴⁴ nutzten dabei verschiedene modifizierte Cyclodextrine, um diverse polyzyklische Aromaten, darunter auch Naphthalen, wasserlöslich zu machen (Abbildung 20).

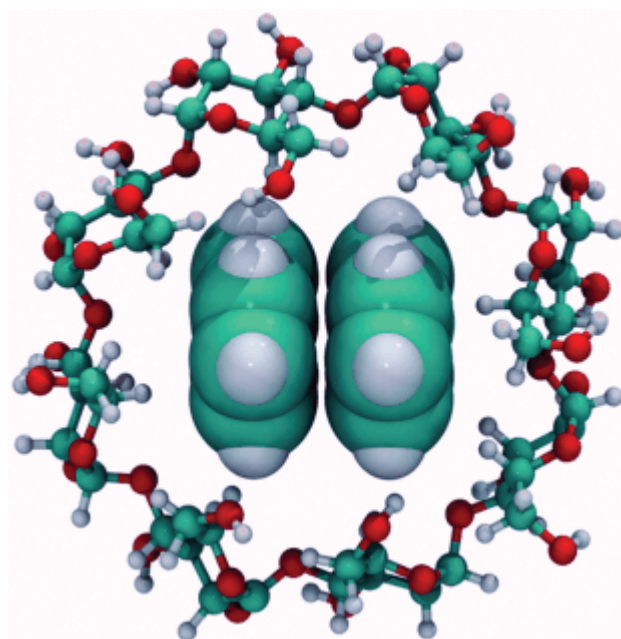
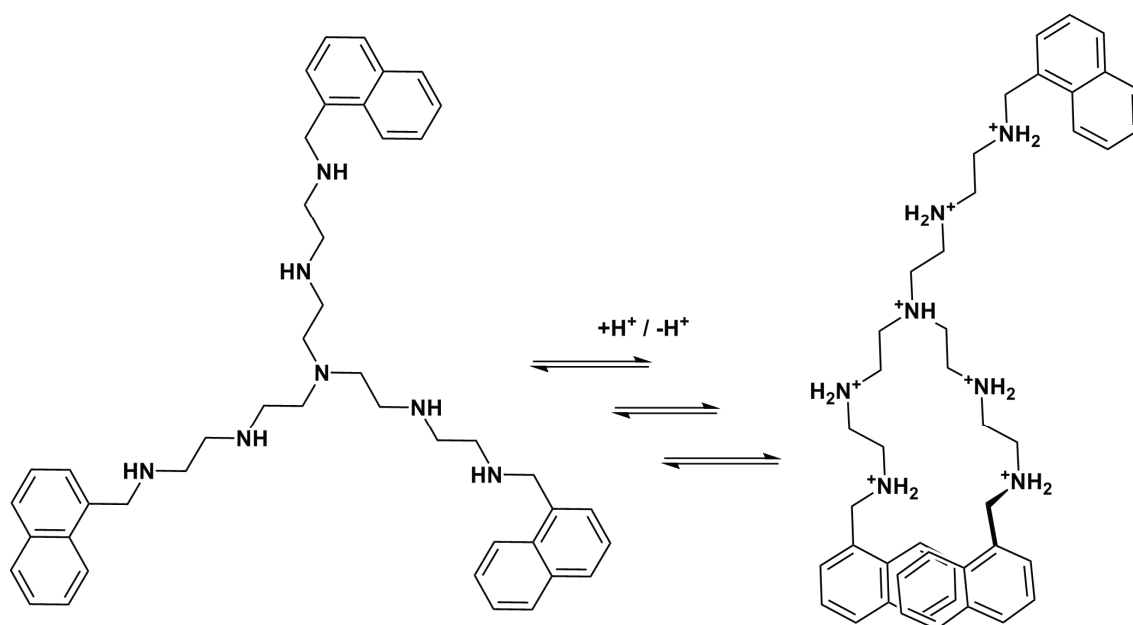


Abbildung 20: Zwei Naphthalenmoleküle in einem Cyclodextrin komplexiert.⁴⁴

In diese Cyclodextrine wurden jeweils zwei polyzyklische Aromaten eingelagert. Bei der anschließenden fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung dieser Komplexen ergab sich für alle eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums, welches in manchen Fällen erheblich von der Emission der einzelnen Aromaten abwich.

Auch die Excimer-Bildung von Naphthalenen findet eine Anwendung. In einem tripodalen System werden drei Naphthalen-Einheiten sowohl als pH- als auch als Temperatur-Sensor eingesetzt.⁴⁵ Bei Raumtemperatur und neutralem pH sieht man überwiegend die monomere Fluoreszenz von Naphthalen. Je niedriger der pH eingestellt wird und je höher der Protonierungsgrad des Moleküls damit wird, desto stärker wird die Excimer-Bildung (Schema 9).



Schema 9: Excimerenbildung im tripodalen System durch pH-Änderung.

Die Excimer-Fluoreszenz ist größtenteils den Verbindungen MH_6^{6+} und MH_7^{7+} zuzuschreiben. Bei höheren pH-Werten wird das Molekül deprotoniert und die nun freien Elektronenpaare der Stickstoffatome löschen die Excimer-Fluoreszenz durch Elektronentransfer auf die angeregten Naphthalen-Moleküle (Abbildung 21).

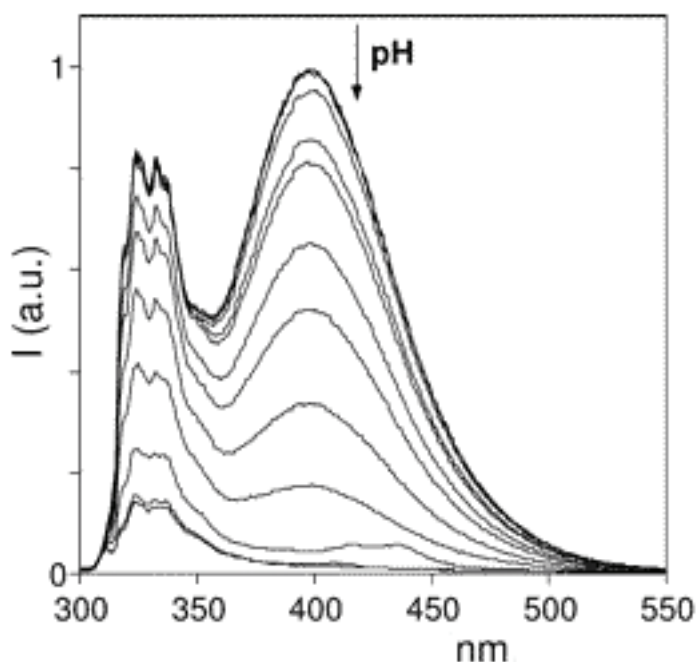


Abbildung 21: Emissionsspektrum des tripodalen Systems in Abhängigkeit des pH (pH = 0.8 bis 10.48), aufgenommen in 0.15 mol/l NaCl aq. bei 293 K.⁴⁵

Auch durch Temperaturänderungen lässt sich die Fluoreszenz des Sensors verändern. Hierbei ist die Aktivierungsenergie der Excimerbildung der limitierende Faktor. Bei niedrigen Temperaturen werden so gut wie keine Excimere gebildet, bei Erhöhung der Temperatur nimmt dann die Intensität der Excimer-Fluoreszenz um ungefähr 4.5 % pro Grad Celsius zu (Abbildung 22).

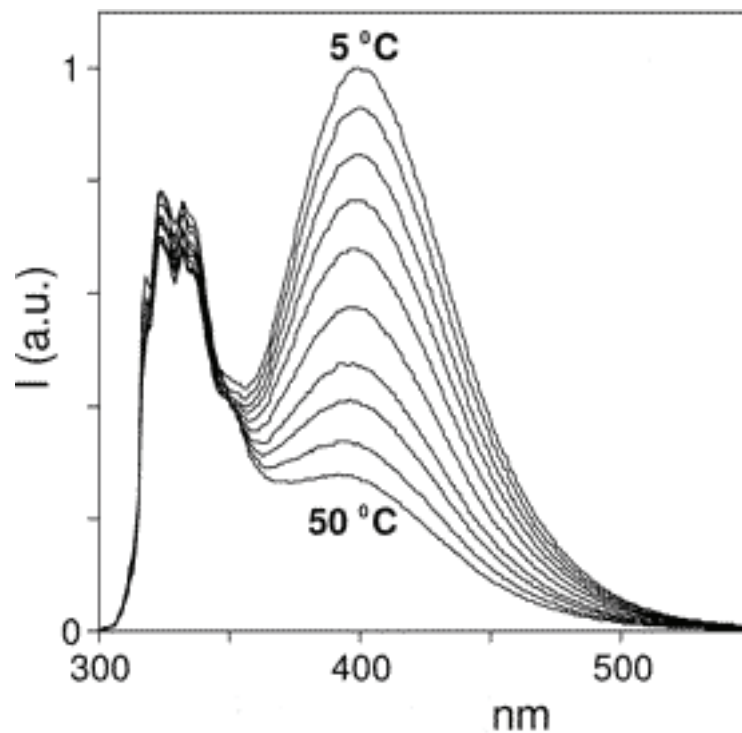
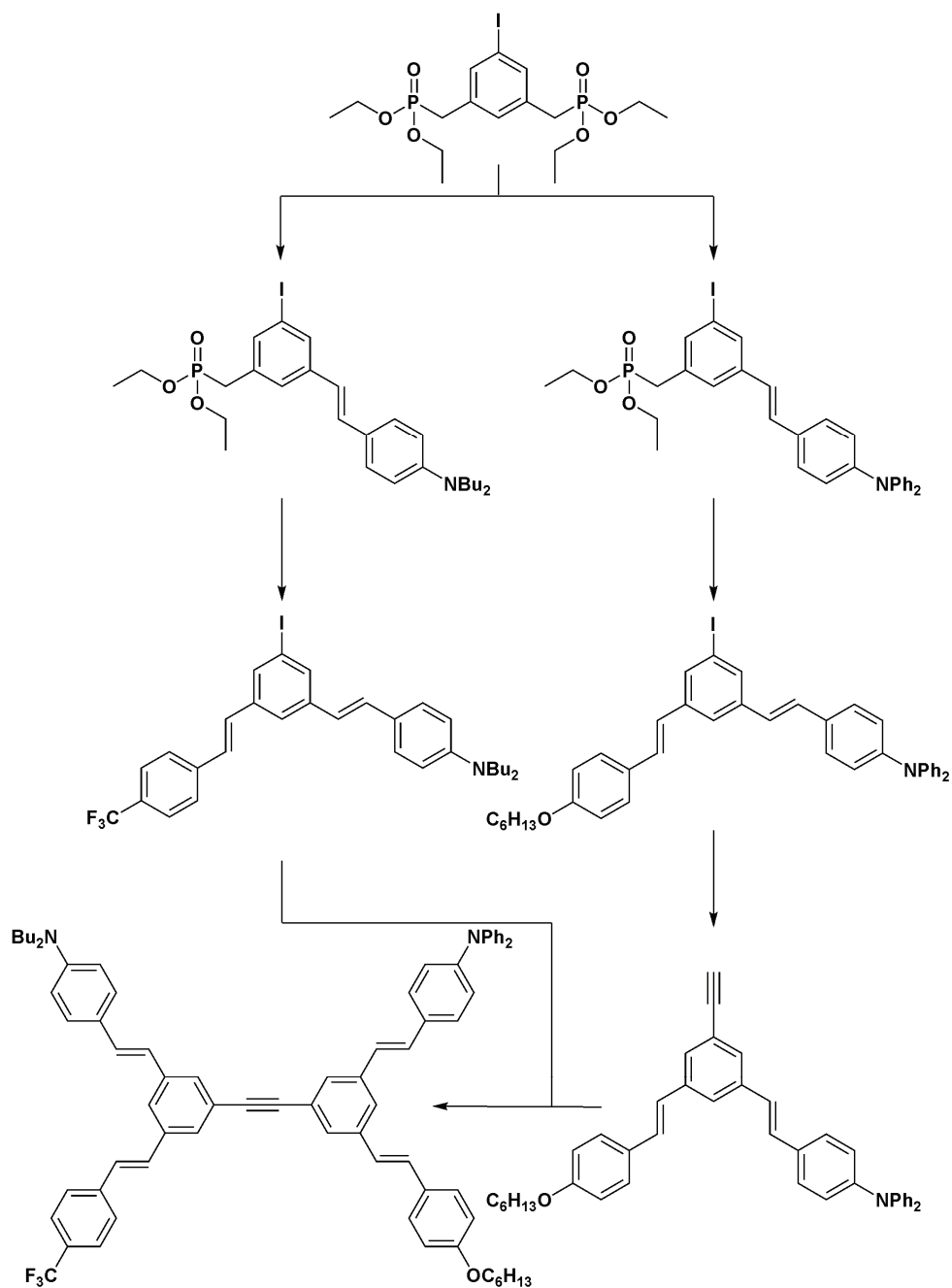


Abbildung 22: Emissionsspektrum des tripodalen Systems in Abhängigkeit der Temperatur (5 bis 50 °C), aufgenommen in 0.15 mol/l NaCl aq. bei pH = 1.⁴⁵

3.1.8 Multichromophore

Multichromophore sind eine interessante Molekülart, die eine Vielzahl von Anwendungen besitzen. Sie kommen auf so diversen Gebieten wie der Lichtsammlung (*light harvesting*),⁴⁶ der Optoelektronik⁴⁷ und der Sensortechnik⁴⁸ zum Einsatz. Im *light harvesting* kommen sie durch ihre Fähigkeit, Kaskaden-Energietransfer⁴⁹ zu vollziehen, als Antennenmoleküle zum Einsatz.⁵⁰ Rodriguez-Lopez *et al.* haben eine interessante Art von Multichromophor, ein vierarmiges Tolan, entwickelt (Schema 10).⁵¹



Schema 10: Synthese eines mit vier Fluorophoren versehenen Multichromophors.

Dieses Molekül besitzt vier verschiedene fluorophore Substituenten, die bestimmte Kriterien erfüllen sollen. Sie sollten einen weiten Bereich von Absorptionswellenlängen abdecken, zwei verschiedene säure-sensitive Chromophore beinhalten und die Löslichkeit des Systems verbessern. Außerdem wurden die mit Aminogruppen versehenen Chromophore in unterschiedlichen Hälften des Moleküls angebracht, um dessen Verhalten im ganzen Molekül und in den einzelnen Hälften zu untersuchen. Zuerst wurden Absorptions- und Emissionsspektren der beiden „Hälften“ (geteilt an der Dreifachbindung) des

Moleküls aufgenommen. Das Absorptionsspektrum der mit CF_3 -substituierten Hälfte ist nur aus den zwei Absorptionen der einzelnen Chromophore zusammengesetzt. Das Emissionsspektrum ist kein additives Spektrum der beiden Emissionen der einzelnen Chromophore. Hierbei handelt es sich um eine bathochrome Verschiebung auf Grund von Ladungstrennungseffekten, die von einem Vorhandensein von sowohl elektronenziehenden als auch elektronenschiebenden Substituenten, trotz *meta*-Stellung, verursacht werden (Einschub in Abbildung 23). Das Emissionsspektrum der anderen Hälfte zeigt ausschließlich die Emission des Diphenylaminostilbens, wobei auch die Variation der Anregungswellenlänge keinen Unterschied im Spektrum verursacht. Dies führen die Autoren auf einen Energietransfer vom Hexyloxy-substituierten Stilben auf das Diphenylaminostilben zurück. Es gibt zwischen den beiden Elektronen spendenden Gruppen keine Ladungstrennung und deswegen auch, abgesehen vom Energietransfer, keine großen Veränderungen im Emissionsspektrum. Das Absorptionsspektrum des kompletten Tolans ist nur ein additives Spektrum aus den Absorptionsspektren der einzelnen Chromophore. Das Emissionsspektrum des Tolans verändert sich nicht mit der Anregungswellenlänge. Es ist im Vergleich zu den Emissionsspektren der einzelnen Chromophore bathochrom verschoben und lässt auf starke Wechselwirkung der Fluorophore im angeregten Zustand schließen (Abbildung 23).

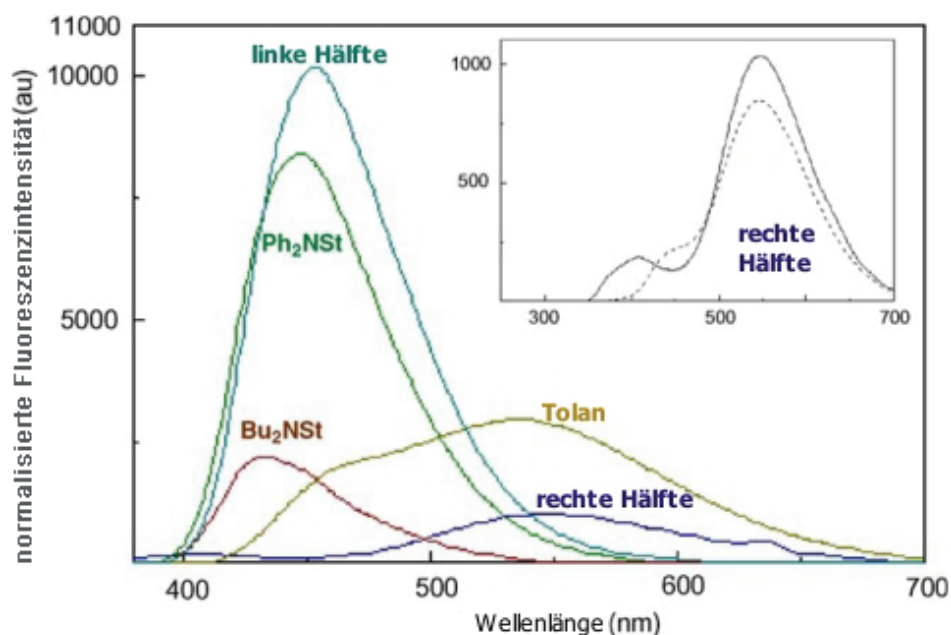


Abbildung 23: Emissionsspektren der einzelnen Chromophore, der beiden Hälften und des gesamten Tolans, aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K, bei Anregungswellenlängen zwischen 300 und 360 nm, St = Stilben.⁵¹

Wie bereits erwähnt besitzt das Tolanmolekül zwei basische Zentren, die protoniert werden können. Die schrittweise Zugabe von Trifluoressigsäure protoniert zuerst die NBu_2 -Gruppe, wodurch die Elektronendonator-Eigenschaften dieser Gruppe unterbunden werden und die Fluoreszenz bei ca. 550 nm abnimmt (Abbildung 24).

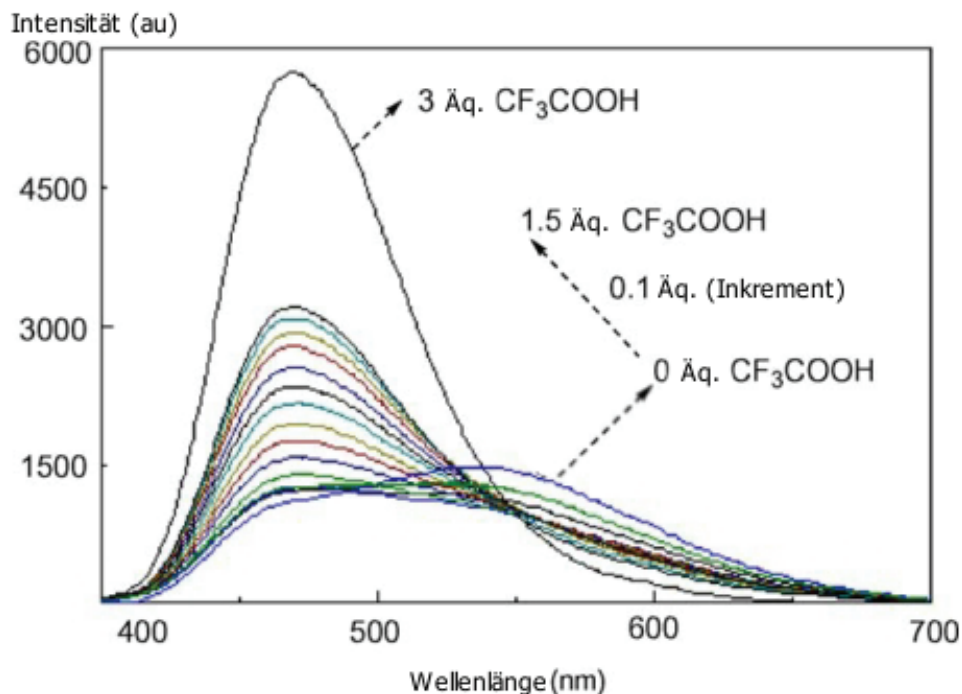


Abbildung 24: Änderung der Emission des Tolans mit steigendem pH, angeregt bei 300 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K.⁵¹

Das Signal bei ca. 470 nm nimmt jedoch mit zunehmender Protonierung zu. Wird das Molekül weiter mit Säure versetzt wird auch die Diphenylamino-Gruppe protoniert und die Fluoreszenz des Moleküls wird vollständig gequencht. Dieses Molekül ist folglich ein interessanter pH-Sensor, der außerdem rein phänomenologisch interessante Untersuchungen zu Wechselwirkungen und spektroskopischem Verhalten von Multichromophoren erlaubt.

Eine weitere interessante Anwendung für das Multichromophor-Konzept ist seine Kombination mit einer Nanomaschine, in diesem Falle einem Rotaxan. Nanomaschinen sind, wie der Name schon sagt, funktionierende Maschinen, die aus einem einzelnen Molekül bestehen. Rotaxane sind hierbei ein Sonderfall, da sie aus zwei mechanisch miteinander verbundenen Molekülen bestehen. Zum einen aus der Achse, einem linearen Molekül auf das dann das sogenannte Rad, ein Makrozyklus, aufgefädelt wird (Abbildung 25).

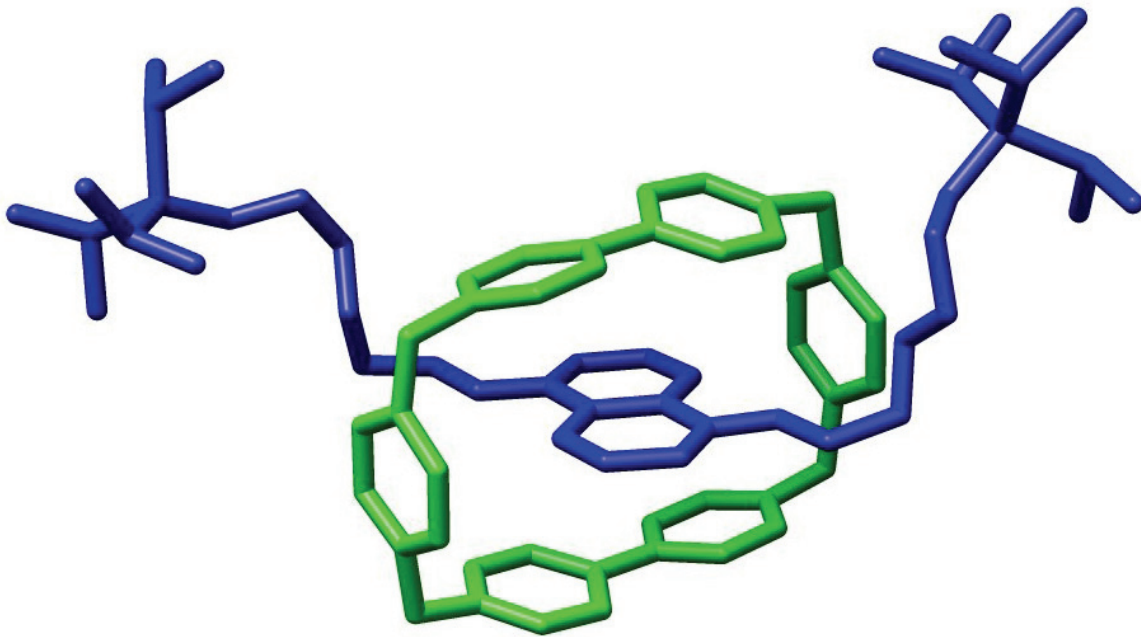


Abbildung 25: Kristallstruktur eines Rotaxans, in blau die Achse, in grün das Rad.⁵²

Diese beiden Bestandteile werden untrennbar miteinander verbunden, und zwar nicht durch chemische Bindung, sondern ausschließlich durch eine mechanische Verzahnung der beiden Bauteile. So lassen sich aus diesen mechanisch gekoppelten Molekülen⁵³ molekulare Maschinen wie Schalter oder sogar Muskeln herstellen.⁵⁴ Der Ansatz, Rotaxane mit mehreren Chromophoren zu versehen, ist ein wenig erforschtes Gebiet.⁵⁵ *Ceroni et al.* haben vor kurzem zwei Rotaxane synthetisiert, die als *light-harvesting molecules*, Lichtsammel-Moleküle, einsetzbar sind.⁵⁶ Als Donor-Chromophore, die in dieser Antenne das Licht sammeln, wurden mehrere Naphthalen-Moleküle an den Enden der Achse angebracht. Als Akzeptor wurde ein Pyrenmolekül an das Rad gekuppelt. Als Spacer an der Achse wurden entweder Ethin- oder Triazol-Gruppen eingesetzt (Abbildung 26).

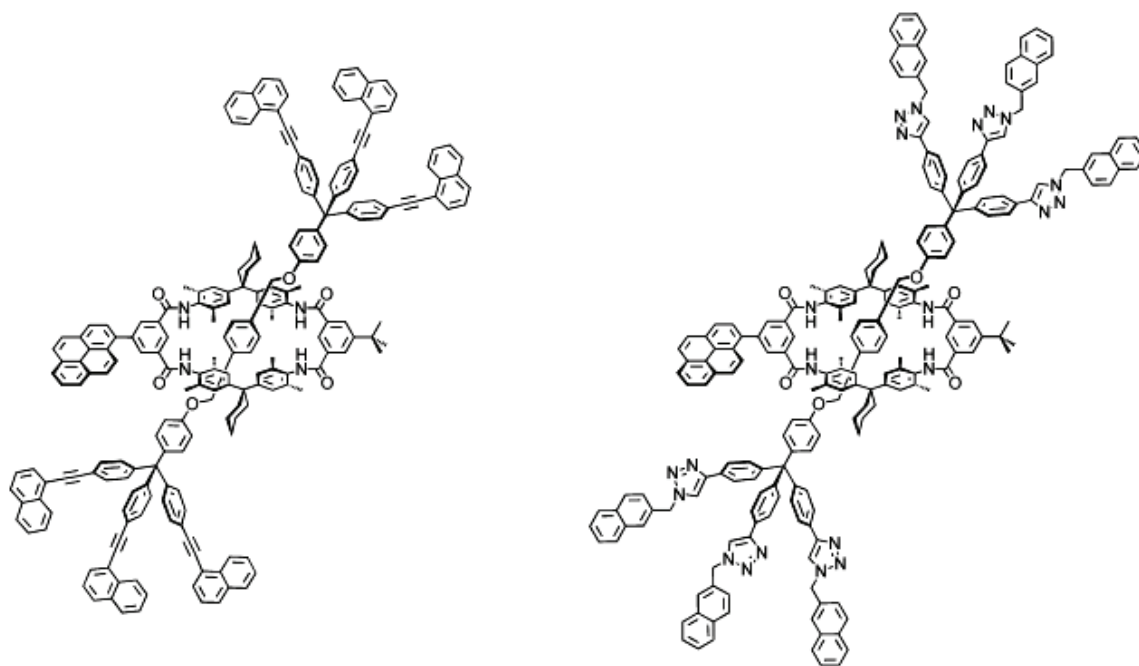


Abbildung 26: Lichtsammelnde Rotaxane.⁵⁶

Die UV- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchung dieser Moleküle ergab, dass es bei Anregung auf die charakteristische Absorptionswellenlänge der Naphthalen-Moleküle zu einem sehr effizienten Energietransfer auf den Pyren-Chromophor kam. Durch diese Verbindungen konnten die Energietransfer-Prozesse in mechanisch verbundenen Molekülen untersucht werden. Die Autoren prognostizieren bei fortschreitender Forschung die Entwicklung von lichtaktivierten Nanomaschinen, die das durch die Antenne absorbierte Licht in molekulare Bewegung umwandeln.

Paolucci et al. benutzen ein Multichromophorsystem, um exemplarisch biologische Vorgänge des menschlichen Körpers, nämlich die Redoxvorgänge in Flavoenzymen, eingehender zu untersuchen.⁵⁷ Diese Flavoenzyme nehmen an einer Vielzahl von Prozessen, von *Baeyer-Villiger*-Oxidationen über aromatische Hydroxylierungen bis zur Reparatur von photoinduzierten Schäden in der DNS, teil.⁵⁸ Die Wirkungsweise vieler dieser Redoxproteine in ihrer natürlichen Umgebung konnte bis heute nicht vollständig aufgeklärt werden. Das hier verwendete Beispielsystem sind Bichromophore, bestehend aus einer Kombination von Naphthalen und den Flavinen sehr ähnlichem Isoalloxazin (Abbildung 27).

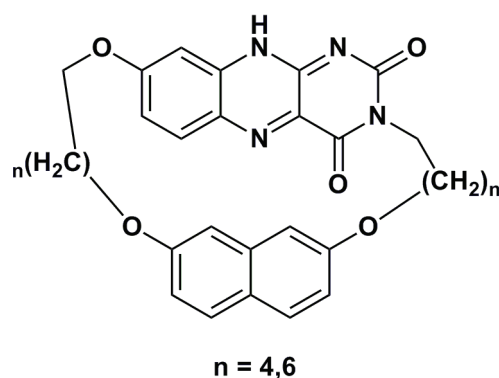


Abbildung 27: Bichromophore zur Untersuchung von Redoxvorgängen.

Die Untersuchung dieser Moleküle mittels Cyclovoltammetrie und UV-Spektroskopie ergab, dass es schwache Interaktionen der beiden Chromophore im Grundzustand gibt. Die Fluoreszenzspektren der Bichromophore gaben jedoch Grund zu der Annahme, dass der intramolekulare photoinduzierte Elektronentransfer die Hauptdeaktivierungsrouten für angeregte Zustände der Flavin-Einheit darstellt. Die Cyclovoltammogramme ließen auf eine signifikante Verschiebung des Redoxpotentials sowohl für die Flavin-Reduktion als auch für die Naphthalen-Oxidation schließen, die in den korrespondierenden offenen Molekülen ohne eine der beiden Alkyl-Brücken nicht entdeckt werden konnte. Dies deutete auf die wichtige Rolle der relativen Konformationen der beiden Chromophore bei der Interaktion hin. Es konnte herausgefunden werden, dass die photoinduzierten Elektronentransferprozesse in der geschlossenen Form des Bichromophors bedeutend schneller abliefen, als in der offenen Form.

Auch Bichromophore eignen sich für die Verwendung als Metallionensensoren. *Chang et al.* haben einen Bichromophor entwickelt, der selektiv als Sensor sowohl für Quecksilber- als auch für Kupfer-Ionen eingesetzt werden kann.⁵⁹ Es handelt sich hierbei um eine Kombination aus Pyren und 7-Nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBD), welche über ein Cyclam miteinander verbunden sind (Abbildung 28).

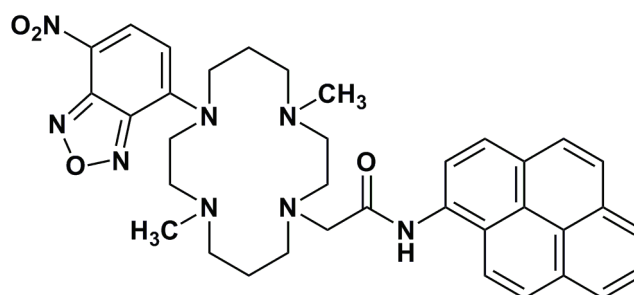


Abbildung 28: Bichromophorischer Metallionensensor.

Das Emissionsspektrum des Moleküls in Lösung zeigt die charakteristischen Signale von Pyren und nur ein schwaches Signal des NBD-Chromophors (Abbildung 29, blaue Kurve).

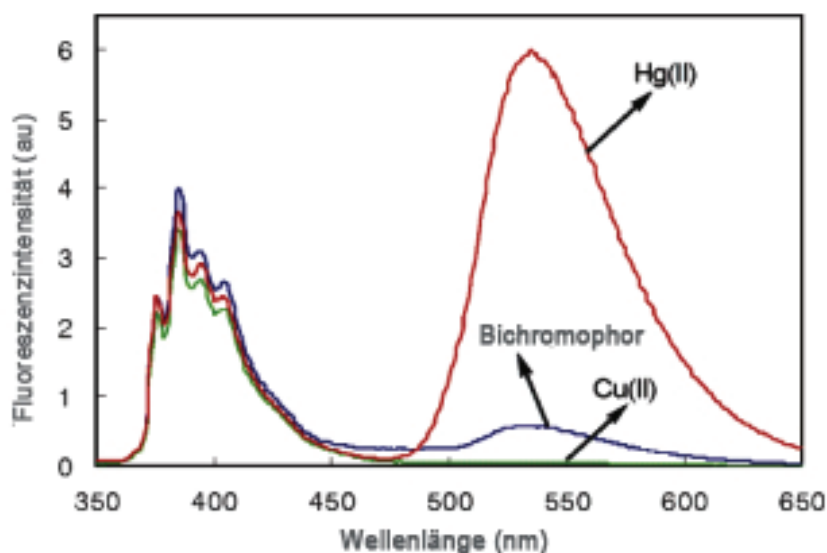


Abbildung 29: Emissionsspektrum des Bichromophors, aufgenommen in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1:9) mit Acetat-Puffer bei 298 K, Anregung bei 340 nm.⁵⁹

Gibt man zu einer Lösung des Moleküls Quecksilberionen, dann intensiviert sich das Emissionssignal des NBD-Chromophors signifikant (Abbildung 29, rote Kurve). Bei Zugabe von Kupferionen verschwindet die NBD-Fluoreszenz völlig (Abbildung 29, grüne Kurve). Die Autoren fanden hierbei heraus, dass der Bichromophor eine größere Affinität zu Kupferionen hat, als zu Quecksilberionen. Gibt man nach Quecksilberionen auch Kupferionen hinzu, verschwindet die zuvor verstärkte NBD-Fluoreszenz völlig (Abbildung 30).

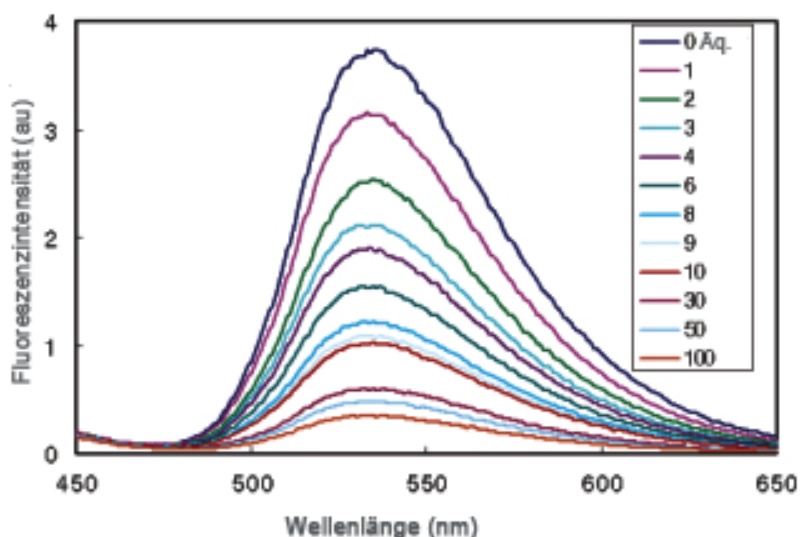


Abbildung 30: Titration des Bichromophors mit Cu^{2+} -Ionen in Gegenwart von zehn Äq. Hg^{2+} , aufgenommen in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1:9) mit Acetat-Puffer bei 298 K, Anregung bei 340 nm, im Kasten aufgelistet die hinzugegebenen Äquivalente Cu^{2+} .⁵⁹

Die Autoren bezeichnen diesen Bichromophor deswegen als einen *OFF-ON-OFF*-Sensor. Neben der Anwendung als Metallionensensor kann man sich diese Art der Verbindung auch als einen molekularen Schalter vorstellen, der durch Zugabe von Metallionen geschaltet wird. Gibt man EDTA-Lösung zum Komplex aus Bichromophor und Metall, kehrt der Bichromophor wieder in seinen Ausgangszustand zurück und zeigt wieder die Fluoreszenz der blauen Kurve in Abbildung 29.

3.1.9 Elektrolumineszenz

Die erste Beobachtung von *Elektrolumineszenz*, also die Emission von Licht durch elektrische Anregung, machte 1936 *Destriau* im Labor von *Marie Curie*.⁶⁰ Er wollte hierbei die Leitfähigkeit von Zinksulfid untersuchen. Dieses war aber unabsichtlich mit Kupfer verunreinigt (dotiert) und zeigte beim Anlegen eines starken elektrischen Feldes an die Legierung eine Lichtemission. Elektrolumineszenz kann nach verschiedenen physikalischen Mechanismen ablaufen, wobei zwei von technischer Bedeutung sind.⁶¹ Bei der Wechselfeldanregung liegt das elektrolumineszente Material, oft mit Metallen dotiertes Zinksulfid, wie bei einem Kondensator isoliert zwischen den Elektroden. Legt man nun eine starke Wechselspannung an den Aufbau an, werden Elektronen in der lumineszenten Schicht beschleunigt, die dann durch Stöße mit durch die Dotierung erzeugten

Störstellen in angeregte Zustände versetzt werden. Durch Aussenden von Licht können dann diese angeregten Elektronen in den Grundzustand zurückfallen. Bei der Gleichspannungsanregung, auch p-n- oder Halbleiter-Halbleiter-Übergang, erzeugen dotierte Halbleiter in ihrer Grenzschicht Licht bei niedriger Gleichspannung. Nach einem ähnlichen Mechanismus funktionieren auch organischen Leuchtdiode (OLEDs).

3.1.10 OLEDs

Ein sehr interessantes und hochaktuelles Einsatzgebiet für die in der Einleitung erwähnten Farbstoffe unter Verwendung des physikalischen Phänomens der Elektrolumineszenz sind die sogenannten OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Diese sind in heutiger Zeit äußerst vielseitige Bauteile, die in vielen wichtigen Einsatzgebieten Anwendung finden.⁶² Sie werden zum Beispiel für alle Arten von Bildschirmen und Displays verwendet, können aber auch statt konventioneller Lampen als Leuchtflächen eingesetzt werden. Sie haben im Vergleich zu anderen Display-Arten oder Leuchtkörpern einige Vorteile, wie

- hohe Helligkeit bei starkem Kontrast
- geringe Blickwinkelabhängigkeit
- Videotauglichkeit
- variabler Temperaturbereich
- Vollfarbdisplays und mechanisch flexible Displays
- niedriges Gewicht
- kompakte, extrem dünne Bauweise
- niedrige Herstellkosten
- sehr energiesparend.

Die ersten Schritte auf diesem Forschungsgebiet tätigten *Bernanose et al.* in den frühen 1950er Jahren. Die erste Beobachtung von Elektrolumineszenz in organischen Materialien gelangen, indem sie Hochspannungswechselstrom durch Materialien wie Acridinorange leiteten, welches zuvor in dünnen Filmen auf Cellophan oder gelöst in Cellulose adsorbiert wurde.⁶³ *Pope et al.* entwickelten 1960 Elektrodenkontakte zur Injektion von Ladungsträgern in organische Kristalle. Desweiteren beschrieben sie die energetischen Anforderungen für diese Kontakte, auch Austrittsarbeiten genannt, die es ermöglichen, dass Elektronen

beziehungsweise Löcher in eine organische Substanz injiziert werden. Diese 1960 entwickelten Elektrodenkontakte sind nach wie vor die Basis für alle OLED-Geräte.⁶⁴ Die Leistung der Geräte war jedoch durch die schlechte elektrische Leitfähigkeit der damals verwendeten organischen Materialien beschränkt. Dieses Manko wurde durch die Entdeckung und Weiterentwicklung von leitfähigen Polymeren behoben. Elektroluminiszenz aus Polymerfilmen wurde erstmals durch *Partridge* im National Physical Laboratory in Großbritannien beobachtet. Der verwendete Aufbau bestand aus einem ca. 2.2 μm dicken Film aus Poly(*N*-vinylcarbazol) zwischen zwei Elektroden.⁶⁵ Die erste echte Diode wurde 1987 bei der Firma Eastman Kodak durch *Tang* und *Van Slyke* hergestellt.⁶⁶ Diese Diode bestand aus einer neuen, zweischichtigen Struktur mit getrennten Loch- und Elektronentransport-Schichten, so dass die Rekombination der Ladung und dadurch die Lichtemission in der Mitte der organischen Schicht ablief. Daraus resultierte eine Verringerung der Betriebsspannung und eine Steigerung der Effizienz, was die Forschung enorm befeuerte und zum gegenwärtigen Stand der Technik in OLED-Forschung und -Produktion führte. Auch die Forschung der Polymer-Elektroluminiszenz erlebte einen Quantensprung, als 1990 *Burroughes et al.* in Cambridge einen sehr effizienten Apparat vorstellten, der aus 100 nm dünnen Filmen des Grünlicht-emittierenden Poly(*p*-phenylen-vinyl) bestand.⁶⁷

Prinzipiell funktioniert eine OLED durch Elektroluminiszenz, also die Emission von Licht nach elektrischer Anregung. Die schichtweise aufgebaute OLED besteht aus einer Kathode und einer Anode und verschiedenen dazwischenliegenden Schichten, deren Funktion im Folgenden erklärt werden soll (Abbildung 31).

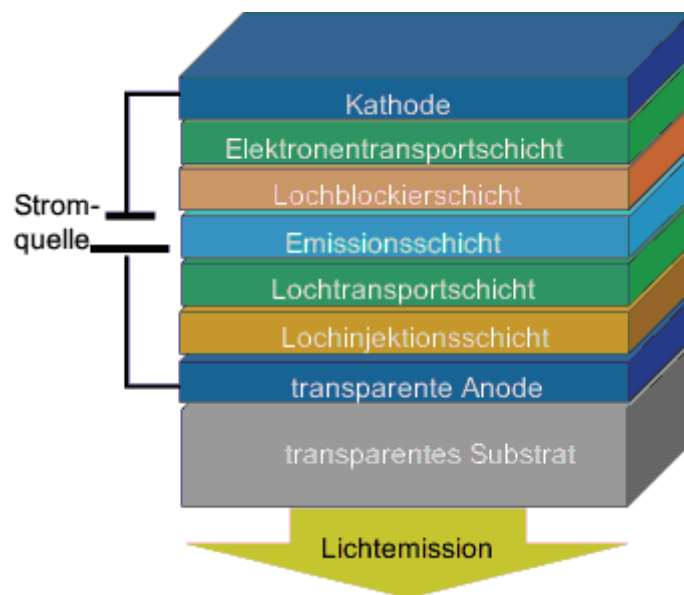


Abbildung 31: Schematischer Aufbau einer OLED.

Zwischen Kathode (oft Aluminium oder Kupfer) und transparenter Anode (zumeist aus Indium-Zinn-Oxid) liegen diverse weitere Schichten, die der OLED die Emission ermöglichen. Dieser Aufbau dient dazu, die OLED im Gegensatz zum Einschichten-Aufbau, effizienter zu machen, da zum Beispiel die Lochblockierschicht, wie der Name schon sagt, verhindert, dass Elektronenlöcher zur Kathode durchwandern und dort ungenutzt annihiliert werden.

Zuerst kommt nach der Kathode die leitende Elektronentransportschicht (auch Electron Transport Layer, ETL). Sie ist dazu da, um Elektronen in die Emissionsschicht zu leiten und besteht, zum Beispiel, aus Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) oder Alq_3 (Abbildung 32). Darauf folgt die Lochblockierschicht (Hole Blocking Layer, HBL), die den Durchtritt von „Elektronenlöchern“ (also positiven Ladungsträgern) blockieren, damit diese in der Emissionsschicht verbleiben und nicht in den „oberen“ Schichten zu Rekombinationsprozessen führen, die diese schädigen könnten. Sie besteht oft aus Bathocuproin (BCP, voller Name 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin). Elektronenlöcher und Elektronen bilden durch Rekombination in der Emissionsschicht (Emissive Layer, EML) angeregte Komplexe, die durch Emission von Licht in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Die Emissionsschicht besteht aus den Emittermolekülen, etwa Tris(2-phenylpyridin)iridium(III) (Irppy_3), einem Iridiumkomplex, der in grüner Farbe emittiert. Nun folgt die Lochtransportschicht, die für den Transport der Elektronenlöcher in die Emissionschicht Sorge trägt. Sie besteht zum Beispiel aus NPB, einem

Benzidinderivat mit aromatisch substituierten Aminogruppen. Die Lochinjektionsschicht, die einerseits dazu dient, Elektronenlöcher schneller in die Emissionsschicht zu bringen, besteht meist aus einem elektrisch leitfähigen thiophenhaltigen Polymer, wie zum Beispiel PEDOT (Polyethyldioxothiophen). Andererseits sorgt sie auf der Anode für eine glatte Oberfläche, die dem Aufbau zugute kommt, indem man zum Beispiel eine dünnere Emitterschicht auftragen kann. Nach der transparenten Anode, die aus elektrisch leitfähigem, transparenten Indium-Zinn-Oxid (ITO) besteht, kommt dann abschließend ein transparentes Substrat, zumeist Glas oder Kunststoff, das die OLED vor Umwelteinflüssen schützt..

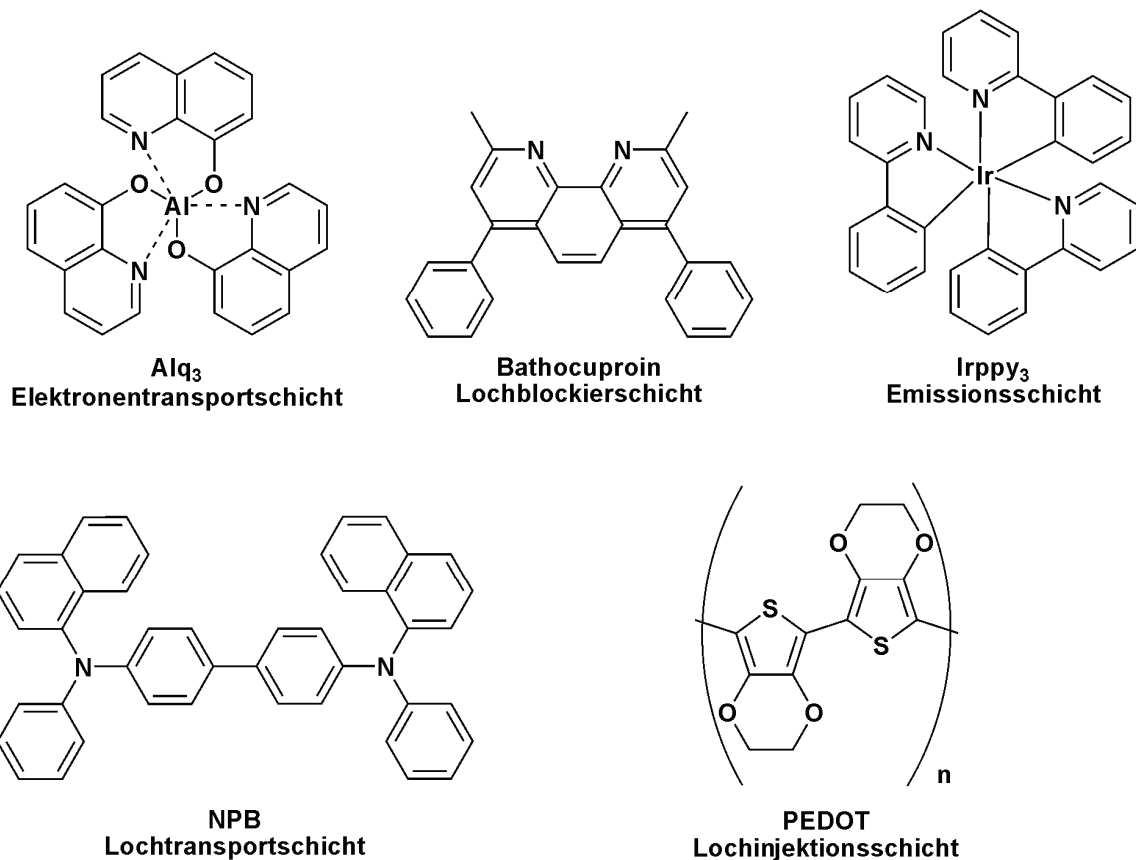


Abbildung 32: Substanzen zur Herstellung von OLEDs.

Wird eine Spannung an einem solchen Aufbau angelegt, wandern Elektronen von der Kathode zur Anode, da an der Kathode Elektronen in das LUMO der organischen Schicht injiziert werden. An der Anode werden aus dem HOMO Elektronen entnommen. Dieser zweite Prozess kann auch als die Injektion von Elektronenlöchern in das HOMO beschrieben werden. Elektrostatische Kräfte zwingen die Elektronen und die Löcher, durch die verschiedenen Schichten aufeinander zuzuwandern, woraufhin sie auf unterschiedliche Weise miteinander

wechselswirken können. Einerseits können Elektron und Loch in der gleichen Schicht sofort ein Exciton, den gebundenen Zustand von Elektron und Loch, bilden. Ein Exciton befindet sich zu 25 % im Singulett- und zu 75 % im Triplett-Zustand. Statistisch kommen also auf ein Singulett-Exciton drei Triplett-Excitone. Die Relaxation und Emission aus einem Triplett-Exciton (Phosphoreszenz) ist spinverboten, was dazu führt dass diese Zustände eine längere Lebensdauer aufweisen und deswegen die Effizienz der OLED herabsetzen. Sogenannte Triplett-Emitter, in denen *intersystem crossing* zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen schneller abläuft, verwenden diese Eigenschaft, um aus beiden Zuständen zu emittieren und so ihre Effizienz signifikant zu steigern. In die Kategorie der Triplett-Emitter fallen auch diverse Iridium-Komplexe, welche in dieser Eigenschaft weit verbreitete Anwendung in OLED-Industrie und -Forschung gefunden haben. Es kommt also nach der Wanderung von Elektron und Loch durch die Schichten zur Bildung des Excitons. Dies passiert normalerweise in der Emissionsschicht, da Löcher in organischen Halbleitern generell mobiler sind als Elektronen. Der Zerfall dieses Excitons resultiert in einer Relaxation des Energieniveaus des Elektrons, was mit einer Emission von sichtbarem Licht einhergeht (Abbildung 33).

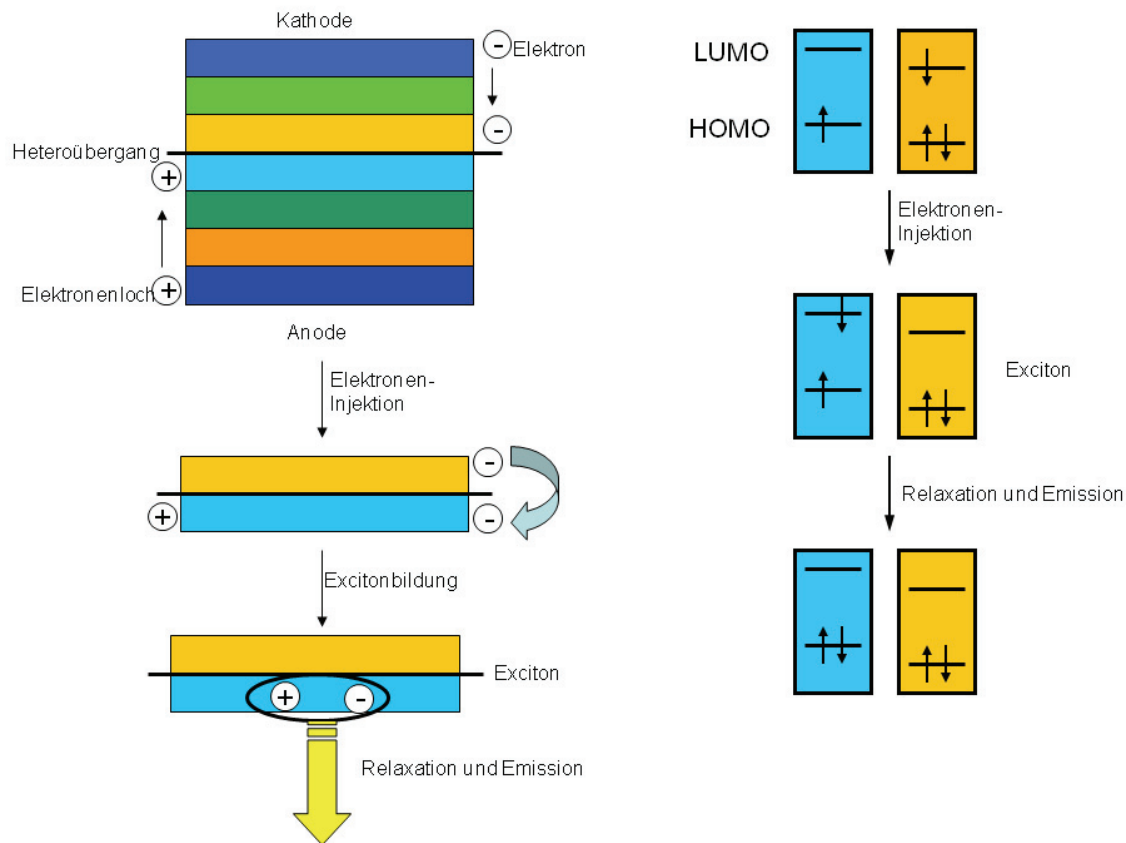


Abbildung 33: Theoretischer Prozess der emittierenden Rekombination von Elektron und Elektronenloch in einer OLED.

Die Grenzfläche zwischen zwei Schichten der OLED, die Elektron und/oder Loch überwinden müssen um rekombinieren zu können, wird als der *Heteroübergang* (engl. *heterojunction*) bezeichnet. Es wurde schon früh erkannt, dass die Morphologie der Grenzflächen in der OLED-Technik eine wichtige Rolle spielen.⁶⁸ Es kommt oft vor, dass die Energiebarrieren an den Grenzflächen die Ladungsinjektion und Rekombination stärker beeinflussen als die Leitfähigkeitseigenschaften der organischen Materialien an sich. Viele Anstrengungen OLEDs zu verbessern, gingen zum Beispiel in Richtung der Optimierung der organisch-anorganischen Grenzflächen. Hierbei wurde unter anderem angestrebt, die Indium-Zinn-Oxid-Anode (ITO-Anode) mit Sauerstoff-Plasma zu reinigen⁶⁹ oder die Anode in Form von monomolekularen Schichten als Grenzfläche aufzubringen.⁷⁰ Dieser Heteroübergang begünstigt aber noch ein weiteres interessantes Phänomen: die Bildung eines Exciplex.⁷¹ Diese Bildung eines Exciplex ist ein weiterer Weg der Rekombination. (Abbildung 34).

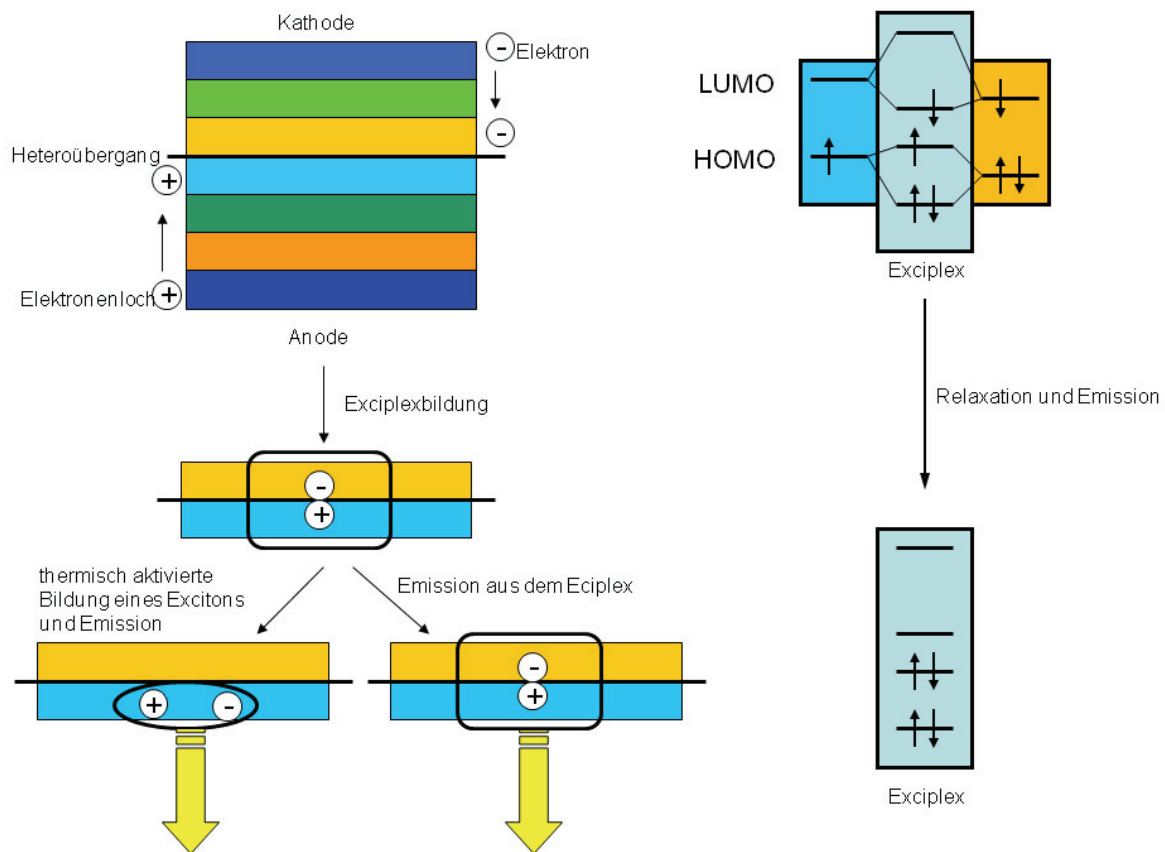


Abbildung 34: Alternativer theoretischer Prozess der emittierenden Rekombination von Elektron und Elektronenloch in einer OLED.

Der Exciplex entsteht, wenn das Elektron nicht, wie in der oberen Abbildung gezeigt, in die Emissionsschicht injiziert wird, sondern wenn Elektron und Loch direkt an der Grenzfläche auf zwei chemisch unterschiedlichen Molekülen sitzen und durch Coulomb-Interaktionen eine Bindung eingehen. Dieser Exciplex kann dann entweder durch thermische Anregung in ein Exciton übergehen und emittierend rekombinieren oder dies aber direkt aus dem Exciplex tun. Ein dritter, in der oberen Abbildung nicht gezeigter Weg, ist die nicht-emittierende Rekombination des Exciplex. Da der Anteil an emittierend rekombinierenden Exciplexen in OLEDs gering ist, verringert die Bildung von Exciplexen die Effizienz der OLED.⁷² Organische Heteroübergänge und die Bildung von Exciplexen spielen auch eine wichtige Rolle in der organischen Photovoltaik.⁷³

3.1.11 Weiße Fluoreszenz

In der OLED-Forschung sind Substanzen, die vermögen weißes Licht zu emittieren, besonders begehrt. Bei ihrer Verwendung kann man nämlich, anstelle der üblichen weiß-emittierenden Systemkombinationen aus blauen, grünen und roten Farbstoffen, ein signifikant effizienteres und ökonomischeres Konzept verfolgen. Weiße Fluoreszenz ist besonders schwer zu erreichen, da die betreffenden Fluorophore im gesamten sichtbaren Bereich des Lichtes emittieren müssen. Dies kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Einerseits gibt es eine Vielzahl verschiedener Metallkomplexe, in denen häufig das Metall Europium vertreten ist, welche sehr effizient weißes Licht emittieren können.⁷⁴ *De Cola et al.* konnten dies zum Beispiel durch die Kombination eines rot-emittierenden Europium-(III)-Komplexes mit zwei blau-emittierenden Iridium(III)-Komplexen erreichen (Abbildung 35).⁷⁵ Eine weitere Möglichkeit wurde von *Duan et al.* realisiert. Hierbei wurden ein blau- und ein grün-emittierender Chromophor an einen rot emittierenden Europium-Komplex koordiniert, wobei sich nach Anregung des blauen Chromophors weiße Fluoreszenz ergab.⁷⁶

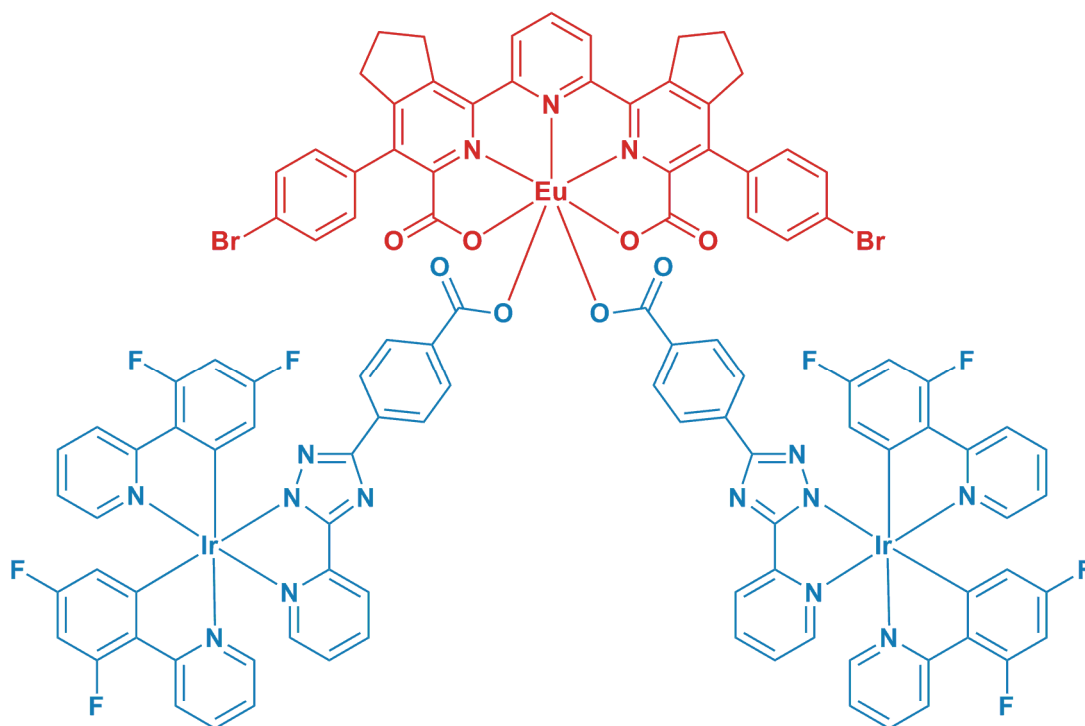


Abbildung 35: Weiß-emittierender Mischkomplex.

Auch Polymere, die mit einer ausgefeilten Fluorophorkombination versehen wurden, sind in der Lage weißes Licht zu emittieren.⁷⁷ Ein Sonderfall dieses Phänomens ist die Emission von weißem Licht aus einer Doppelstrang-DNA. Hierbei

haben *Wagenknecht et al.* mittels der *Sonogashira*-Reaktion zwei Chromophore, Pyren und Nilrot, über Alkinbrücken an 5-Iod-2-desoxyuridin geknüpft (Abbildung 36).⁷⁸

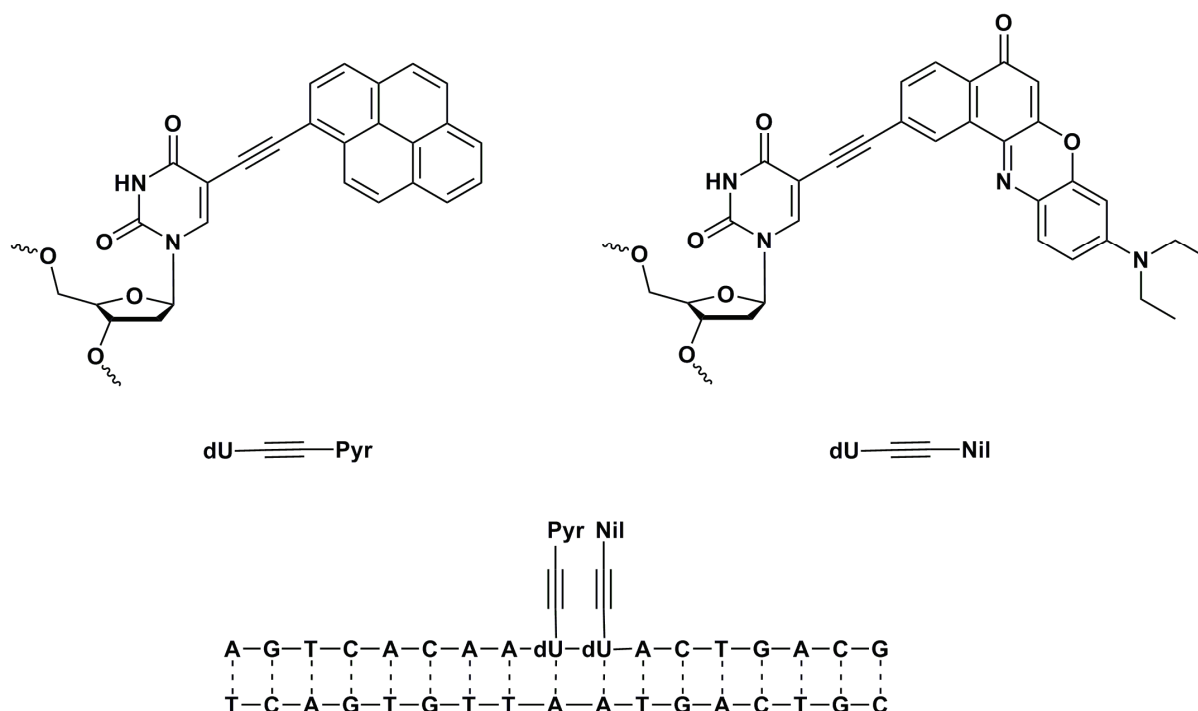
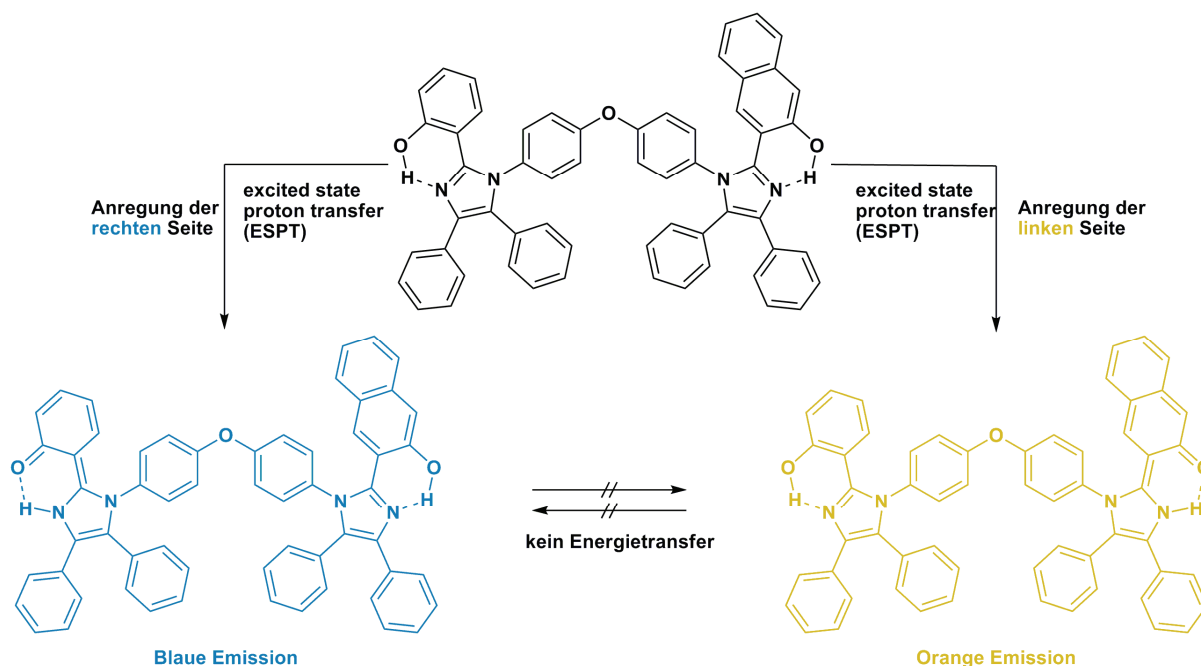


Abbildung 36: Weißlicht emittierende, an DNA gebundene Farbstoffe.

In einer Einzelstrang-DNA sind die Chromophore räumlich nah beieinander, es lässt sich hier eine schwache Emissionsbande des Pyrens und eine starke Emissionsbande des Nilrot beobachten. Die schwache Bande des Pyrens wird durch *Förster*-Resonanzenergietransfer mit Pyren als Donor und Nilrot als Akzeptor verursacht. Werden die beiden mit Farbstoffen markierten Nucleinsäuren hingegen in eine Doppelstrang-DNA eingebaut, wird der Energietransfer durch die veränderte räumliche Anordnung der beiden Chromophore abgeschwächt, so dass beide die gleiche "Emissionsstärke" aufweisen, sich die emittierten Farben mischen und so bei einer Anregung bei 380 nm weiße Fluoreszenz beobachtet werden kann.

Auch die sogenannten *small molecules*, also Moleküle mit einer vergleichsweise geringen Molekülmasse, können neben Polymeren und Metall-Komplexen weißes Licht emittieren. *Park et al.* konnten dies mit Hilfe von Imidazolmolekülen erreichen, welche über eine Etherbrücke verknüpft wurden.⁷⁹ Aufgrund der im Molekül befindlichen Wasserstoffbrücken kam es, nach Anregung bei 330 nm, nicht, wie man annehmen könnte, zu einem Energietransfer zwischen den Molekülen, sondern zu einem Protonentransfer (*excited state proton transfer*,

ESPT) zwischen der phenolischen Alkoholgruppe und einem Stickstoffatom des benachbarten Imidazolrings im angeregten Zustand. Dies und der Umstand, dass die Moleküle über die Etherbrücke nahezu orthogonal zueinander stehen, bewirkt, dass zwischen den beiden "Hälften" des Moleküls kein Energietransfer auftritt (Schema 11). Dieses Phänomen bezeichnet man auch als frustrierten Energietransfer.



Schema 11: Pyrazolmoleküle mit verhindertem Energietransfer.

Stattdessen werden beide Moleküle gleichzeitig angeregt und emittieren so die Komplementärfarben blau und orange, die dann den Farbeindruck des weißen Lichts entstehen lassen.

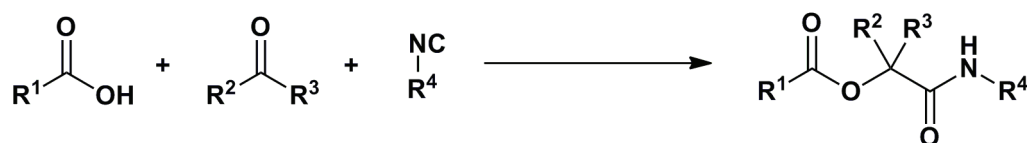
3.1.12 Multikomponentenreaktionen

Eine sehr effiziente und atomökonomische Methode komplexe Verbindungen, darunter natürlich auch Farbstoffe, herzustellen, sind Multikomponentenreaktionen. Die Entwicklung von Reaktionen, in denen mehrere Bindungen in wenigen Schritten geknüpft werden, stellt eine große Herausforderung an die moderne Synthesechemie dar. Nach heutigen Standards sollte ein solcher Prozess, neben Regio-, Chemo- und Stereoselektivität, folgende zusätzliche Kriterien erfüllen:⁸⁰

- leicht erhältliche Ausgangsstoffe
- einfache Handhabbarkeit
- Atomökonomie
- ökologische Verträglichkeit
- einfache Automatisierung
- effektive Nutzung von Ressourcen (Personal, Zeit, Kosten, etc.).

Als Paradebeispiel sind hier Multikomponentenreaktionen (multi-component reactions, MCR) zu nennen. Multikomponentenreaktionen sind Prozesse, in denen drei oder mehr Edukte zu einem einzelnen Produkt reagieren. *Per definitionem* sind Multikomponentenreaktionen jene Reaktionen, in denen mehr als zwei Reaktanden in einer sequenziellen Weise reagieren und dabei ein hoch selektives Produkt ergeben, in dem die Mehrheit der eingesetzten Atome wiederzufinden ist.⁸¹ Obwohl MCR Gegenstand der aktuellen Forschung sind, gibt es einige Vertreter dieses Reaktionstypus, die getrost zu den „Klassikern“ der organischen Synthese gezählt werden können. Neben der ersten bedeutenden MCR, der Aminosäuresynthese nach *Strecker* aus dem Jahr 1850,⁸² gibt es viele weitere interessante Multikomponentenreaktionen.

Isonitrile kommen in diversen Multikomponentenreaktionen zum Einsatz. Es gibt, neben der *Ugi*-Reaktion, die auch auf der Isonitril-Chemie basierende *Passerini*-Reaktion. In dieser Reaktion werden ein Aldehyd oder Keton, eine Carbonsäure und ein Isonitril zu einem α -Acyloxyamid umgesetzt (Schema 12).⁸³



Schema 12: *Passerini*-Reaktion.

Die *Passerini*-Reaktion kann als Konkurrenzreaktion der *Ugi*-Reaktion angesehen werden, da beide, bis auf das Amin in der *Ugi*-Reaktion, die gleichen Edukte beinhalten. Im Gegensatz zur *Ugi*-Reaktion, die in polaren Lösungsmitteln durchgeführt wird, funktioniert die *Passerini*-Reaktion aber besser in unpolaren Lösungsmitteln. Alle bisher genannten Reaktionen haben die Gemeinsamkeit, Dreikomponentenreaktionen zu sein. Neben der *Ugi*-Vierkomponentenreaktion, auf

die später genauer eingegangen werden soll, gibt es nur wenige weitere Vierkomponentenreaktionen.⁸⁴

3.1.13 Isonitrile

Isonitrile sind eine in der organischen Synthese vielfach eingesetzte Verbindungsklasse und treten selbst in der Natur in verschiedenen Formen auf.⁸⁵ Als erster Vertreter wurde 1957 *Xanthicillin* im Bakterium *Penicillium notatum* entdeckt (Abbildung 37).⁸⁶ Diese Verbindung und ihre Derivate wirken als sehr starke Antibiotika gegen eine Vielzahl von Bakterien, Pilzen und Hefen.⁸⁷ Wirksamkeit bewiesen sie erstaunlicherweise auch gegen Erreger, die eine Resistenz gegen Penicilline oder Sulfonamide entwickelt haben.⁸⁸ Ein weiteres natürlich in Mikroorganismen vorkommendes Isonitril ist das 1978 entdeckte Trichoviridin (auch *Dermadin* genannt), welches im Pilz *Trichoderma spp.* entdeckt wurde (Abbildung 37).

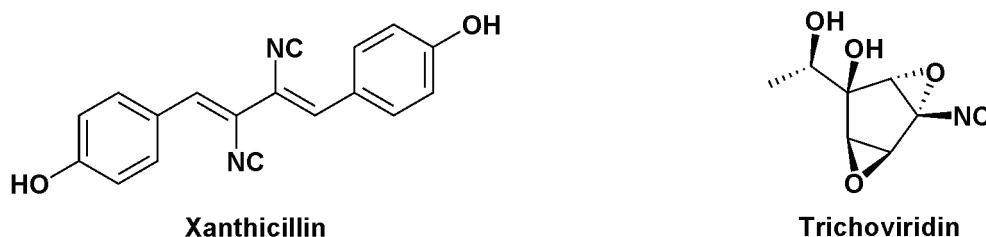
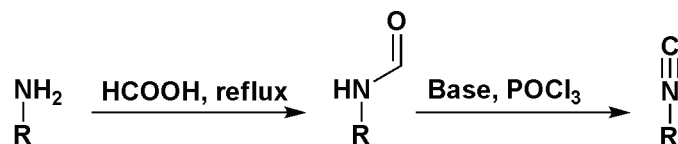


Abbildung 37: Natürliche Isonitrile.

Isonitrile sind auch in einer Vielzahl von marinen Organismen präsent. So wurden zum Beispiel die Hauptbestandteile des unangenehm riechenden, für Fische giftigen Sekrets⁸⁹ der Meeresschnecke *Phyllidia varicosa* durch Untersuchung mittels IR-Spektroskopie als Isocyanoterpene identifiziert.⁹⁰ Die Schnecken nehmen die Isonitrile über ihre Nahrung auf, dessen Hauptbestandteil ein weißer mariner Schwamm namens *Ciocalypta* ist.

Chemisch betrachtet fungieren Isonitrile durch den divalenten Charakter ihrer funktionellen Gruppe sowohl als Nukleophil wie auch als Elektrophil, sie weisen eine amphiphile Reaktivität auf. Aufgrund ihrer Tendenz zu Radikalreaktionen waren sie in dieser Funktion entscheidend in diversen Total- und kombinatorischen Synthesen beteiligt.⁹¹ In organometallischen Reaktionen werden sie zudem als Ersatz für das giftige Kohlenmonoxid eingesetzt.⁹² Sie dienen als Monomere zur Generierung helikaler Polymere⁹³ und leisten einen sehr wertvollen Beitrag in Multikomponentenreaktionen wie der *Passerini*- und der *Ugi*-Reaktion der

kombinatorischen Synthese.⁹⁴ Die am weitesten verbreitete Synthesemethode stellt die Dehydratation von Formamiden dar (Schema 13).⁹⁵



Schema 13: Zweistufige Synthese eines Isonitrils aus einem Amin.

Hierbei wird zuerst aus einem Amin ein Formamid, normalerweise durch Kochen in Ameisensäure, erzeugt. Dieses Amid wird dann im basischen Medium mittels eines Dehydratationsreagenz, etwa Phosphoroxychlorid, zum Isonitril umgesetzt. Eine Modifikation dieser Synthese nach *Bradley et al.* nutzt ein an Polystyrol-Harz gebundenes Sulfonylchlorid, welches nach der Reaktion regeneriert werden kann.⁹⁶

Neben der Synthese ist vor allem der Geruch der Isonitrile ein kleines, wenn aber auch unangenehmes Hindernis im Einsatz dieser Verbindungen. *Ugi* dazu: „Der von *Hofmann* und *Gautier* als „höchst eigentümlich, fast überwältigend“, „schauderhaft“, und „äußerst beschwerlich“ bezeichnete, charakteristische Geruch flüchtiger Isonitrile dürfte die Entwicklung der Isonitril-Chemie kaum verzögert haben. Zwar hat wohl mancher potentielle Bearbeiter von Isonitril-Reaktionen aus geruchlichen Gründen von seinem Vorhaben Abstand genommen, jedoch wird solches dadurch bei weitem aufgewogen, daß Isonitrile sich bereits in Spuren wahrnehmen lassen und die Mehrzahl ihrer Bildungsweisen durch das Auftreten des Isonitril-Geruches entdeckt wurde.“⁹⁷ Dieser starke Geruch macht die Isonitrile auch zu nützlichen Werkzeugen bei der Identifizierung von Geruchsrezeptoren.⁹⁸ Der Geruch mancher Isonitrile ist sogar unangenehm genug, dass sie für den Einsatz als nicht-tödliche Waffen patentiert wurden (Abbildung 38):⁹⁹

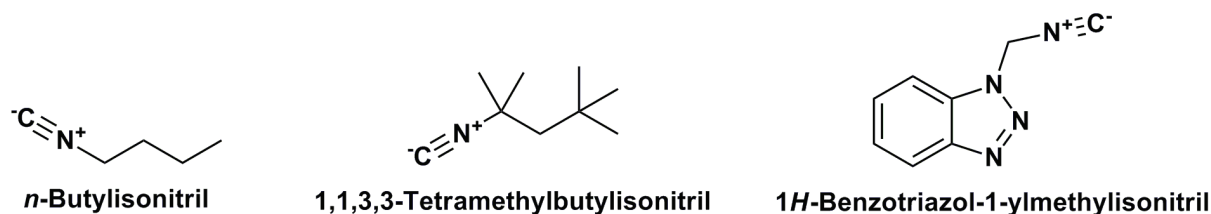


Abbildung 38: Isonitrile, die als nicht-tödliche Waffen patentiert wurden.

Das erste bekannte Isonitril ist das 1859 von *Lieke* hergestellte Allylisonitril, vom Autor auch Cyanallyl genannt.¹⁰⁰ Hierbei wurde Allyliodid mit Kaliumcyanid

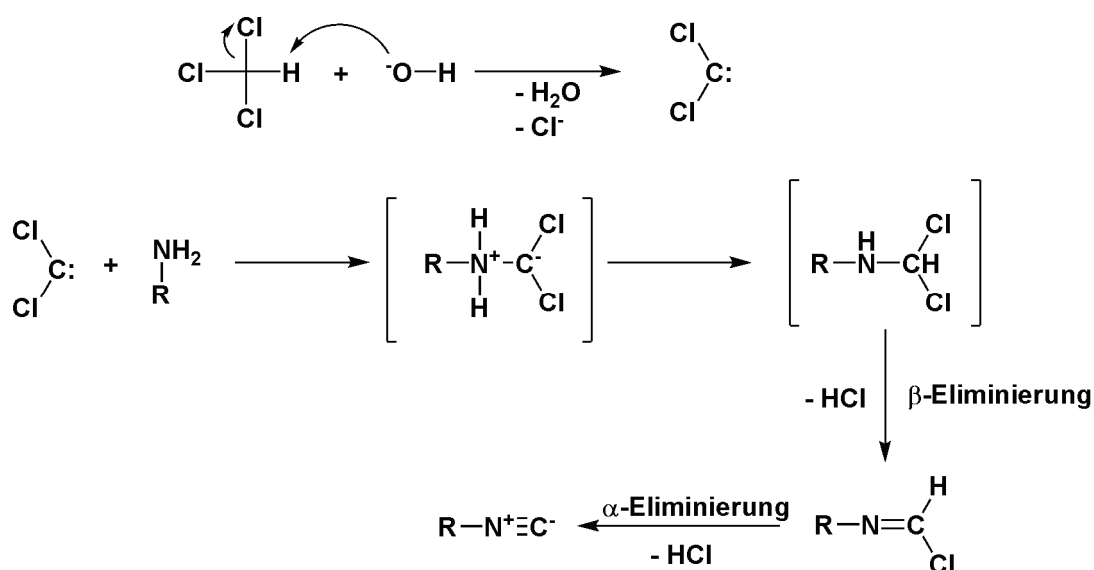
erhitzt, was aber nur mäßige Erfolge brachte. Der Einsatz von Silbercyanid mit anschließender wässriger Aufarbeitung führte jedoch zur Isolierung der Verbindung.

Isonitrile sind aber auch direkt aus den entsprechenden Aminen zugänglich. *Weber et al.* entwickelten dazu eine Synthese von *Hofmann* weiter, in deren Rahmen das Amin mit Chloroform und Natronlauge zum Isonitril umgesetzt wird.¹⁰¹ Die Synthese wurde um den Einsatz eines Phasentransferkatalysators, hier Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEAC), erweitert und die Ausbeuten der Reaktion signifikant gesteigert (Schema 14).¹⁰²



Schema 14: Direkte Synthese eines Isonitrils aus einem Amin.

Nef postulierte hierzu einen mechanistischen Pfad über Dichlorcarben (Schema 15).¹⁰³

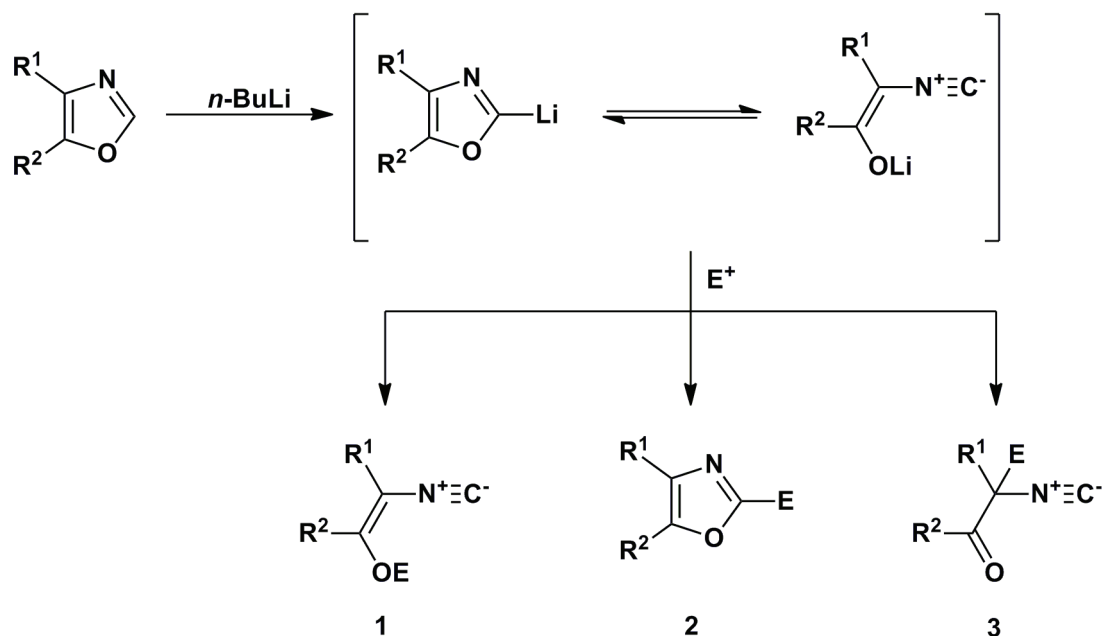


Schema 15: Mechanismus der in Schema 14 gezeigten Synthese.

Im ersten Schritt wird Chloroform durch ein Hydroxidion deprotoniert, woraufhin ein Chloridion abgespalten wird und sich Dichlorcarben bildet. Dieses reagiert elektrophil mit der Aminkomponente, gefolgt von einem anschließenden Protonentransfer vom Stickstoff- zum ehemaligen Carben-Kohlenstoff. Nach einer β -Eliminierung von HCl erfolgt eine weitere HCl-Freisetzung durch α -Eliminierung unter Bildung des finalen Isonitrils.

Der nächste Schritt, die *in situ*-Generierung, gelang *El Kaim et al.* Hierbei wird ein Bromid als Edukt mit Kaliumcyanid, Silbercyanid und Triethylbenzylammoniumchlorid in Acetonitril über Nacht gerührt, anschließend werden die restlichen Edukte der *Ugi*-Reaktion gemischt und zum Isontitril gegeben.¹⁰⁴ Als präparativer Nachteil ist an dieser Stelle der Einsatz des hochgiftigen Kaliumcyanid zu nennen.

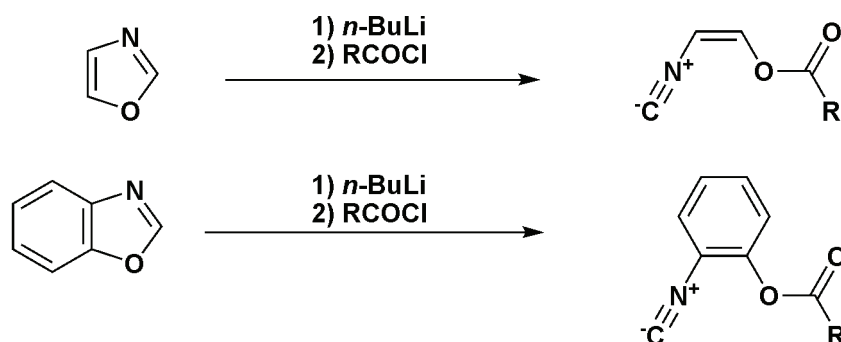
Eine Alternative bietet sich seit 1991 über eine baseninduzierte Ringöffnung von Oxazolen oder Benzoxazolen.¹⁰⁵ Hierbei werden die Heterocyklen einer Deprotonierung und Metallierung des Heterozyklus in der 2-Position mit *n*-BuLi unterzogen. Dieser metallierte Heterozyklus kann durch eine kombinierte α -Eliminierung/Ringöffnung zum Isocyano-Enolat umlagern (Schema 16).



Schema 16: Reaktion eines Oxazols mit *n*-BuLi zu einem Isonitril.

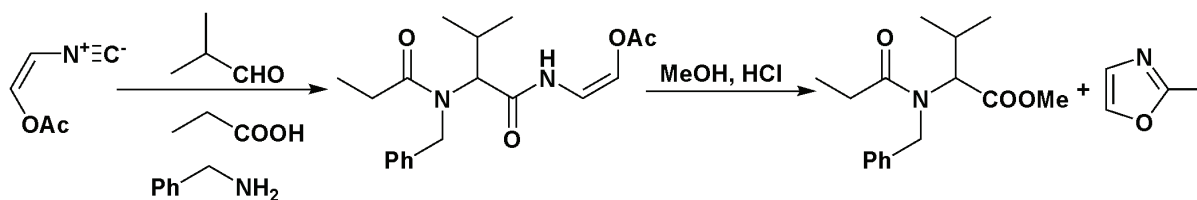
Das Gleichgewicht zwischen metalliertem Oxazol und Isocyano-Enolat wurde durch NMR-Studien untersucht und liegt im Falle von Oxazol und Benzoxazol tatsächlich auf Seiten der Isocyano-Verbindung.¹⁰⁶ Diese Isocyano-Spezies wird durch Angriff eines Elektrophils auf verschiedene Weise umgesetzt. Die Zugabe von Carbonyl-Elektrophilen erzeugt das substituierte Oxazol **2**¹⁰⁷, Acylierung des Sauerstoffatoms liefert ein Isonitril **1**¹⁰⁸ und in seltenen Fällen, etwa bei der Zugabe von Iod, entsteht ein Isonitril **3**, welches zum Iodoxazol zyklisiert.¹⁰⁹ *Pirrung et al.* haben die Bildung des Isonitrils **1** als Ausgangspunkt für die Synthese von konvertierbaren Isonitrilen gewählt.¹¹⁰ Hierbei werden Oxazol und Benzoxazol wie

zuvor beschrieben lithiiert und anschließend mit einer Vielzahl von Säurechloriden umgesetzt (Schema 17).



Schema 17: Isonitrilsynthese durch Lithiierung von Oxazolen und anschließender Acylierung.

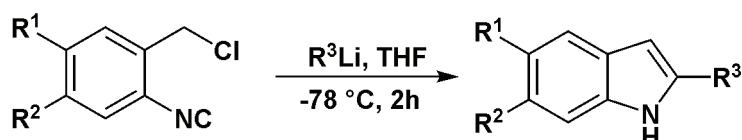
Das Charakteristikum dieser Isonitrile, der unangenehme Geruch, kann durch Inkorporation einer Estergruppe abgemildert, bzw. deutlich verbessert werden. So riecht zum Beispiel das Isonitril des Benzoxazols mit einer *p*-Methoxyphenyl-Einheit als Rest R leicht nach Kirschen. Die so erhaltenen Isonitrile wurden einer Vielzahl von Reaktionen unterzogen, unter anderem der *Ugi*-Vier- und anderen Multikomponentenreaktionen und lieferten in fast allen Fällen gute Ausbeuten.⁶⁵ Diese Vertreter bieten den Vorteil, im Gegensatz zum konvertierbaren "Standard-Isonitril" von Armstrong und einigen anderen konvertierbaren Isonitrilen¹¹¹, in großem Maßstab, bis fünf Gramm, hergestellt werden zu können. Zudem weisen sie eine große Lagerstabilität auf und sind deutlich weniger geruchsintensiv. Die Konvertierung der Isonitrile nach einer Multikomponentereaktion kann leicht durch Zugabe von methanolischer HCl-Lösung durchgeführt werden (Schema 18)⁶⁵:



Schema 18: *Ugi*-Reaktion eines Isonitrils auf Oxazolbasis mit anschließender Umsetzung.

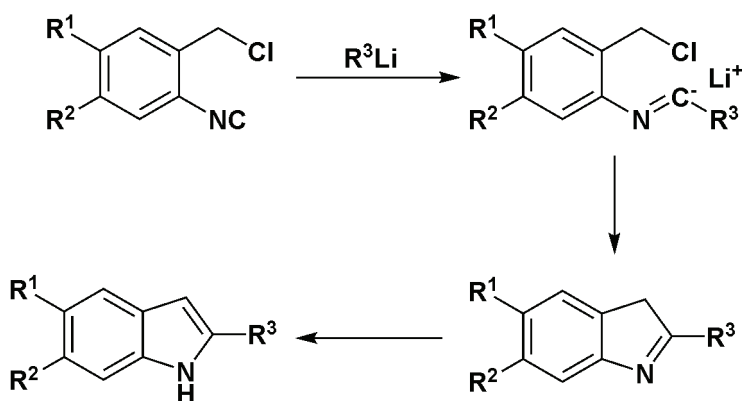
Hierbei wurde das Isonitril mit einer Ausbeute von über 80 % hergestellt, die *Ugi*-Reaktion kam auf eine Ausbeute von 74 % und die anschließende Umwandlung des Isonitrils verlief sogar quantitativ.

Ein weiteres interessantes Einsatzgebiet für Isonitrile ist die Synthese verschiedenen Heterozyklen.¹¹² Neben Fünfringen sind auch Sechsringe, in beiden Fällen mit einem oder auch zwei Heteroatomen, zugänglich. Es seien hier ob der Fülle der möglichen Synthesen nur einige ausgewählte Beispiele genannt. So können Indole relativ leicht über die Reaktion eines Isonitrils mit einem Organolithium-Reagenz hergestellt werden (Schema 19).¹¹³



Schema 19: Indolsynthese mittels eines Isonitrils.

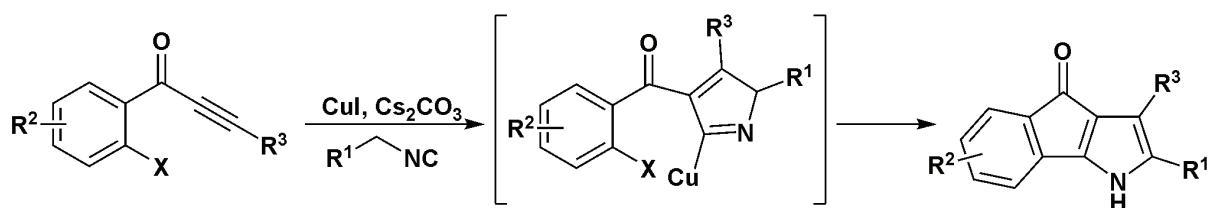
Hierbei konnten sowohl aromatische als auch aliphatische Organolithiumverbindungen erfolgreich zur Reaktion gebracht werden, die Ausbeuten liegen zwischen 49-74 %. Mechanistisch wurde der Reaktionsweg folgendermaßen beschrieben (Schema 20).



Schema 20: Mechanismus der Indolsynthese mittels Isonitril.

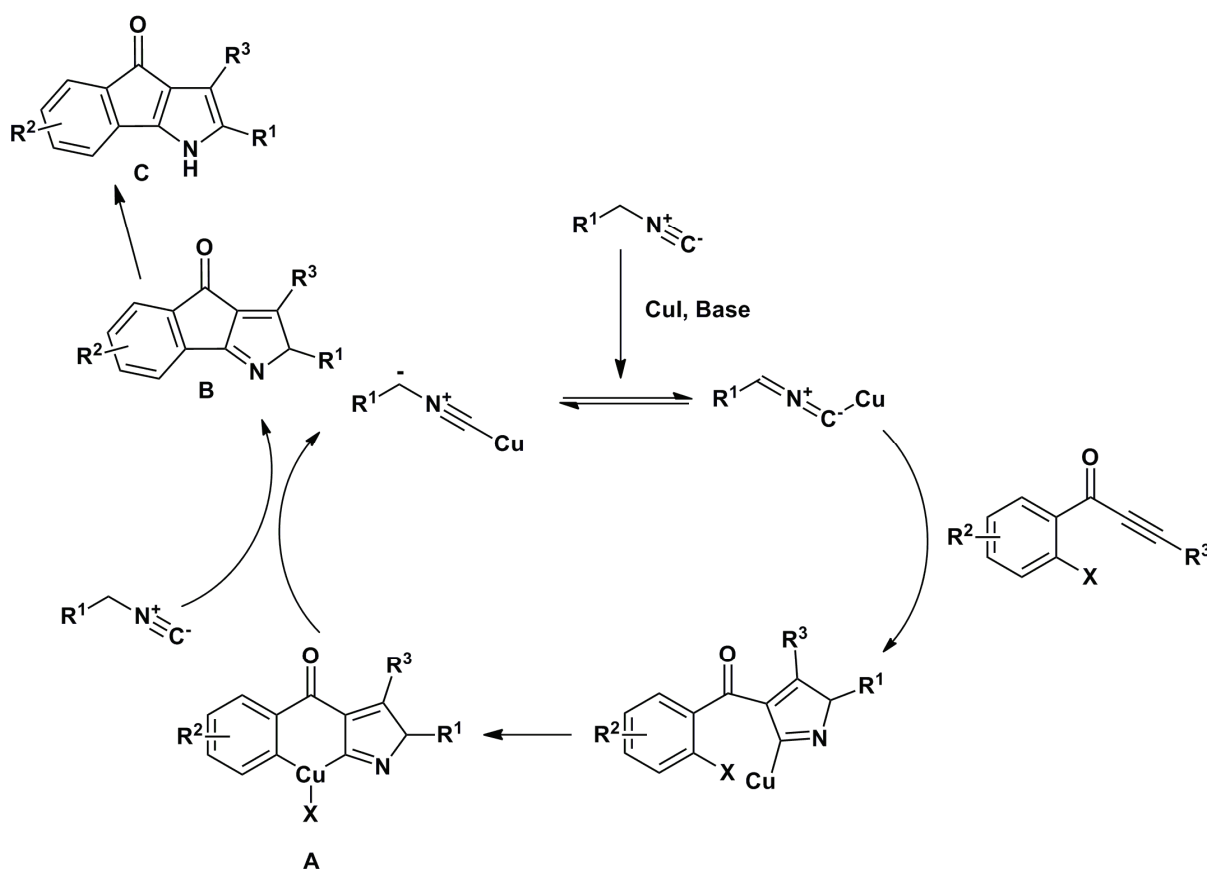
Nach dem initialen Angriff der Organolithiumverbindung und der Bildung der Imido-yl-Anion-Zwischenstufe wandelt sich diese durch eine intramolekulare S_N2 -Reaktion in eine Indolenin-Spezies um. Diese tautomerisiert dann während der Aufarbeitung oder Aufreinigung zum Indol.

Auch Alkinone gehen mit Isonitrilen unter Kupferkatalyse eine Additionsreaktion ein, etwa zu Oxo-indenopyrrolen (Schema 21).¹¹⁴



Schema 21: Reaktion von Alkinonen mit Isonitrilen.

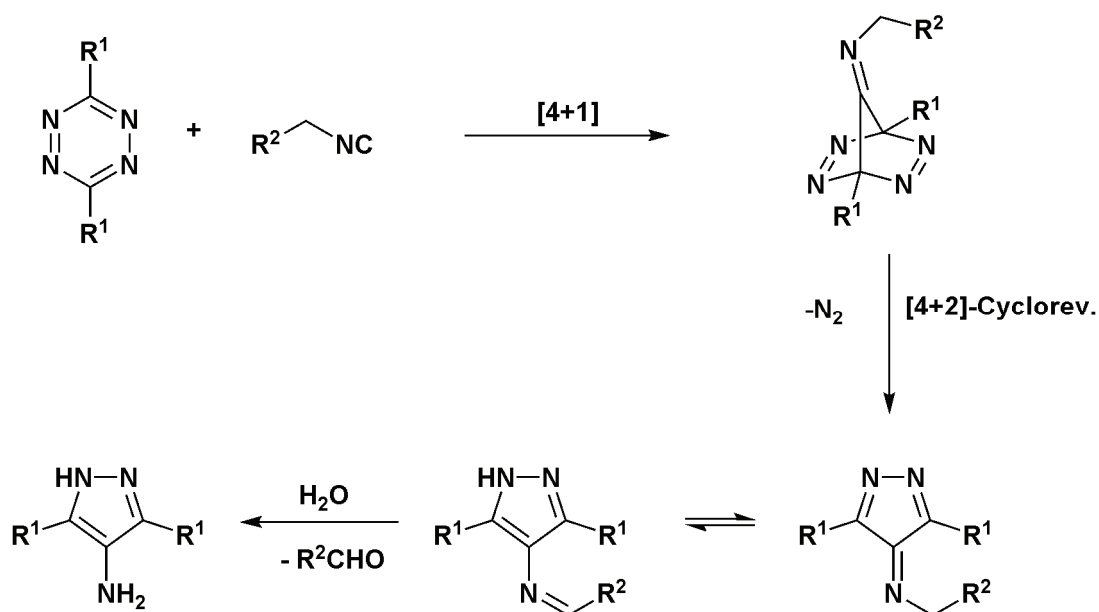
Mechanistisch betrachtet steht am Anfang der Reaktionsfolge die Bildung des Cuproisocyanids durch Reaktion des Isonitrils mit Kupferiodid in Gegenwart der Base (Schema 22).



Schema 22: Mechanismus der Synthese von Oxo-indenopyrrolen.

Das Cuproisocyanid reagiert dann formal in einer [3+2]-Cycloaddition mit dem Alkinon zur Organo-Kupfer-Spezies. Durch die intramolekulare Insertion von Kupfer in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung wird dann das Intermediat A gebildet. Anschließend reagiert Intermediat A mit einem weiteren Isonitril-Molekül zur Vorstufe B des Endprodukts und das Cuproisocyanid wird wieder gebildet. Durch Tautomerisierung entsteht dann das Endprodukt C.

Auch Pyrazole lassen sich ausgehend von Isonitrilen herstellen. Seitz et al. setzten sie etwa mit 1,2,4,5-Tetrazin um.¹¹⁵ Die beiden Moleküle gehen zuerst eine [4+1] Cycloaddition ein (Schema 23).

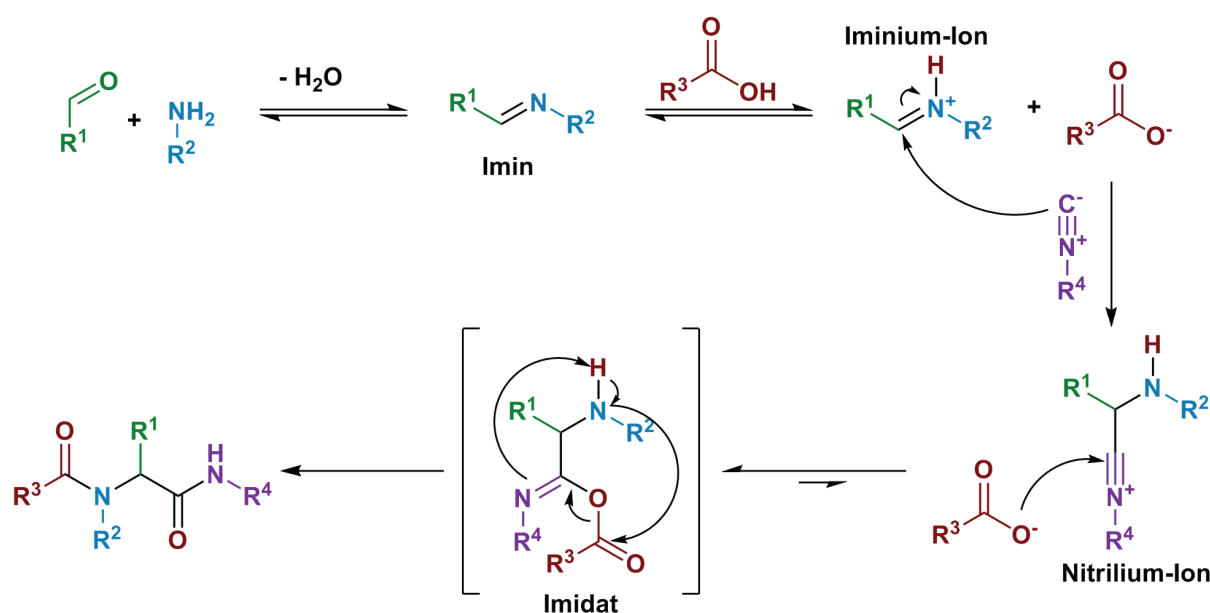


Schema 23: Reaktion eines Isonitrils mit 1,2,4,5-Tetrazin zu einem Pyrazol.

Anschließend wird das Molekül einer [4+2]-Cycloreversion unter Abspaltung von Stickstoff unterzogen. Das so entstandene Pyrazol kann dann tautomerisieren und wird abschließend zum Aminopyrazol hydrolysiert.

3.1.14 Die *Ugi*-Reaktion

Den populärsten und vielseitigsten Vertreter der MCR entwickelte 1959 *Karl Ivar Ugi* die nach ihm benannte Isonitril-basierte Vierkomponentenreaktion.¹ *Ugi* ging davon aus, dass die von ihm entdeckte Reaktion einer Serie von Gleichgewichtsreaktionen unterliegt, die am Ende von einem irreversiblen Schritt, der *Mumm*-Umlagerung zum Endprodukt, abgeschlossen wird. Erst vor kurzem wurde durch *Fleurat-Lessard et al.* eine extensive theoretische Untersuchung des Mechanismus der *Ugi*-Reaktion mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen auf DFT-Niveau (M06-2X 6-31G* (d,p)) durchgeführt.¹¹⁶ Dabei ergab sich, dass der von *Ugi* ursprünglich postulierte Mechanismus weitgehend korrekt ist (Schema 24). Der dargestellte Mechanismus gilt für in polaren, protischen Lösungsmitteln, hier Methanol, durchgeführte Synthesen.



Schema 24: Detaillierter Mechanismus der Ugi-Reaktion in Methanol.

Initial reagiert der eingesetzte Aldehyd mit dem Amin unter Wasserabspaltung zu einem Imin. Dieses wird dann von der Carbonsäure zu einem Iminium-Ion protoniert. Darauf folgen der Angriff des Isonitrils und die Bildung des Nitrilium-Ions. An dieses wird dann das Carboxylat-Ion addiert, es kommt zur Bildung des Imidats, das dann die Mumm-Umlagerung¹¹⁷ eingeht und zum Endprodukt, dem Bisamid, oder Dipeptid, reagiert.

Die einzigen neuen Erkenntnisse der Gruppe um *Fleurat-Lessard* waren, dass sich die Triebkraft der Reaktion etwas vielfältiger darstellt, als von *Ugi* selbst angenommen.¹¹⁸ Wie bereits erwähnt ging dieser von einer Serie von Gleichgewichtsreaktionen aus, die am Ende von einem irreversiblen Schritt, der *Mumm*-Umlagerung, auf die Produktseite gelenkt wird. Die quantenmechanische Näherung ergab, dass die Addition des Isonitrils einerseits einen irreversiblen Schritt, andererseits den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt. Die Triebkräfte der Reaktion sind, den Berechnungen zufolge, der Angriff des Carboxylats an das Nitrilium-Ion und die abschließende *Mumm*-Umlagerung, da diese beiden Schritte eine stark exotherme Bilanz und sehr niedrige Aktivierungsenergien besitzen. Für die Berechnungen des Energiediagramms der *Ugi*-Reaktion benutzten die Autoren eine Beispielreaktion, in der alle Edukte eine CH_3 -Gruppe an der funktionellen Gruppe tragen. Hierbei ergab sich, dass der Protonentransfer vom Stickstoffatom des vormaligenamins zum Stickstoffatom des

vormaligen Isonitrils während der *Mumm*-Umlagerung nicht durch die Carbonsäure-Komponente (hier Essigsäure) initiiert, sondern vom Lösungsmittel (hier Methanol) vermittelt wird (Abbildung 39). Im Vergleich liefert die Protonierung durch Essigsäure einen Energieunterschied von -133.55 kJ/mol, während mit Methanol eine höhere Differenz von -140.68 kJ/mol berechnet wurde.

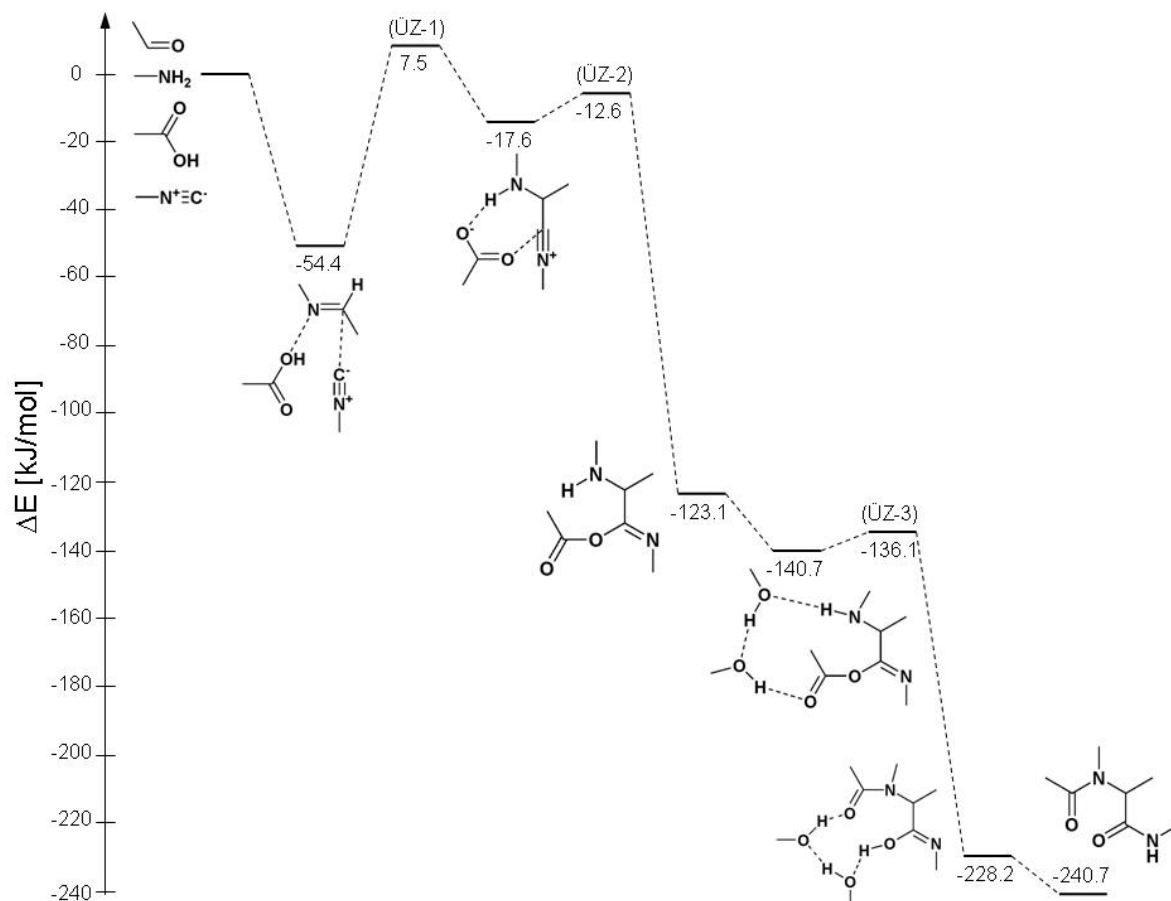


Abbildung 39: Energiediagramm der *Ugi*-Reaktion in Methanol, berechnet auf DFT-Niveau, M06-2X 6-31G* (d,p).

Die Bildung des Imins ist mit einigem Energiegewinn verbunden, nach Überwindung der Aktivierungsenergie lässt sich dann auch leicht das Isonitril addieren. Die Bildung des Imidats bringt dann, wie bereits erwähnt, einen beachtlichen Energiebetrag, genau so wie die *Mumm*-Umlagerung zum Endprodukt.

Die Autoren konnten mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen auch einige Aussagen über den genauen Ablauf dieser *Mumm*-Umlagerung formulieren (Abbildung 40).

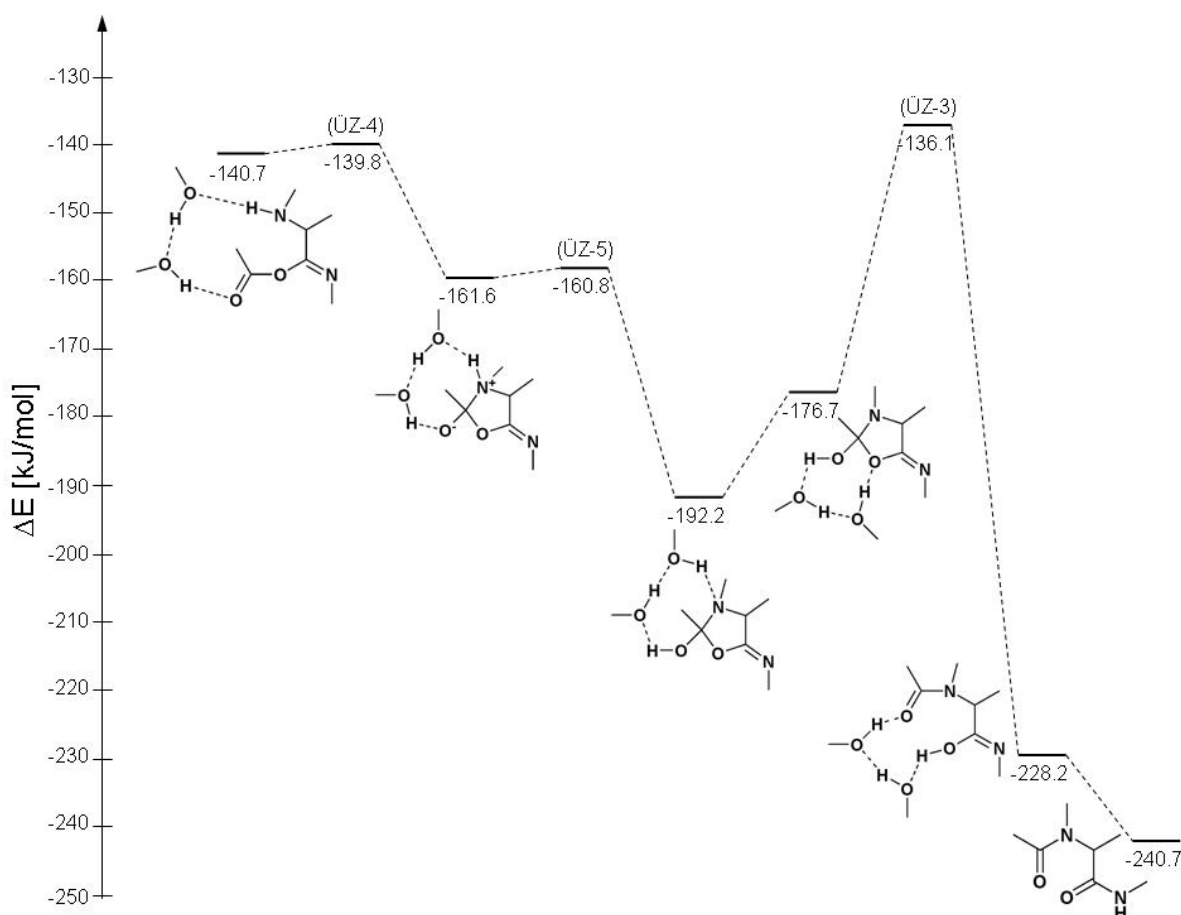


Abbildung 40: Energiediagramm der *Mumm*-Umlagerung in Methanol, berechnet auf DFT-Niveau, M06-2X 6-31G* (d,p).

Hierbei bildet sich intermediär ein Fünfring, der von zwei Lösungsmittelmolekülen koordiniert ist. Ein Proton wird über die Methanol-Moleküle vom Stickstoffatom des Fünfrings auf das außerhalb des Fünfrings gelegene Sauerstoffatom übertragen. Anschließend wird das Öffnen des Fünfrings durch eine erneute Protonenwanderung eingeleitet, dieses Mal vom außerhalb liegenden Sauerstoffatom auf das im Fünfring gelegene Analogon. Zuletzt wird das Proton auf das Stickstoffatom außerhalb des Fünfrings transferiert und die Umlagerung ist abgeschlossen. Man sieht im Diagramm deutlich, dass die *Mumm*-Umlagerung ebenfalls mit einem signifikanten Energiegewinn für das Gesamtmolekül verbunden ist. Besonders die Ringöffnung geht zwar mit einer hohen Energiebarriere einher, bringt aber dafür umso mehr Energie und damit verbunden natürlich auch Stabilität für das entstehende Molekül. Diese Schritte laufen in Wirklichkeit so schnell ab, dass sie als konzertierte Reaktion zu sehen sind.

Die *Ugi*-Reaktion deckt ein breites Spektrum an möglichen Edukten ab, schließt man andere Reaktionen an sie an, lassen sich viele verschiedene Produkte

herstellen. So sind zum Beispiel *Ugi-Diels-Alder*-,¹¹⁹ *Ugi-Heck*-,¹²⁰ *Ugi-Buchwald-Hartwig*-,¹²¹ *Ugi-Michael*-¹²² und auch *Ugi-Click*-Reaktionsfolgen¹²³ bekannt. Mit solchen Methoden lassen sich zum Beispiel *Indinavir*,¹²⁴ ein wichtiger Wirkstoff in der HIV-Therapie, und zwei sehr populäre Lokalanästhetika, *Lidocain* und *Bupivacain*, herstellen (Abbildung 41).

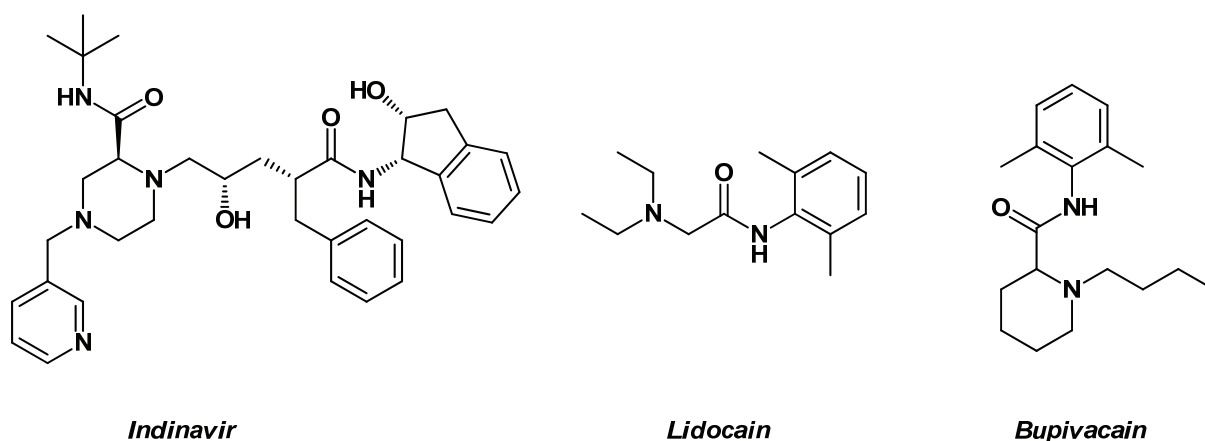
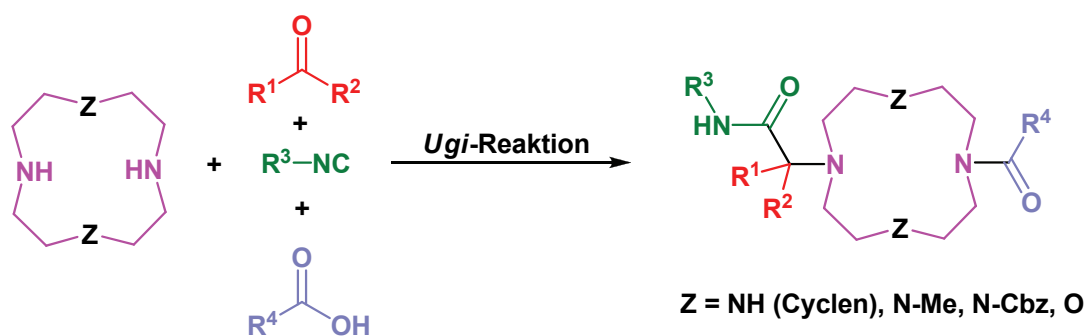


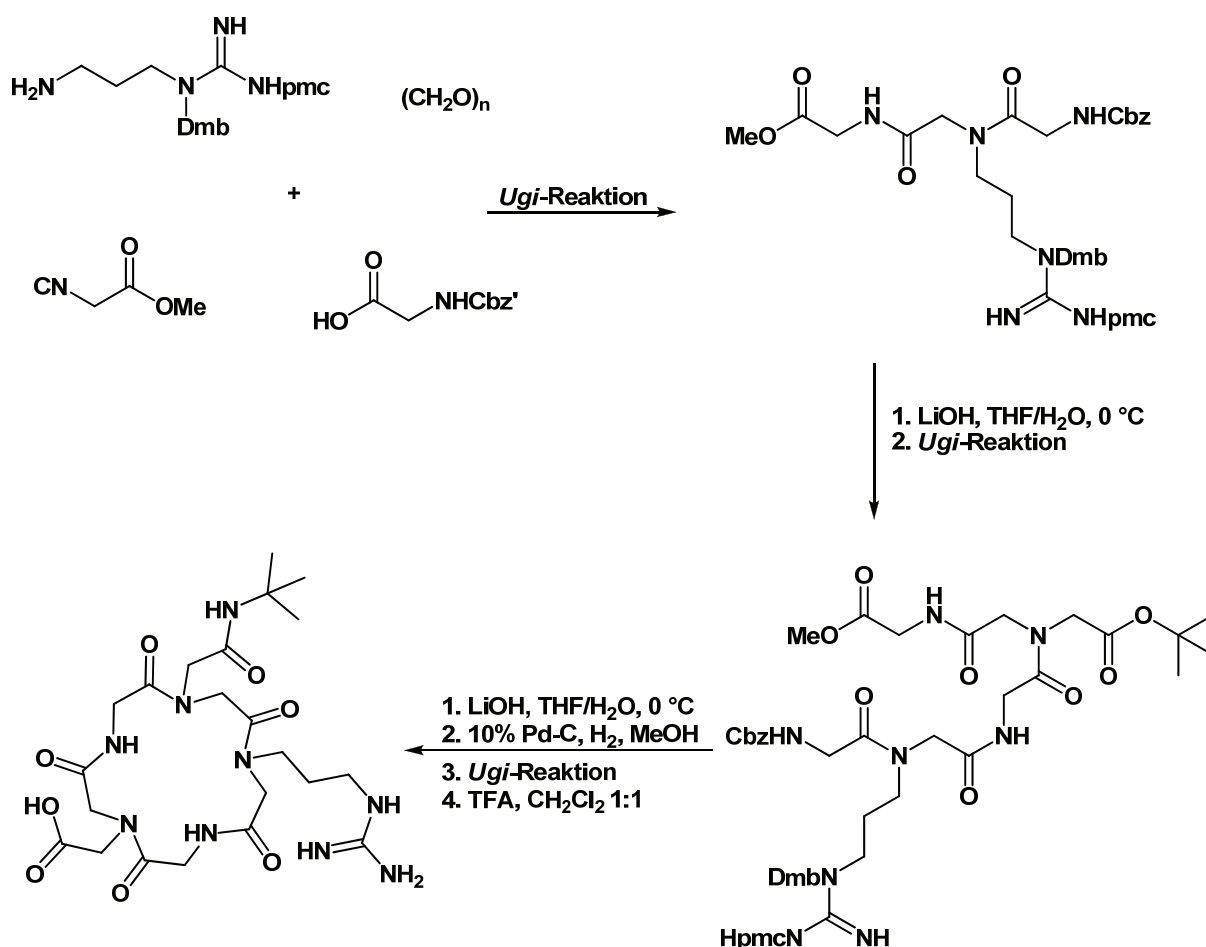
Abbildung 41: Strukturen von *Indinavir*, *Lidocain* und *Bupivacain*.

Diese Reaktionsfolgen erlauben den Zugang zu einer Vielzahl von Heterocyclen, wie zum Beispiel zu Benzofuranen und Indolen (über eine *Ugi-Diels-Alder*-Sequenz)¹²⁵ oder aber auch zu Isoxazolen und Isoxazolinen (über eine Kombination aus *Ugi*-Reaktion und intramolekularer Nitriloxid-Cycloaddition)¹²⁶.

Auch ohne nachgeschaltete Reaktionsschritte bietet die *Ugi*-Reaktion ein interessantes Spektrum an möglichen Produkten. So wurde zum Beispiel die asymmetrische Substitution von Cyclenen erreicht (Schema 25), welche unter anderem als Kontrastmittel für die Kernspintomographie verwendet werden, aber auch in der Krebs- und HIV-Therapie Einsatz finden. Der hier angewandte Spezialfall der *Ugi*-Reaktion wird als *N-split Ugi*-Reaktion bezeichnet.¹²⁷



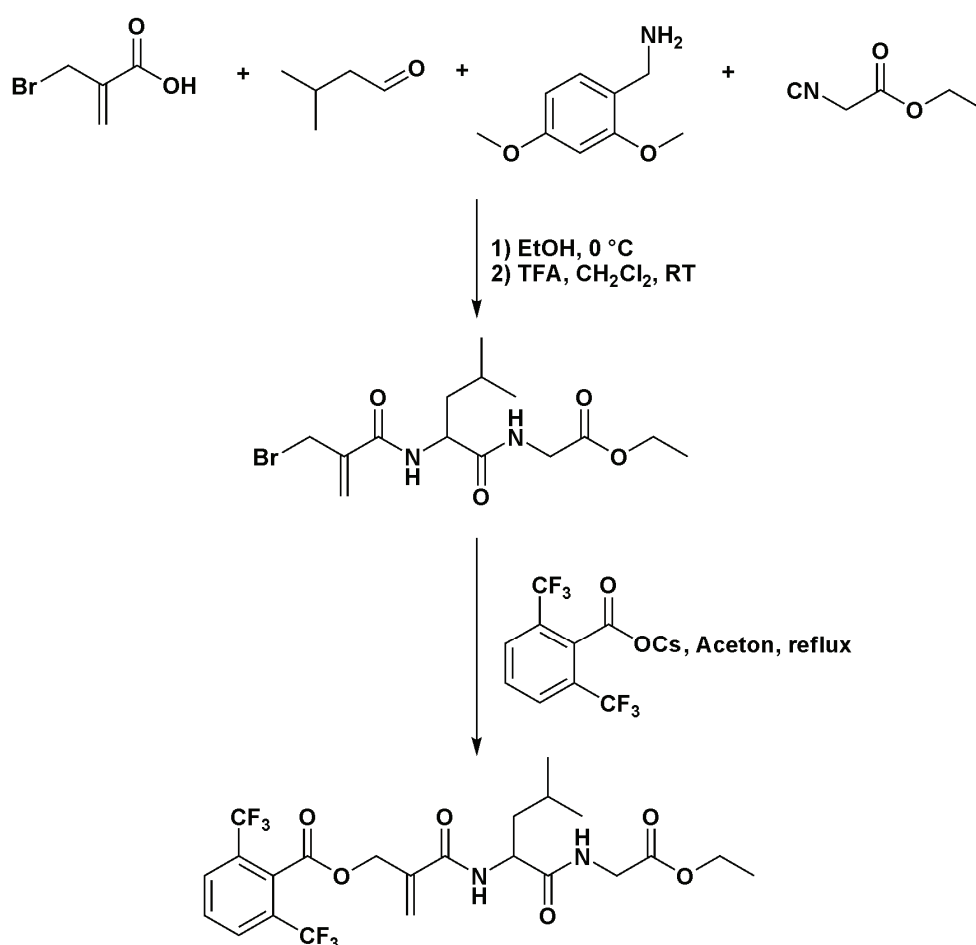
Dass Borsäureestergruppen als Substituenten der Edukte in der *Ugi-Reaktion* toleriert werden zeigt, wie versatil einsetzbar diese Synthese ist.¹²⁸ Sie kann auch benutzt werden, um Kombinatorische Chemie auf polymeren Trägermaterialien, wie Zellulose, durchzuführen.¹²⁹ Durch mehrere konsekutiv durchgeführte *Ugi-Reaktionen* können cyclische Oligopeptide synthetisiert werden (Schema 26).¹³⁰ Diese zeigen diverse biologische Aktivität und sind außerdem proteolytisch stabil.



Auch in der Synthese von Naturstoffen hat die *Ugi*-Reaktion ihren Platz gefunden. So kommt sie zum Beispiel in der Totalsynthese von (-)-*Dysibetain*, einem Neuroexcitotoxin, vor.¹³¹ Auch in der Synthese großer Polypeptide zeigt die Reaktion Potential, da hierbei verschiedene Peptid-Fragmente leicht zu einem sehr großen Polypeptid zusammengefügt werden können.¹³² Eine sehr interessante Anwendung für die *Ugi*-Reaktion ist die Funktionalisierung von Festphasen, wie zum Beispiel *Sepharose*TM, einer quervernetzten Agarose, welche für die affinitäts-chromatographische Reinigung von Immunglobulinen genutzt wird. Diese Immunglobuline werden als Antigene in der Immuntherapie eingesetzt und sind Teil einer Industrie, die mehrere Milliarden Dollar jährlich umsetzt.¹³³ Von den vielen weiteren mit der *Ugi*-Reaktion synthetisierbaren Naturstoffen seien hier noch die Nikkomycine¹³⁴ genannt, die selektiv Bindungsstellen, sogenannte *targets*, in Pilzen und Insekten adressieren. Sie können leicht mittels einer zweistufigen Ein-Topf-Reaktion aus *Ugi*-Reaktion und anschließender saurer Hydrolyse hergestellt werden und bieten so einen leichten Zugang zu einer reichhaltigen Bibliothek von biologisch hochaktiven Stoffen.¹³⁵ Dieser kombinatorische Ansatz macht die *Ugi*-Reaktion zu einem wertvollen Hilfsmittel der pharmazeutischen Forschung, da man mit ihr große Mengen an Substanzen schnell, standardisiert und ökonomisch herstellen kann.¹³⁶ Der Aufbau dieser sogenannten *libraries* ist zu einem unverzichtbaren Teil der modernen Wirkstoffforschung geworden.¹³⁷ Neben der innovativen Forschung profitiert hier auch der Industriezweig der Generikahersteller, da nicht nur bereits im Verkauf befindliche Präparate schnell und leicht nachsynthetisiert werden können, sondern auch die Variation der für die Wirksamkeit der Medikamente verantwortlichen funktionellen Gruppen, der *active sites*, in diesen Medikamenten schnell und ohne viel Aufwand durchgeführt werden kann.¹³⁸

Auch in der Tumorforschung kommt die *Ugi*-Reaktion zum Einsatz. So konnte eine interessante Klasse von neuen Krebstherapeutika mittels dieser Reaktion erschlossen werden. Das *target* für diese Substanzen ist das Thioredoxin-Thioredoxinreduktase-System (Trx-TrxR-System), welches eine wichtige Rolle in vielen Arten von Tumoren spielt. Dieses System spielt eine wichtige Rolle als zelluläres Antioxidans, vornehmlich durch seine Eigenschaft andere Proteine durch Cystein-Thioldisulfid-Austausch zu reduzieren.¹³⁹ Die Inhibierung von Trx-TrxR kann also zu einem großen Ungleichgewicht des Redox-Zustands der (Tumor)Zelle und damit zum Zelltod führen. Erhöhte Mengen Trx und, damit verbunden, erhöhte Trx-

Aktivität wurde in einer Vielzahl von Tumorarten, darunter in soliden Tumoren, Leukämien und Lymphomen,¹⁴⁰ gefunden und werden mit aggressivem Tumorwachstum und Verschlimmerung von Krankheitsverläufen in Verbindung gebracht.¹⁴¹ Es wird sogar angenommen, dass erhöhte Trx-Mengen in Tumoren zu deren Resistenz gegen eine Vielzahl von Chemotherapeutika führen können.¹⁴² Um also dieses wichtige System zu adressieren, wurde mittels der *Ugi*-Reaktion mit zwei weiteren angeschlossenen einfachen Reaktionen eine Verbindung hergestellt, die in biologischen Tests eine gute Inhibition aufwies und Anlass zu weiteren Untersuchungen dieser Inhibitor-Klasse gibt (Schema 27).

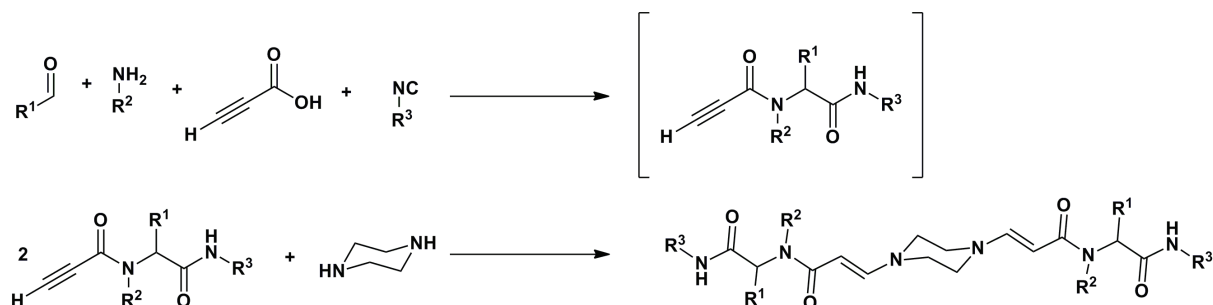


Schema 27: Synthese des Trx/TrxR-Inhibitors.

Das Grundgerüst des Inhibitors lässt sich sehr leicht mittels der *Ugi*-Reaktion herstellen. Dieses entstehende Peptid-Gerüst ist durch seine biomimetische Struktur gut geeignet, um als Medikament *in vivo* eingesetzt zu werden.

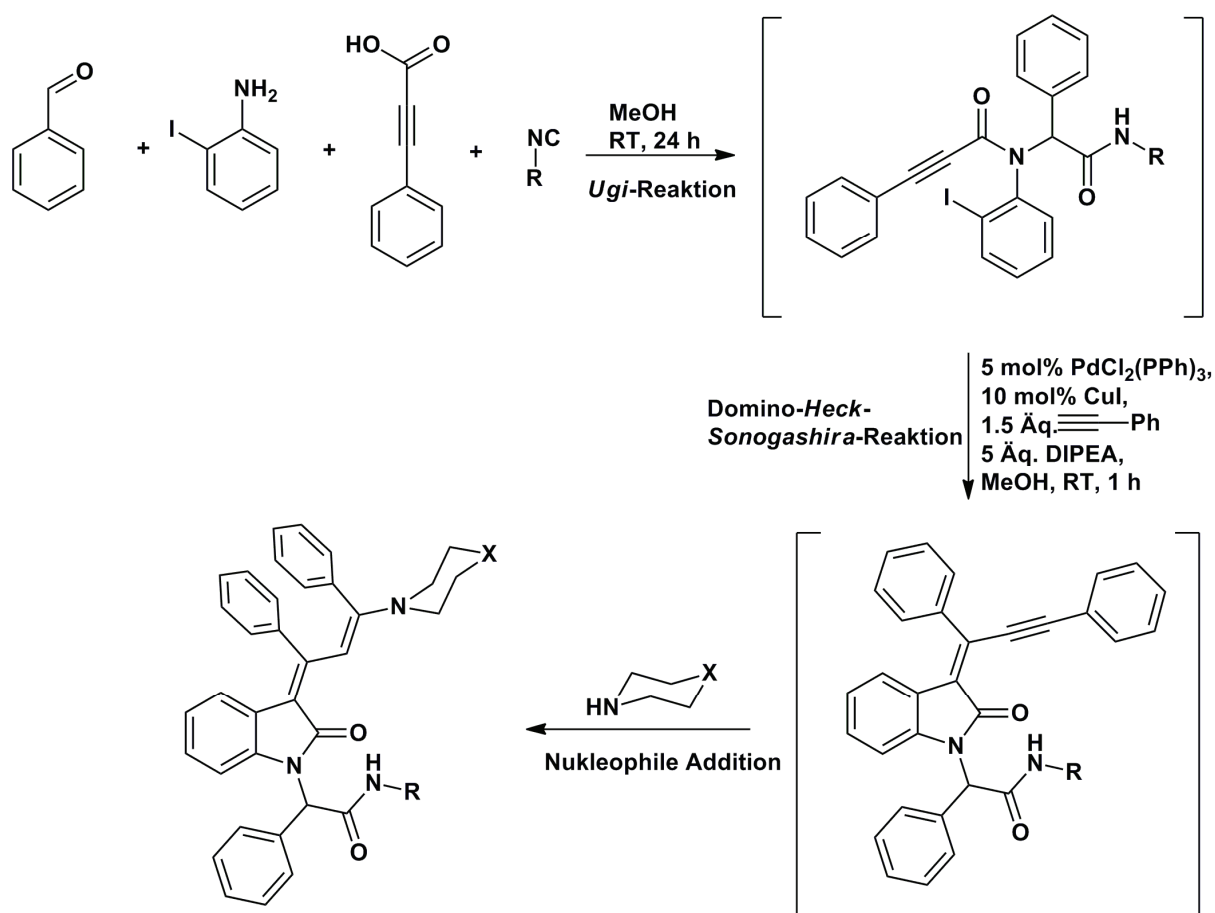
In die gleiche Schiene schlagen hier *Balalaie et al.* ein, die die *Ugi*-Reaktion einsetzen, um verschiedene biologisch aktive Verbindungen auf einfachem Wege zu

synthetisieren. Zum einen wurde ein Piperazin in sehr guten Ausbeuten hergestellt, welches doppelt mit einem über die *Ugi*-Reaktion erhaltenen Dipeptid substituiert wurde.¹⁴³ Piperazine sind biologisch hochaktive Substanzen, für die eine Vielzahl von Synthesemethoden bekannt sind.¹⁴⁴ Leider sind viele dieser Synthesen sehr aufwendig und es werden oft sehr harsche Reaktionsbedingungen angewendet. Die *Ugi*-Reaktion kommt als milde Alternative zum Zuge, um schnell eine Vielzahl von hochkomplexen Verbindungen in kurzer Zeit zu synthetisieren. Als Edukte für die Synthesen wurde Propiolsäure eingesetzt, deren Dreifachbindung anschließend leicht mit Piperazin im Ein-Topf-Verfahren eine Additionsreaktion eingeht (Schema 28).



Schema 28: Ein-Topf-Synthese des disubstituierten Piperazins.

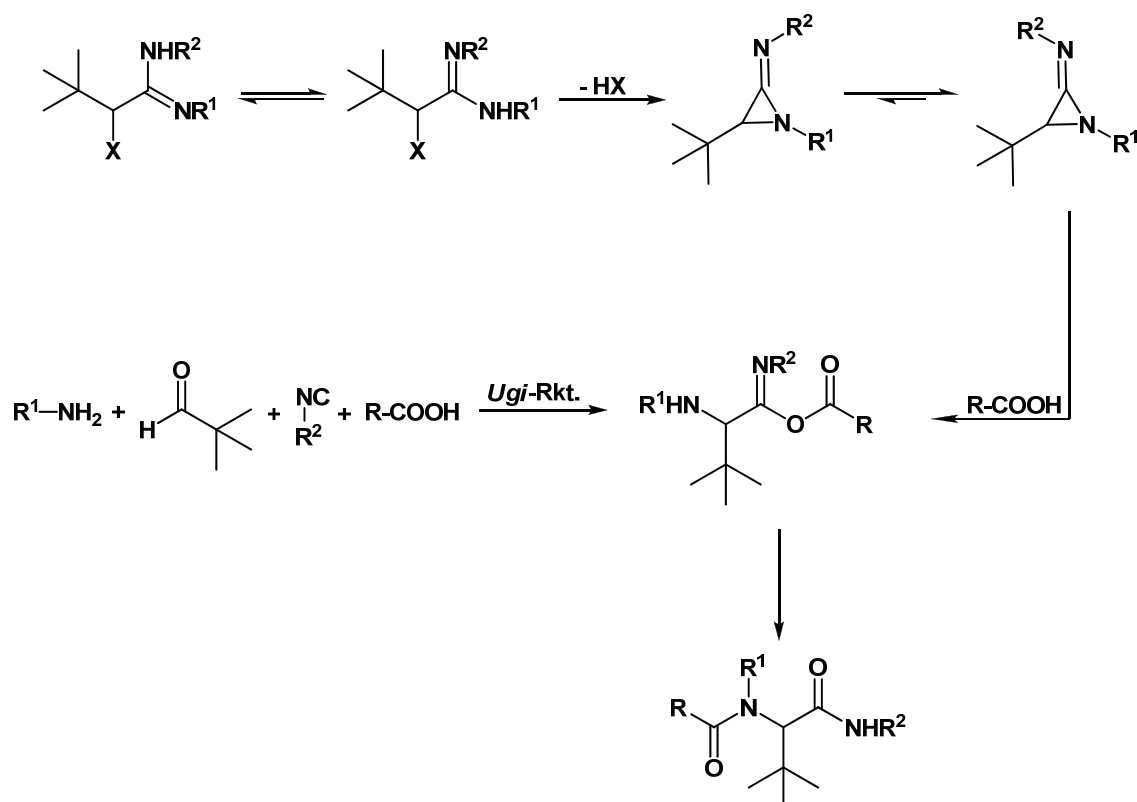
Piperazine sind bekanntermaßen biologisch sehr aktive Substanzen, die in einer Vielzahl von bereits kommerziell erhältlichen Medikamenten, darunter auch so wichtige Vertreter wie HIV-Therapeutika, enthalten sind.¹⁴⁵ Auch Oxindole sind interessante Verbindungen, deren Strukturmotiv in vielen Naturstoffen und anderen biologisch aktiven Verbindungen wiederzufinden ist.¹⁴⁶ Moleküle, die dieses Strukturelement enthalten, besitzen etwa entzündungshemmende Wirkung und werden in diversen medizinischen Gebieten wie der Onkologie, der Krebstherapie, der Angiogenese und der Immunologie des Zentralen Nervensystems eingesetzt.¹⁴⁷ Es gibt eine Vielzahl von möglichen Synthesen für diese Verbindungen, wobei aber einige Probleme, wie den Mangel an Vielseitigkeit, schlechte Toleranz verschiedener funktioneller Gruppen, aufwändige Syntheserouten und komplexe Ausgangsstoffe, haben.¹⁴⁸ Auch hier haben *Balalaie et al.* eine interessante Syntheseroute entwickelt, die sowohl die *Ugi*-Reaktion als auch Übergangsmetall-Katalyse und eine nukleophile Addition beinhaltet (Schema 29). Es handelt sich hierbei um eine sequenzielle Sechs-Komponenten-Ein-Topf-Reaktion.



Schema 29: Sechs-Komponenten-Ein-Topf-Reaktion zur Herstellung von Oxindolen.

Nach der *Ugi*-Reaktion werden ohne zwischenzeitliches Aufarbeiten Katalysatoren, Base und Phenylacetylen zugegeben, welche dann in zwei Schritten zum Oxindol-Derivat reagieren. Anschließend wird das sekundäre, zyklische Amin zugegeben und die Reaktionsfolge ist komplett.¹⁴⁹

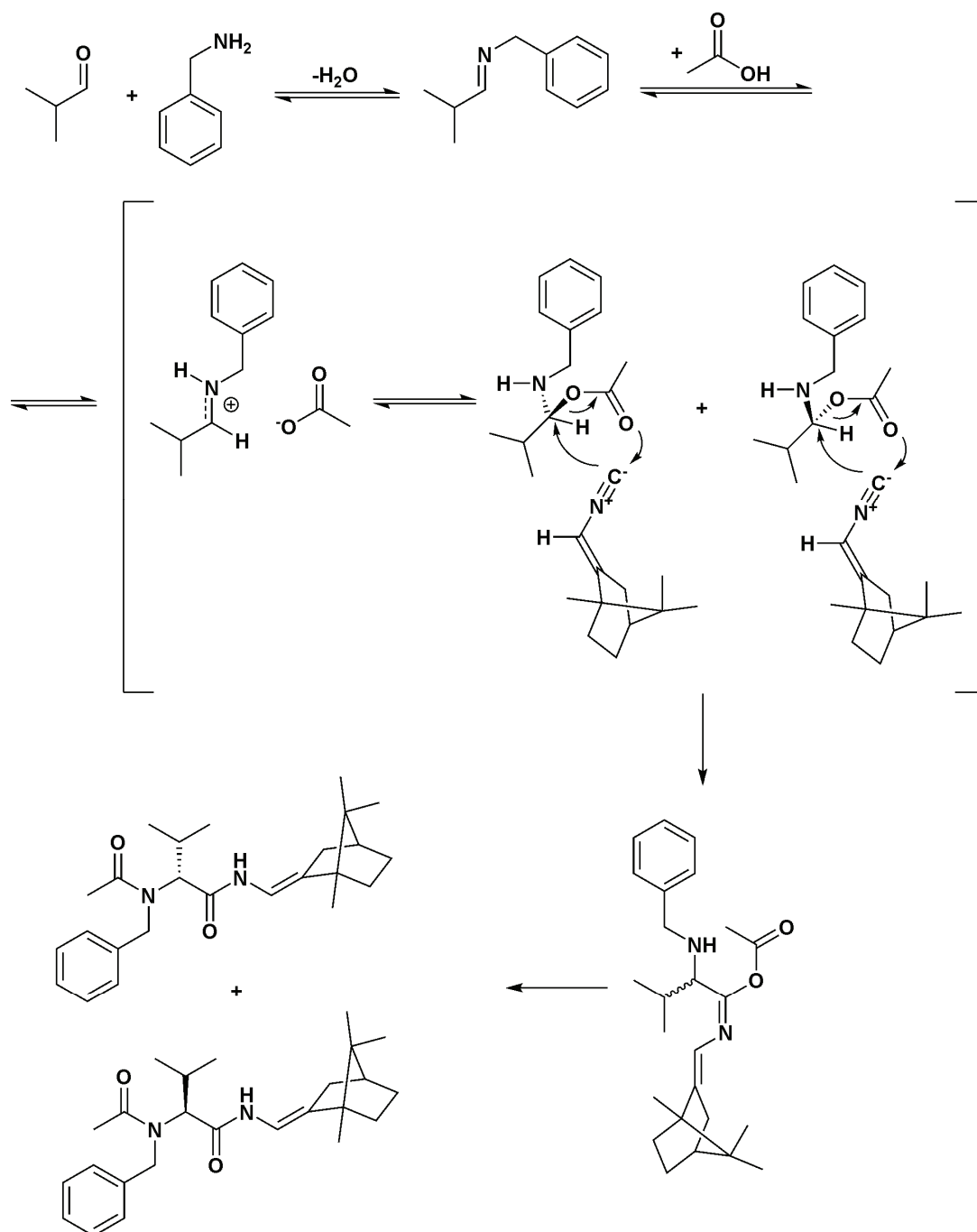
Auch die Optimierung einer etablierten Reaktion wie der *Ugi*-Reaktion wird nach wie vor vorangetrieben. *Quast et al.* haben hierbei die Iminoaziridine als wertvolle Synthons für diese Reaktion erforscht.¹⁵⁰ Sie ersetzen in diesem Fall drei der benötigten Edukte, das Amin, den Aldehyd oder das Keton und das Isonitril (Schema 30). Die Iminoaziridine stellen zwar keine große Konkurrenz für die „althergebrachten“ kommerziell erhältlichen Edukte der Reaktion dar, können aber in Sonderfällen, zum Beispiel bei sterischer Hinderung der Vierkomponenten-Variante oder bei Anspruch auf stereochemisch definierte Bausteine, von großem Nutzen sein.



Schema 30: Synthese eines Iminoaziridins und Umsetzung im Vergleich zur *Ugi*-Reaktion.

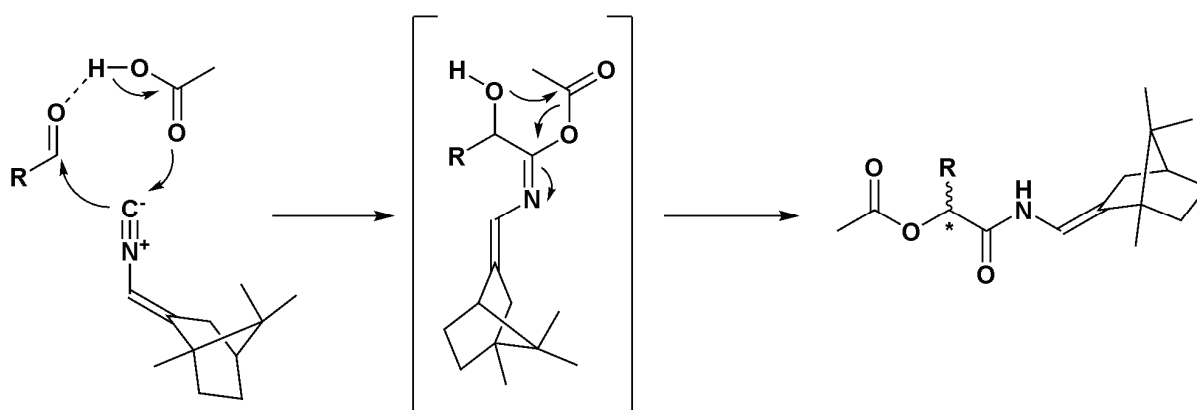
Auch die asymmetrische Synthese spielt im Bestreben zur Erweiterung der *Ugi*-Reaktion eine Rolle. Prinzipiell ist jede der an der *Ugi*-Reaktion beteiligten Substanzen in der Lage, als chirales Edukt die Bildung eines Stereozentrums zu beeinflussen. Die meisten asymmetrischen Synthesen wurden jedoch mit chiralen Aminen durchgeführt, da die anderen drei Edukte schlechte oder sogar keine Diastereoselektivität liefern. *Ugis* eigene Versuche, die von ihm entdeckte Reaktion diastereoselektiv zu gestalten, waren wenig erfolgreich.¹⁵¹ Er benutzte hierbei ein asymmetrisches Isonitril auf Campher-Basis. Dieses wurde sowohl in der *Passerini*-Dreikomponenten- als auch in der *Ugi*-Vierkomponentereaktion eingesetzt. Dabei ergab sich, dass die Produkte der asymmetrischen *Passerini*-Reaktion einen Diastereomerenüberschuss von über 90 % aufwiesen. Die Produkte der *Ugi*-Reaktion hingegen wurden bei Raumtemperatur als racemische Gemische ohne nennenswerten Diastereomerenüberschuss erhalten, wobei auch der Einsatz vom komplexierenden Salzen wie Zink- oder Cobaltchlorid keine Verbesserung brachte. *Ugi* selbst erläuterte kurz nach der Entdeckung der nach ihm benannten Reaktion, dass das protonierte Iminium-Ion zuerst vom Anion der Carbonsäure angegriffen wird, wobei ein racemisches Gemisch des Additionsprodukts entsteht (Schema 31).

Dieser Mechanismus, in dem zuerst das Carboxylat und anschließend das Isonitril angreift, wurde zwar von umfangreichen mechanistischen Untersuchungen von *Fleurat-Lessard et al.*⁴⁴ als wenig wahrscheinlich beschrieben, da der zuerst eingeleitete Angriff des Carboxylats ein energetisch ungünstiges Hemiaminal bildet. Dieser Angriff wird aber an dieser Stelle zur Veranschaulichung der Stereochemie nochmal herangezogen.



Schema 31: Postulierter Mechanismus der asymmetrischen *Ugi*-Reaktion nach *Ugi*.

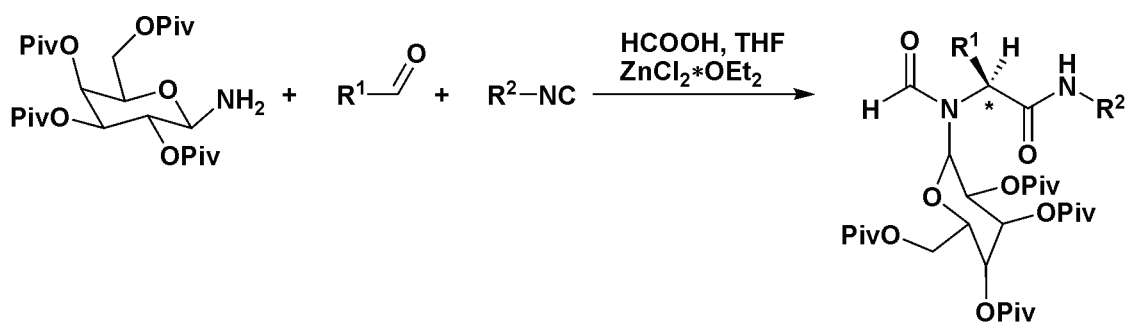
Das chirale Isonitril substituiert das Acyloxy-Anion in einer S_N2 -Reaktion. Nach der irreversiblen *Mumm*-Umlagerung entsteht nun das Produkt als Diastereomergemisch in gleichen Teilen. Das chirale Isonitril hat keinerlei Einfluss auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion. Auch wenn die Reaktion in Methanol unter Zugabe eines Äquivalents Lithiumperchlorat, um die Ionenbildung zu stabilisieren, durchgeführt wird, ändert sich das Diastereomerenverhältnis nicht. *Ugi* schloss daraus also, dass der Unterschied zwischen *Ugi*- und *Passerini*-Reaktion im Unterschied der Reihenfolge der nukleophilen Angriffe von Isonitril und Carbonsäure liegt (Schema 32).



Schema 32: Mechanismus der asymmetrischen *Passerini*-Reaktion.

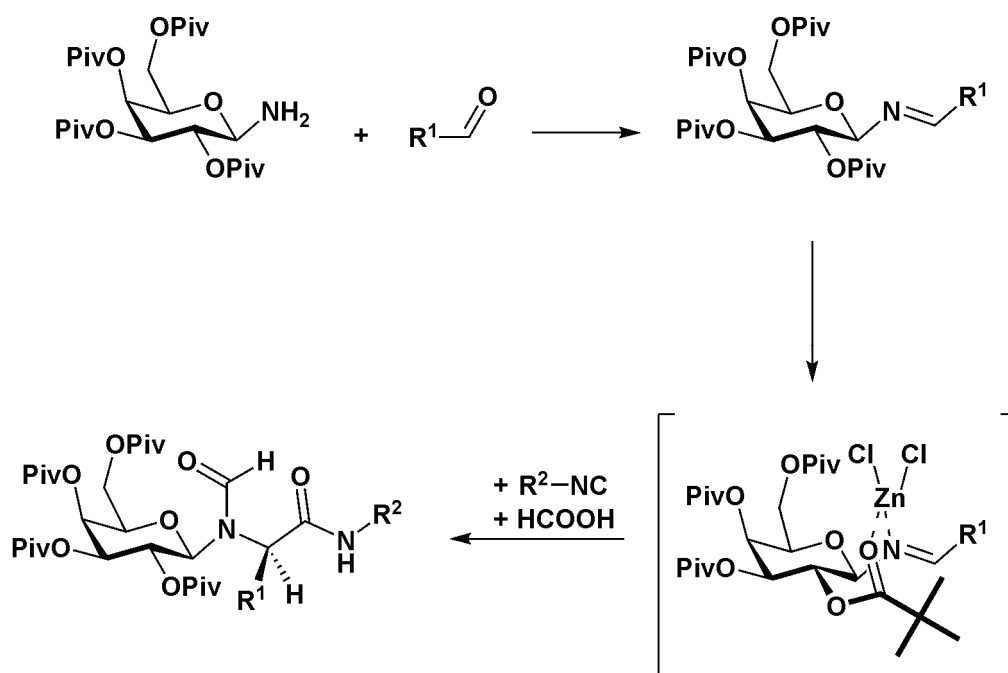
Der nukleophile Angriff des Isonitrils an den prochiralen Aldehyd, der ein Wasserstoffbrücken-gebundenes Addukt mit der Carbonsäure eingeht, bestimmt die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums im Endprodukt. Diese α -Addition des Isonitrils während der *Passerini*-Reaktion bestimmt also die Stereochemie der Reaktion, während der Angriff des Carboxylat-Ions an das protonierte Imin die Stereochemie der *Ugi*-Reaktion bestimmt.

Wie schon erwähnt, werden oft chirale Amine für die asymmetrische *Ugi*-Reaktion eingesetzt. Hierbei gibt es diverse Amine, die dabei zum Einsatz kommen können. *Kunz et al.* griffen hierbei auf ein Galaktose-Derivat zurück, welches unter Zugabe von Zinkchlorid *Ugi*-Produkte in guten Ausbeuten und Diastereomerenüberschüssen von über 90 % lieferte (Schema 33).¹⁵²



Schema 33: Asymmetrische *Ugi*-Reaktion mit einem chiralen Amin.

Die entstandenen *Ugi*-Produkte wurden anschließend mit HCl in Methanol behandelt, um den Galaktose-Ring vom Produkt abzuspalten. Dieser konnte anschließend regeneriert und erneut eingesetzt werden. Der zwingend notwendige Einsatz eines Salzes wie Zinkchlorid lässt sich über den Mechanismus erklären (Schema 34).

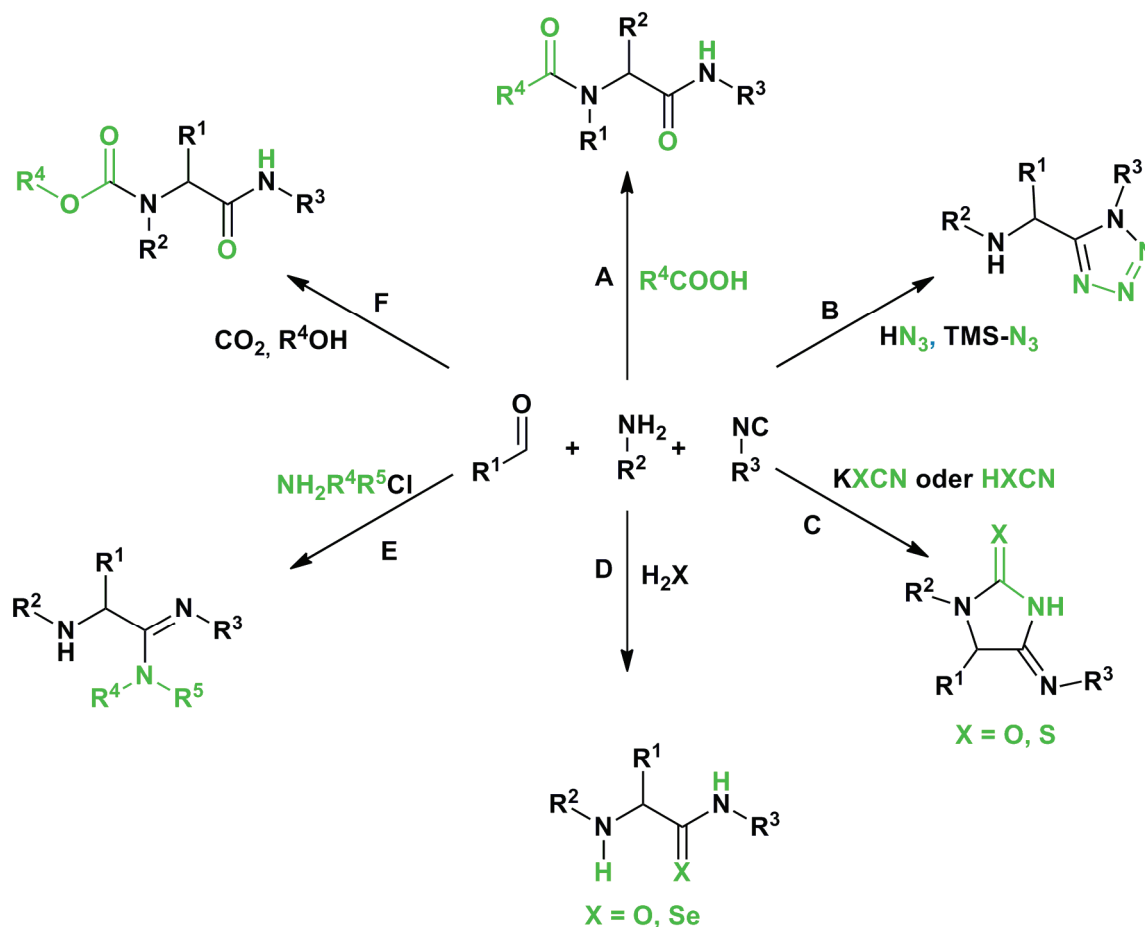


Schema 34: Mechanismus einer asymmetrischen *Ugi*-Reaktion.

Nach der Bildung des Imins sorgt Zinkchlorid als Komplexbildner dafür, dass das Edukt in einer fixierten Konformation am chiralen Amin liegt. So kann dann beim Angriff der Carbonsäure und des Isonitrils die chirale Information am Molekül erhalten bleiben und auf das entstehende Stereozentrum übertragen werden. Es ist dabei wichtig, dass die Hydroxy-Schutzgruppen am Galaktose-Ring aus Estern bestehen. Deren Carboxyl-Gruppe ermöglicht erst die Bildung des Zink-Komplexes

und die damit verbundene Übertragung der Stereoinformation. Auch *Ross et al.* haben sich eines sehr ähnlichen Systems bedient.¹⁵³ Hierbei kam als chirales Amin aber ein Pyranose-Derivat zum Einsatz.

Eine interessante Eigenschaft der *Ugi*-Reaktion wurde 1963 von *Ugi* selbst entdeckt und zwar, dass man statt der Carbonsäure auch andere Nukleophile in der Reaktion einsetzen kann. Mit der Zeit wurde die Liste der möglichen Nukleophile immer mehr erweitert, wobei sich eine Vielzahl von Produkten ergab, die man so erhalten kann (Schema 35).¹⁵⁴

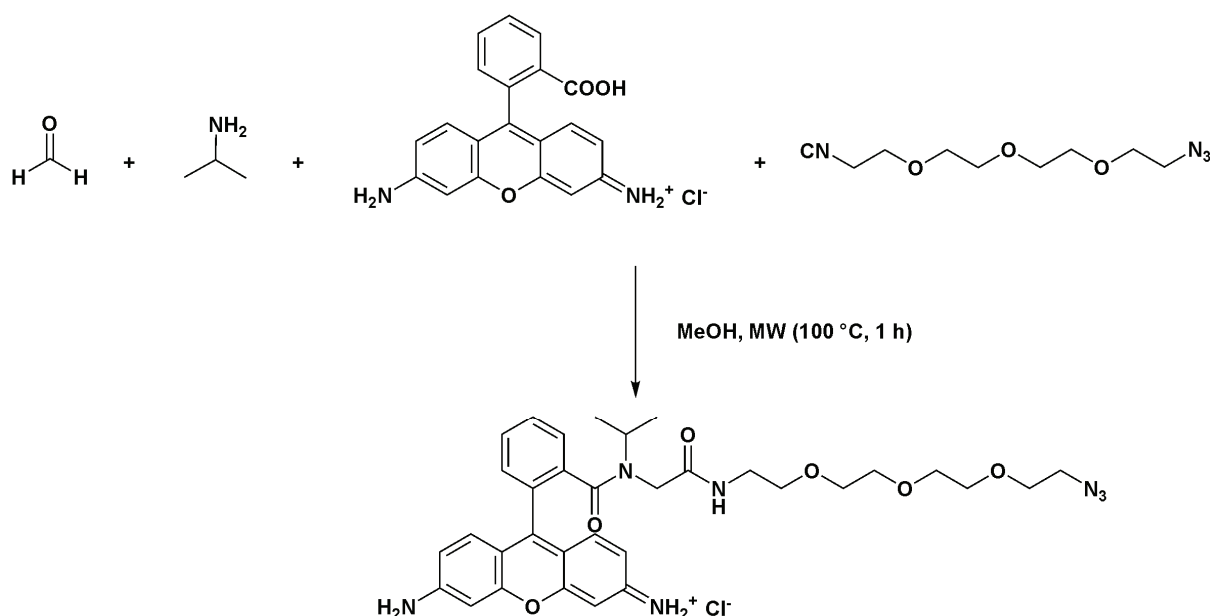


Schema 35: Mögliche Nukleophile, die in der *Ugi*-Reaktion eingesetzt werden können, dargestellt in grün.

Neben der altbekannten, ursprünglichen Version der Reaktion, bei der eine Carbonsäure verwendet wird (A), können auch Azide in der Reaktion eingesetzt werden, wobei substituierte Tetrazole erhalten werden können (B).¹⁵⁵ Eine Weiterentwicklung der Reaktion ersetzt das ursprünglich eingesetzte, hochgiftige und hochexplosive Hydrogenazid HN_3 durch einfacher zu handhabendes und sehr viel

weniger giftiges Trimethylsilylazid.¹⁵⁶ Auch Cyanate und Thiocyanate können als Nukleophile eingesetzt werden (C). Hierbei entstehen dann in kurzer Zeit und in nur einem Reaktionsschritt relativ komplexe Verbindungen, nämlich (Thio)Hydantoinimide.¹⁵⁷ Auch Wasser¹⁵⁸ oder Selenwasserstoff¹⁵⁹ können als Nukleophile eingesetzt werden (D). Im Falle von Wasser muss aber eine starke Mineralsäure zugegeben werden. Sekundäre Ammoniumsalze können ebenso in dieser Reaktion eingesetzt werden, wobei dann α -Amino-Imide entstehen (E). Zu guter Letzt sei dann noch der Einsatz von Kohlendioxid unter Zugabe eines aliphatischen Alkohols genannt (F).¹⁶⁰ Hierbei entsteht das übliche Bisamid, nur um eine Carbamatfunktionalität erweitert. Es gilt zu beachten, dass die Synthesen mit Kohlendioxid und Alkoholen nur gute Ausbeuten für bei Raumtemperatur flüssige Alkohole mit niedrigem Molekulargewicht liefern, bei länger-kettigen, unter Umständen bei Raumtemperatur festen, Alkoholen aber schnell einbrechen.

Zu den vielfältigen, in der *Ugi*-Reaktion einsetzbaren Edukten gehören natürlich auch fluoreszente Substanzen. Eine interessante Variante dieser Möglichkeit wurde von *Westermann et al.* realisiert, wobei Rhodamin B als Carboxyl-Komponente zum Einsatz kommt (Schema 36).



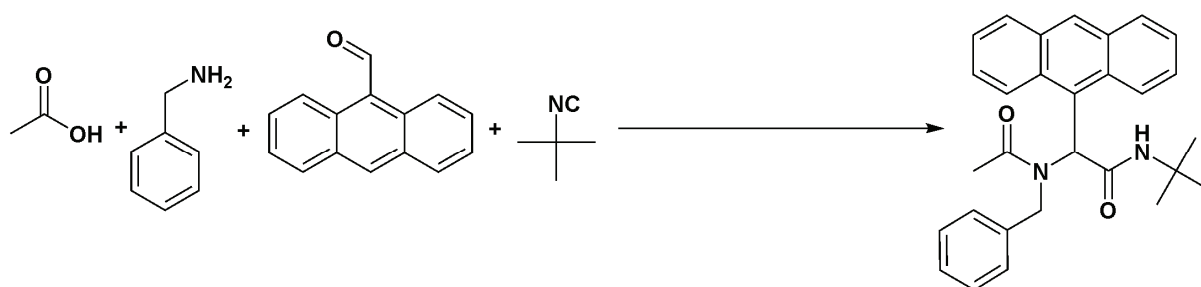
Schema 36: *Ugi*-Reaktion mit Rhodamin B als Säurekomponente.

Diese Verbindungen werden als fluoreszente Protein-Sonden eingesetzt.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Synthese

Für die *Ugi*-Reaktion wurde zunächst eine Optimierungsstudie durchgeführt, um anhand eines Testsystems (Schema 37) die optimalen Reaktionsbedingungen für die gewählten Edukte herauszufinden.



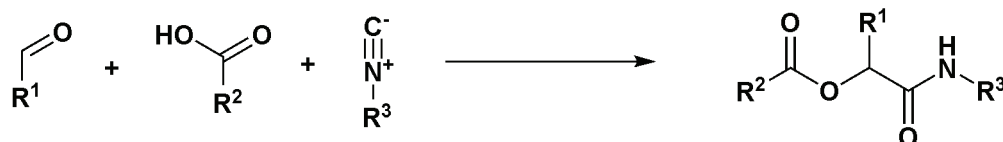
Schema 37: Testsystem für die Optimierungsstudie.

Es wurde hierbei Wert darauf gelegt, dass schon mindestens eine der eingesetzten Komponenten fluorophore Eigenschaften besitzt, um die Testbedingungen so realitätsnah wie möglich zu gestalten. In dieser Optimierungsstudie kam Anthracenaldehyd zum Einsatz, welcher kommerziell erhältlich, leicht säulenchromatographisch abtrennbar ist und eine ausreichende Reaktivität für die *Ugi*-Reaktion aufweist. Als weitere Edukte wurden Benzylamin, Essigsäure und *tert*-Butylisocyanid verwendet, da sie einfach handzuhaben sind. Amine mit einem anilinischen Stickstoffatom wurden als zu unreaktiv identifiziert, um problemlos in der *Ugi*-Reaktion eingesetzt zu werden. Ein ähnlicher Sachverhalt ergab sich für die Carbonsäurekomponente. Aromatische Carbonsäuren zeigten sich in der *Ugi*-Reaktion als nicht reaktiv genug. In beiden Fällen wurde so eine Methylengruppe zwischen der funktionellen Gruppe, Säure oder Amin, und dem Rest des eingesetzten Edukts gewählt, um eine reibungslose Reaktion zu garantieren. Es wurden folgende Bedingungen getestet (Tabelle 1):

Tabelle 1: Optimierung der Ugi-Reaktion.

Eintrag	Lösungs- mittel	Konzentration [mol/l]	<i>T</i>	<i>t</i>	Ausbeute	Anmerkung
1	CH ₂ Cl ₂	0.2	RT	5d	45 %	
2	CH ₂ Cl ₂	0.5	RT	15d	15 %	
3	CH ₂ Cl ₂	0.5	0 °C	2d	41 %	
4	CH ₂ Cl ₂	0.2	RT	15d	15 %	
5	CH ₂ Cl ₂	0.2	reflux	1d		
6	CH ₂ Cl ₂	0.2	MW 80 °C	20 min		
7	CH ₂ Cl ₂	0.2	RT	2d	15 %	Imin 4d RT vorher Imin 9h MW 60 °C
8	CH ₂ Cl ₂	0.2	RT	4d	18 %	
9	CH ₂ Cl ₂ / MeOH	0.25	RT	1d	51 %	
10	MeOH	0.2	RT	4d	75 %	
11	MeOH	0.33	RT	2d	73 %	
12	MeOH	0.33	RT	1d	54 %	
13	MeOH	0.33	70 °C	16h	65%	
14	MeOH	0.33	70 °C	3d	62%	
15	MeOH	0.33	100 °C	1h	37%	MW
16	CF ₃ CH ₂ OH	0.33	RT	2d	55%	
17	Toluol	0.33	RT	2d		Passerini-Prod.
18	MeOH	0.33	40 °C	2d	49%	
19	THF	0.33	RT	2d	20%	
20	MeCN	0.33	RT	2d	54%	

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wurde ein Ausbeutenmaximum von 73 % mit den Bedingungen unter Eintrag **11** isoliert. Die optimale Reaktionszeit lag bei zwei Tagen, längeres Rühren ließ keine weitere Steigerung der Ausbeute erkennen. Außerdem genügte Rühren bei Raumtemperatur, da sich herausstellte, dass das Erhitzen des Reaktionsgemisches zu einem Einbruch der Ausbeuten führte. Das liegt wahrscheinlich daran, dass das gebildete Imin bei den höheren Temperaturen wieder zerfällt. Es stellte sich auch heraus, dass polare Lösungsmittel eindeutig besser für den Reaktionsverlauf geeignet sind, da sie die Bildung und Protonierung des Imins begünstigen. Falls eines oder mehrere Edukte nur wenig in Methanol löslich sind, kann die Synthese auch in einem Gemisch aus Methanol und Dichlormethan durchgeführt werden. Wird die Synthese in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Toluol durchgeführt, bildet sich verstärkt das *Passerini*-Produkt aus Aldehyd, Säure und Isonitril (Schema 38), da sich im unpolaren Medium das für den weiteren Verlauf der *Ugi*-Reaktion benötigte Imin nicht oder nur sehr schwer bildet.



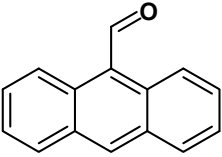
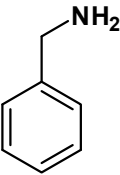
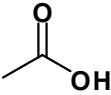
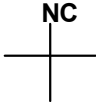
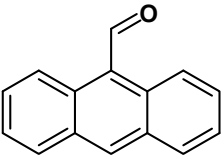
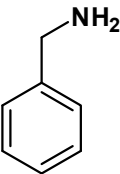
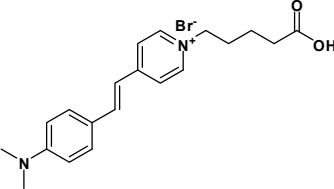
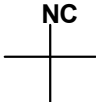
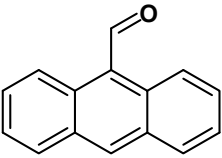
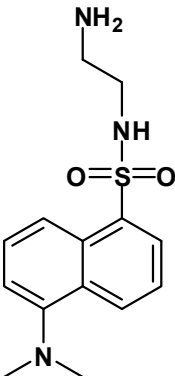
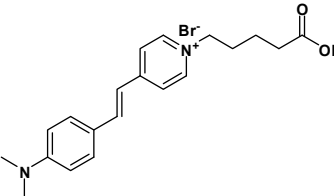
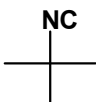
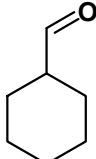
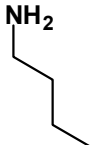
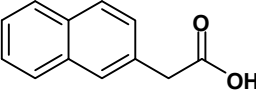
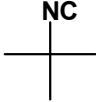
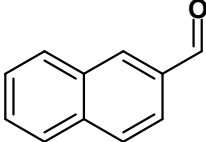
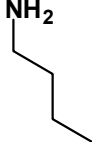
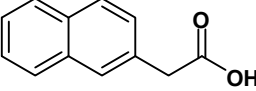
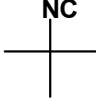
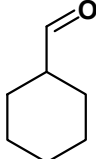
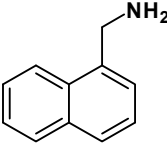
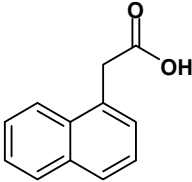
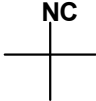
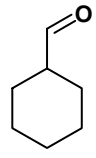
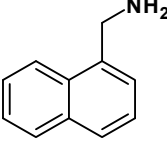
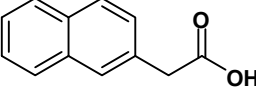
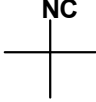
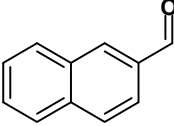
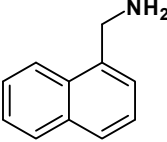
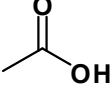
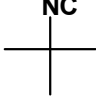
Schema 38: Die *Passerini*-Reaktion.

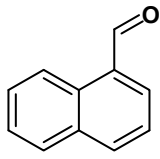
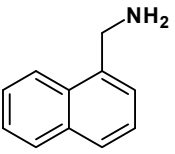
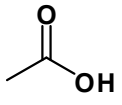
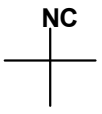
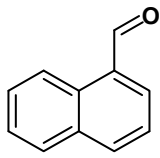
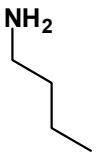
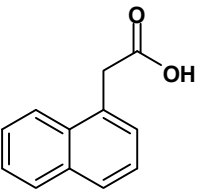
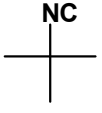
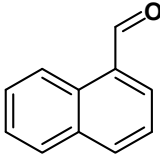
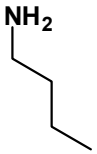
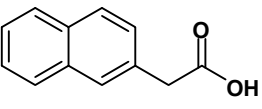
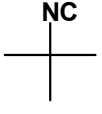
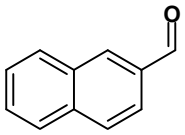
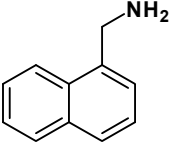
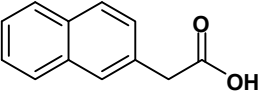
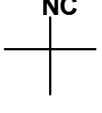
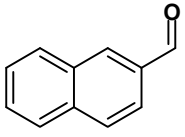
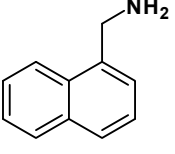
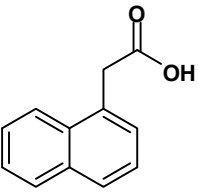
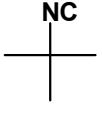
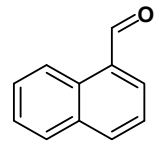
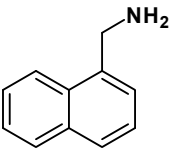
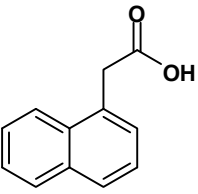
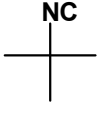
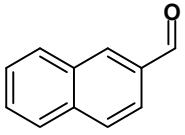
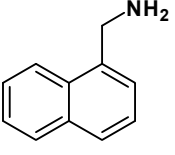
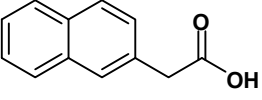
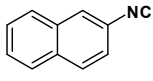
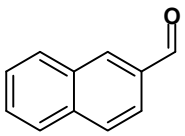
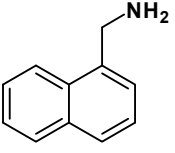
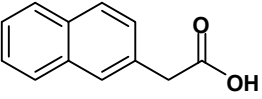
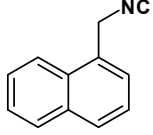
In Einzelfällen musste jedoch von den optimierten Bedingungen abgewichen werden. So wurde das Reaktionsgemisch des Stilbazolium-Derivats mit Carbonsäure-Funktion mehrere Tage lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, da sich bei Raumtemperatur kein oder nur sehr wenig Produkt bildete. Die eingeschränkte Löslichkeit der Edukte bei Raumtemperatur überwiegt dabei die in der Optimierung gefundene nachteilige Wirkung des Erhitzens. Erhöhte Temperatur lieferte auch in diesen Fällen akzeptable Ausbeuten.

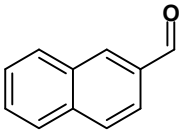
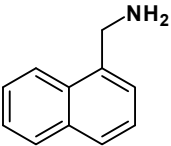
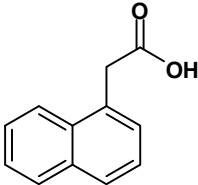
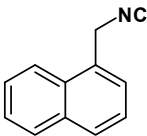
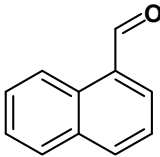
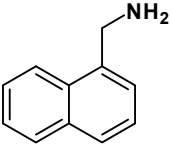
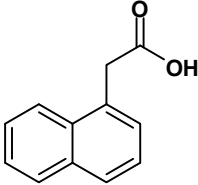
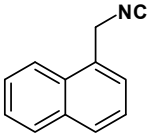
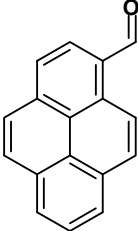
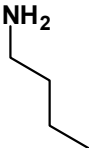
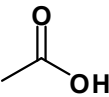
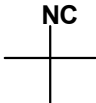
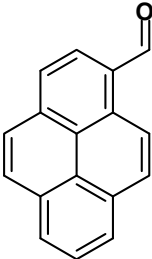
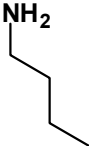
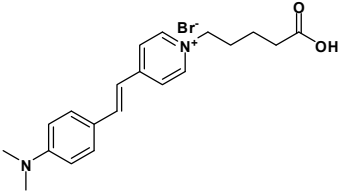
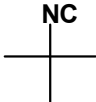
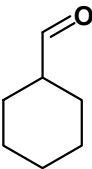
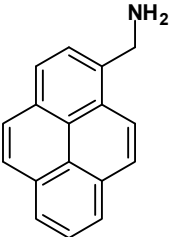
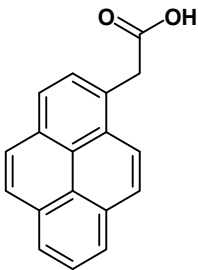
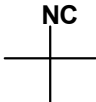
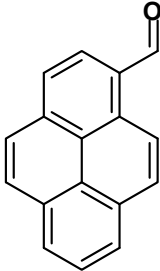
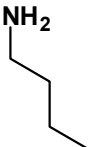
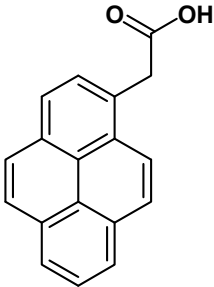
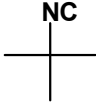
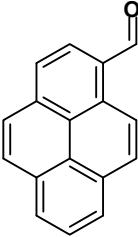
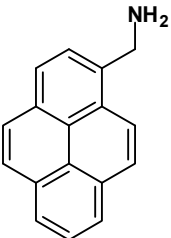
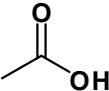
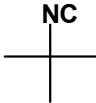
Während die Synthesen der Naphthalen-Multichromophore problemlos in reinem Methanol durchgeführt werden konnten, musste bei den Synthesen der Pyren-Multichromophore ein Lösungsmittelgemisch aus gleichen Teilen Methanol und Dichlormethan verwendet werden. Es musste hier ein Kompromiss zwischen Löslichkeit der Edukte und Polarität des Lösungsmittels getroffen werden. Die pyrenhaltigen Edukte waren in Methanol nur schwer löslich, weshalb Dichlormethan zugesetzt wurde. Auf Methanol konnte aus den oben genannten Gründen der Reaktivität nicht verzichtet werden. Dass die Reaktion bei hohen Konzentrationen, also mit wenig Lösungsmittel, durchgeführt werden muss, schränkt die Lösbarkeit der Edukte weiter ein. Fünf Milliliter eines 1:1-Gemisches aus Methanol und Dichlormethan waren aber in nahezu allen Fällen ausreichend. Es konnten so folgende Verbindungen hergestellt werden:

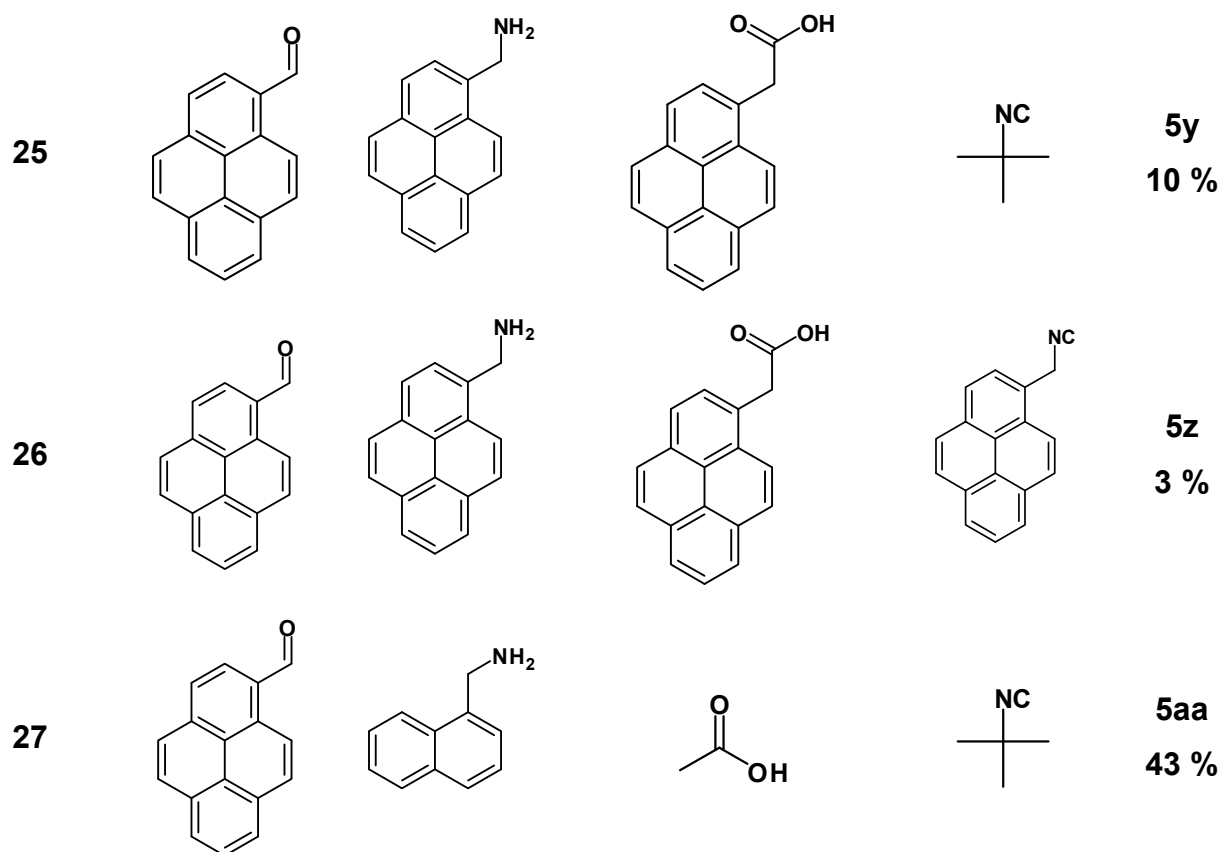
Tabelle 2: Dipeptid-Multichromophore 5.

Eintrag	Aldehyd	Amin	Carbonsäure	Isonitril	Ausbeute
1					5a 48 %

2					5b 75 %
3					5c 33 %
4					5d 2 %
5					5e 87 %
6					5f 75 %
7					5g 85 %
8					5h 76 %
9					5i 52 %

10					5j 46 %
11					5k 66 %
12					5l 82 %
13					5m 72 %
14					5n 66 %
15					5o 73 %
16					5p 58 %
17					5q 66 %

18					5r 65 %
19					5s 58 %
20					5t 50 %
21					5u 43 %
22					5v 49 %
23					5w 16 %
24					5x 16 %



3.2.2 Strukturdiskussion

Die Struktur der Bisamide wurde durch NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Messungen eingehend untersucht. Hierbei wurden die charakteristischen NMR-Signale der Bisamide ausgewertet und aufgeklärt. Das Bisamidgerüst weist nur zwei exponierte Wasserstoffatome auf (Abbildung 42), im ^1H -NMR-Spektrum jedoch ist nur eines der Signale dieser beiden Protonen deutlich zu sehen.

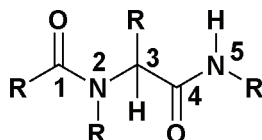


Abbildung 42: Lokantensatz eines Bisamids mit exponierten Wasserstoffatomen.

Das Signal des Protons am Stickstoffatom **5** ist in fast allen Fällen nur sehr schwer zu finden, da es durch andere Signale überlagert wird. Seine Existenz im Spektrum lässt sich in fast allen Fällen nur über die Integration des Spektrums nachweisen. Die chemische Verschiebung liegt im Bereich der aromatischen Protonen. Das Proton der Methin-Gruppe **3** in der Mitte des Moleküls hingegen ist immer deutlich zu identifizieren, auch wenn die Multiplizität des Signals mit der chemischen Umgebung stark variiert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Multichromophore sollen hier exemplarisch an den Spektren der Verbindung **5j** (Abbildung 43 und 44) diskutiert werden.

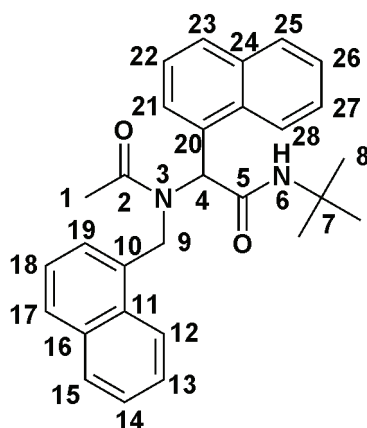


Abbildung 43: Lokantensatz der Verbindung **5j**.

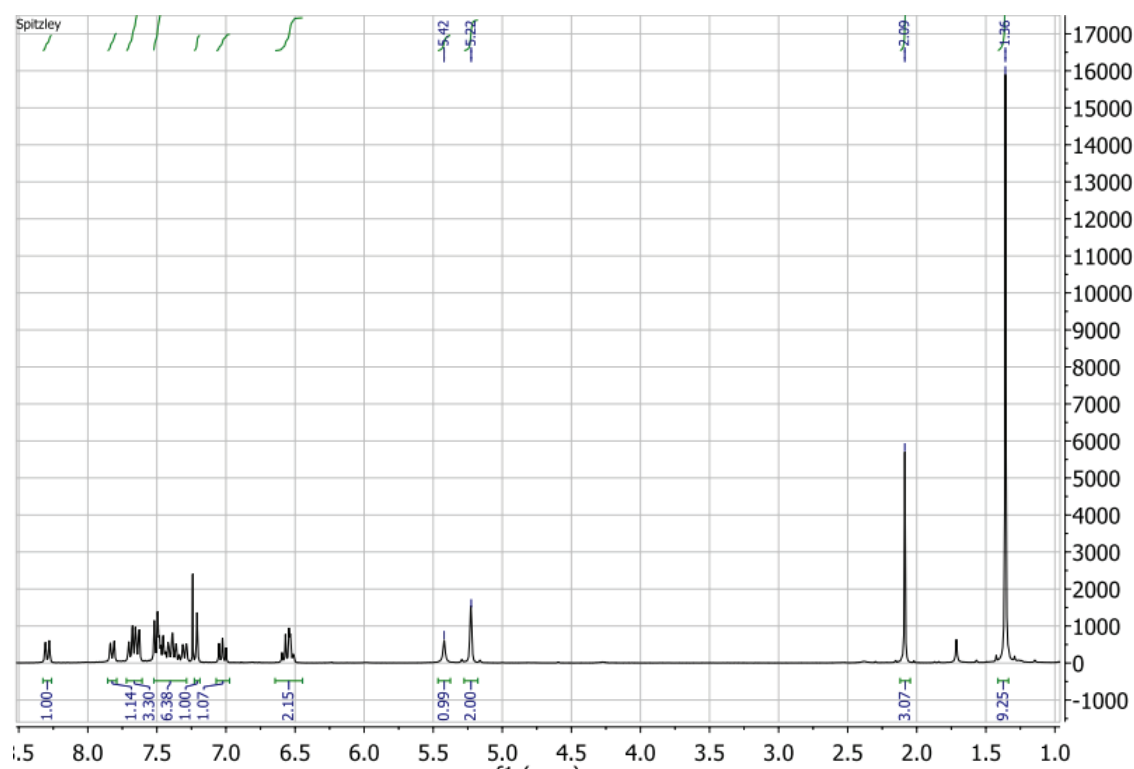


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **5j** (aufgenommen in CDCl_3 bei 298 K).

Das erste Signal im Spektrum ist ein Singulett bei δ 1.36, welches den Protonen der *tert*-Butylgruppe **7** und **8** zugeordnet werden kann. Als nächstes sieht man bei δ 2.09 das Singulett der Protonen der Methylgruppe **1**, gefolgt vom Singulett der Protonen der Methylengruppe **9** am Stickstoffatom **3** bei δ 5.23. Das Signal des Methin-Protons am Kohlenstoffatom **4** ist bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.42 als Singulett zu finden. Das Signal des Protons, das am Stickstoffatom **6** mit der *tert*-Butylgruppe liegt, ist im Bereich der aromatischen Protonen zu finden, wobei dem Proton kein bestimmtes Signal zugeordnet werden konnte. Die Signale der aromatischen Protonen liegen zwischen δ 6.55 und 8.29.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **5j** lässt sich zuerst einmal die Beobachtung machen, dass nur ein Signalsatz vorhanden ist (Abbildung 45). Dies deutet darauf hin, dass keine Mischungen an Amidisomeren auftreten.

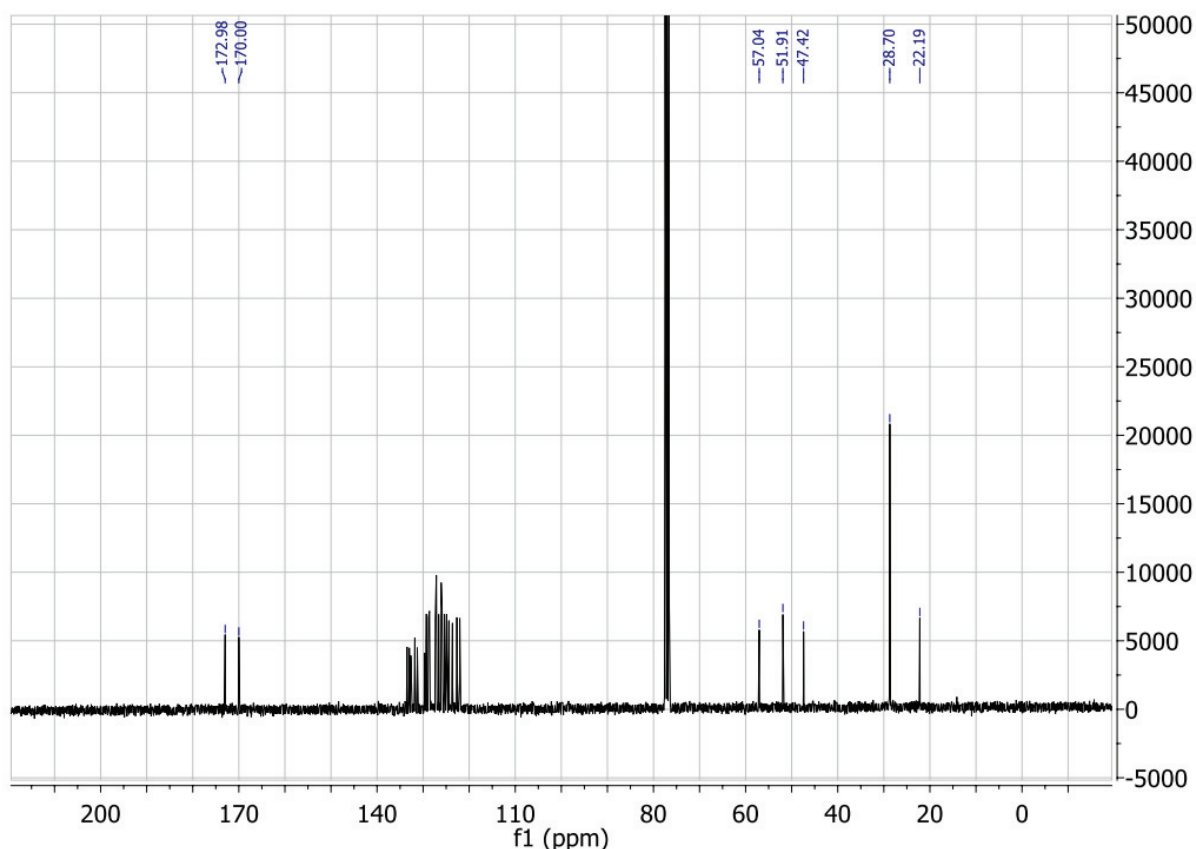


Abbildung 44: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **5j** (aufgenommen in CDCl_3 bei 298 K).

Für die Bisamide finden sich nur drei grundlegende charakteristische Signale im Spektrum. Da aber in den verwendeten Edukten, vornehmlich Säuren und Amine, immer mindestens eine Methylen-Gruppe zwischen Chromophor und funktioneller Gruppe liegt, sollen diese Gruppen ebenfalls zu den "charakteristischen" Signalen zählen. Das Signal des C-Kerns **1** liegt hier im Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ 22.19. Dies ist ein Sonderfall, da im Molekül eine terminale CH_3 -Gruppe vorhanden ist. Im Falle der Verwendung von Naphthyl- oder Pyrenylessigsäure als Edukt liegt das Signal für C-1 zwischen δ 35 und 40, da es in diesen Fällen durch eine Methylen-Einheit verursacht wird. Das Signal des C-Kerns **2** der Carbonyl-Gruppe findet sich hier bei δ 172.98. Das Signal dieses Carbonyl-C-Kerns ist in jeder der synthetisierten Verbindungen das am weitesten ins Tieffeld verschobene. Das Signal des C-Kerns **9**, welches aus dem Naphthylmethylamin-Edukt resultiert, ist hier im Spektrum bei δ 47.42 zu finden. Das Signal des in der Molekülmitte gelegenen Kerns C-4 der Methingruppe findet sich im Spektrum bei δ 57.04. Das Signal des zweiten Carbonyl-C-Kerns C-5 liegt für die Verbindung **5j** bei δ 170.00. Die beiden anderen Signale bei δ 28.70 und δ 51.91 sind den CH_3 -Gruppen

7 und dem quartären C-Atom der *tert*-Butyl-Gruppe **8**, resultierend aus dem Einsatz von *tert*-Butylisocyanid als Edukt, zuzuordnen. Die aromatischen C-Kerne zeigen ihre Signale zwischen δ 122.2 und 133.7.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen ergeben in nahezu allen Fällen eindeutig die Molekülmassen der untersuchten Verbindungen. Im Massenspektrum der Verbindung **5z** kann statt des Signals des Molekülpeaks nur ein Signal mit der Masse 967 detektiert werden, das auf eine Kombination des gesuchten Moleküls mit einem Natriumion schließen lässt (Abbildung 46). Die Entstehung der gewünschten Verbindung kann aber durch einen anderen Peak im Spektrum bestätigt werden. Ein Peak, der die Masse 472 trägt, deutet auf ein Fragment hin, welches sich bei der Ionisierung bildete. Diese Masse entspricht den jeweiligen Molekülteilen einer α -Spaltung im Zentrum (Abbildung 46)

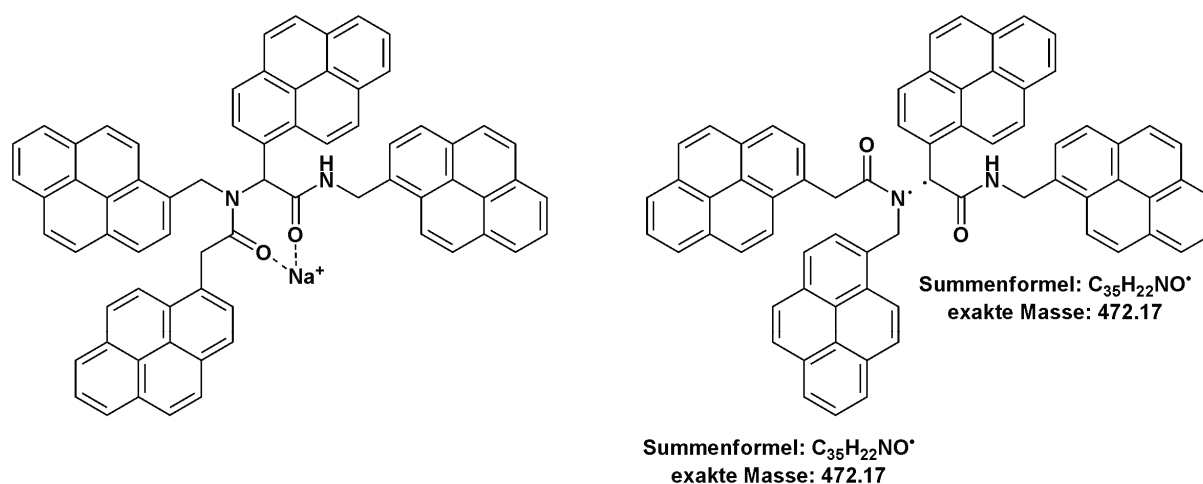


Abbildung 46: Strukturen der im Massenspektrum gefundenen Verbindung **5z**.

Da diese Masse keinem der Edukte und auch keinem der möglichen Nebenprodukte, zum Beispiel aus der *Passerini*-Reaktion, entspricht, tritt es vermutlich infolge der Fragmentierung des gewünschten Produkts auf.

3.2.3 Absorptionsspektroskopie der Homo-Multichromophore

Die erhaltenen Multichromophore wurden mittels Absorptions- sowie Emissionsspektroskopie untersucht. Zuerst soll hier auf die Absorptionsspektren der Pyren-Multichromophore eingegangen werden (Abbildung 47).

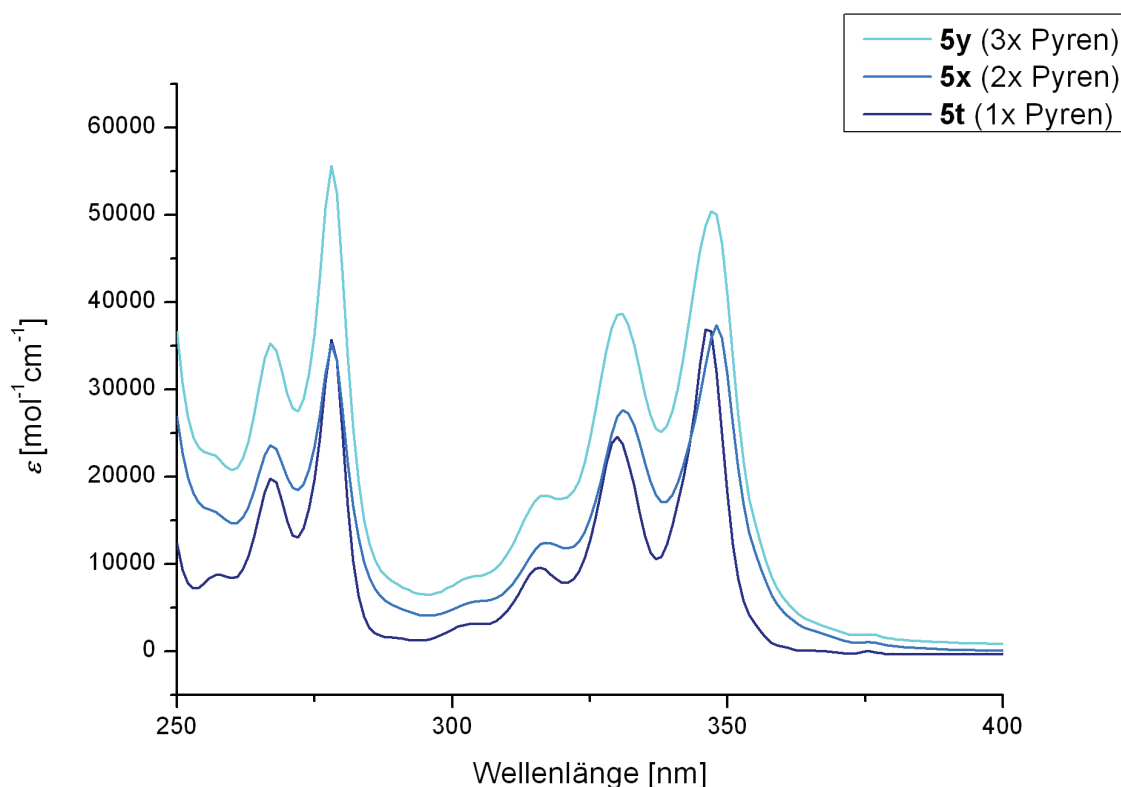


Abbildung 47: Vergleich der Absorptionsspektren der Pyren-Multichromophore **5t**, **5x** und **5y** (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K) bei identischen Konzentrationen.

Hierbei ergab sich, dass die Absorptionsspektren der Produkte keinen signifikanten Unterschied zu denen der freien Chromophore zeigten, was bedeutet, dass es keinerlei Wechselwirkung der einzelnen Chromophoreinheiten im elektronischen Grundzustand gibt. Wie der Abbildung 47 zu entnehmen ist, ähneln sich die einzelnen Spektren sehr stark. Die Intensität der Absorption nimmt mit steigender Anzahl der in der Synthese eingesetzten Pyren-Einheiten zu. Dies steht im Einklang mit dem erwarteten spektroskopischen Verhalten der Verbindungen, das Maß der Zunahme widerspricht jedoch dem erwarteten Verhalten. Mit steigender Anzahl der Pyren-Einheiten könnte man einen linearen, additiven Anstieg der Absorption erwarten. So sollte der Extinktionskoeffizient der Verbindung mit zwei Pyren-Einheiten doppelt so groß sein, wie der der Verbindung mit einer Pyren-Einheit. Die Verbindungen zeigen zwar eine linear ansteigende Absorption in ihren Spektren, jedoch besitzt diese keinen streng additiven Charakter.

Nun soll das Absorptionsspektrum eines Pyren-Multichromophors mit dem von freiem Pyren verglichen werden (Abbildung 48).

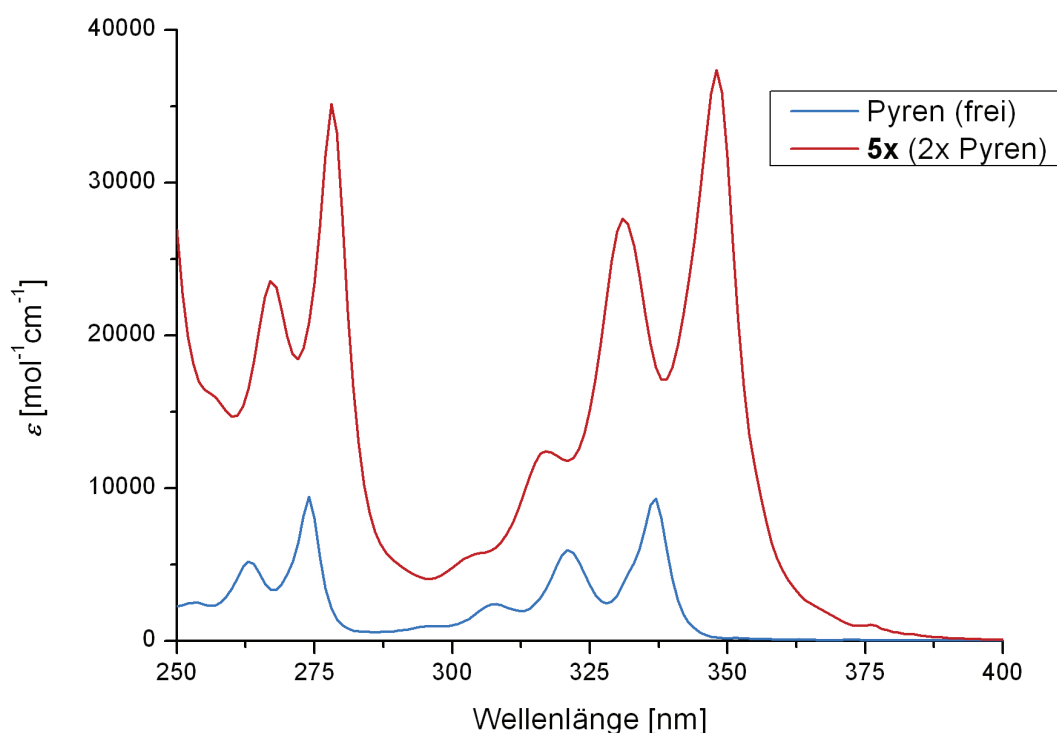


Abbildung 48: Vergleich der Absorptionsspektren von Pyren und dem Multichromophor **5x** (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K), bei identischen Konzentrationen.

Vergleicht man eines der Multichromophor-Spektren mit dem Absorptionsspektrum von freiem Pyren wird sichtbar, dass die Intensität von freiem Pyren sehr viel geringer ist.

Außerdem erkennt man, dass eine leichte bathochrome Verschiebung von ungefähr zehn Nanometern seitens der Multichromophore auftritt. Man könnte vermuten, dass es sich hier um eine bathochrome Verschiebung aufgrund einer Wechselwirkung der Pyren-Einheiten im Multichromophor im Grundzustand handelt. Da aber auch schon das Molekül mit nur einer Pyren-Einheit ein solches Absorptionsspektrum aufweist, ist die bathochrome Verschiebung höchstwahrscheinlich auf das charakteristische Bipeptid-Grundgerüst der *Ugi*-Reaktion zurückzuführen.

Es soll nun anhand der Absorptionsspektren ausgewählter Naphthalen-Multichromophore mit einer bis vier Fluorophoreinheiten untersucht werden, ob diese sich in ihren Absorptionseigenschaften analog zu den Pyren-Multichromophoren verhalten (Abbildung 49).

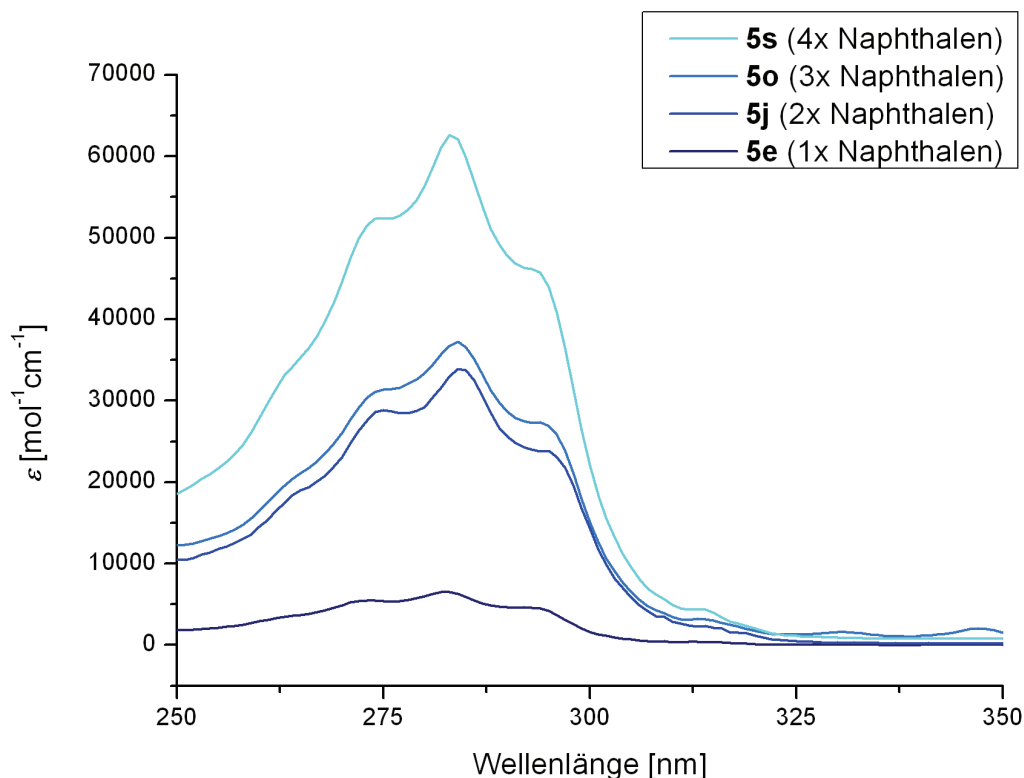


Abbildung 49: Vergleich der Absorptionsspektren der Naphthalen-Multichromophore **5e**, **5j**, **5o** und **5s** (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K), bei identischen Konzentrationen.

Auch für die Naphthalen-Multichromophore lässt sich der Sachverhalt beobachten, dass sich die Spektren der Multichromophore stark ähneln. Die Intensität der Absorption nimmt mit steigender Anzahl von Chromophor-Einheiten am Molekül relativ linear zu, jedoch ist auch hier kein streng additives Verhalten der Absorption zu beobachten.

Auch für diese Verbindungsklasse soll das Absorptionsspektrum eines ausgewählten Multichromophors mit drei Fluorophoreinheiten mit dem von freiem Naphthalen verglichen werden (Abbildung 50).

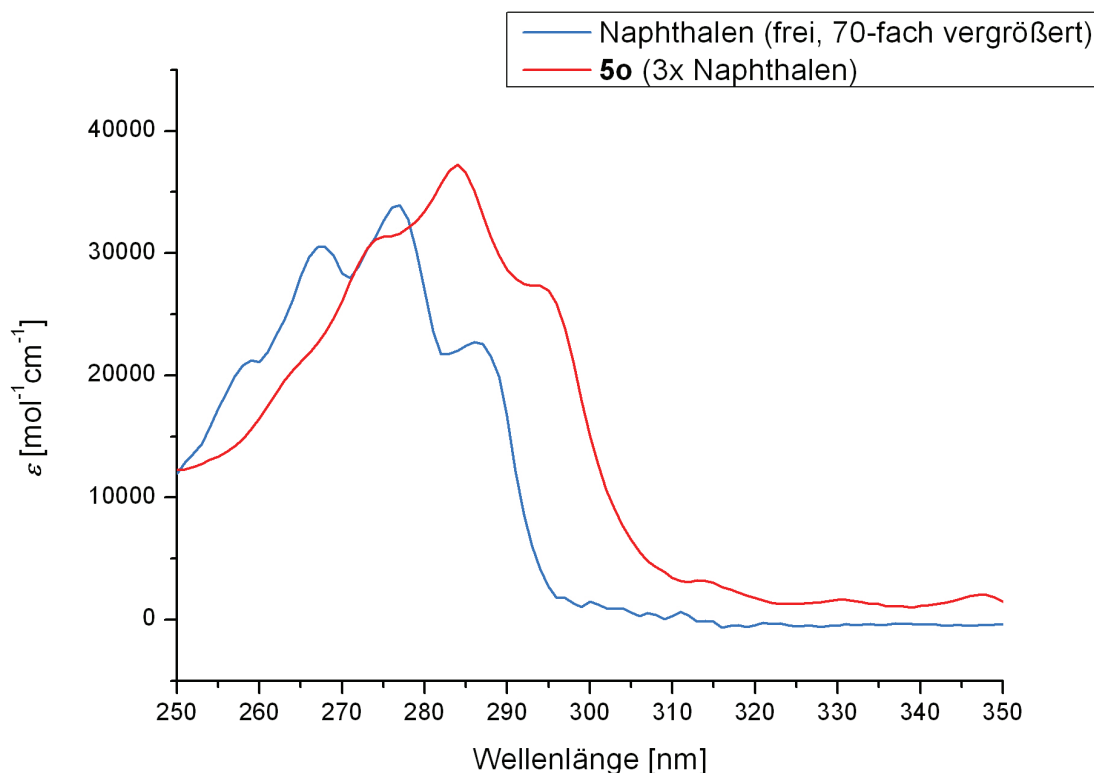


Abbildung 50: Vergleich der Absorptionsspektren von Naphthalen und dem Multichromophor **5o** (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K, Absorptionsspektrum von Naphthalen um Faktor 70 vergrößert), bei identischen Konzentrationen.

Das Absorptionsspektrum von Naphthalen musste 70-fach vergrößert werden, um einen gut sichtbaren Vergleich der Spektren zu ermöglichen. Die Intensität der Absorption der Multichromophore ist also sehr viel höher als die des freien Chromophors.

Für die Naphthalen-Multichromophore lässt sich ebenso eine leichte Verschiebung der Absorptionswellenlängen im Vergleich zum freien Naphthalen beobachten. Die Spektren dieser Substanzen sind im Vergleich zum freien Chromophor, hier Naphthalen, leicht, um ca. fünf Nanometer, bathochrom verschoben. Dies wurde bereits in der Vergangenheit oft beobachtet. *Arrowsmith et al.* zum Beispiel haben eine Reihe von alkylierten Naphthalenen auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht.¹⁶¹ Hierbei ergab sich, dass sich die Absorptionswerte der alkylierten Naphthalen-Derivate, wie *n*-Butyl-, *n*-Pentyl- und *n*-Octylnaphthalen, im Vergleich zum freien Naphthalen bathochrom um ca. fünf Nanometer verschieben.

3.2.4 Naphthalen-Bichromophore

Zuerst soll auf die spektroskopischen Befunde der Bichromophore **5f**, **5k** und **5l** (Abbildung 51) eingegangen werden. Hierfür sind die Substitutionspositionen (α und β) am Naphthalen variiert worden.

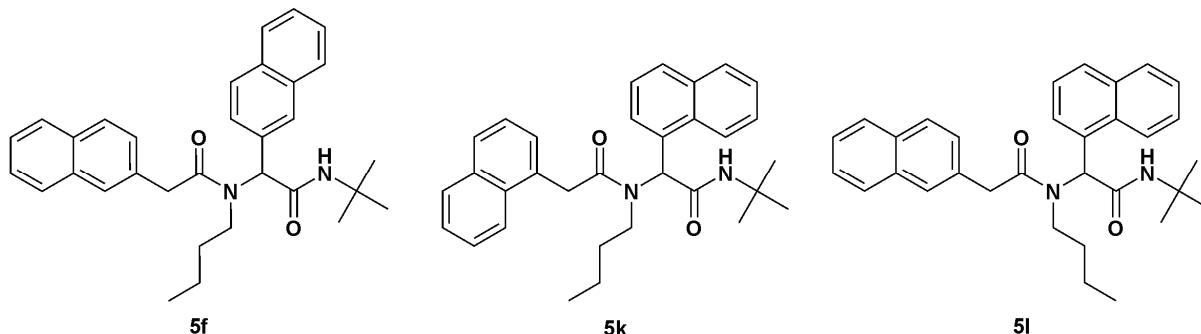


Abbildung 51: Regioisomere Bichromophore **5f**, **5k** und **5l**; 2-Naphthyl, 2-Naphthyl: **5f**; 1-Naphthyl, 1-Naphthyl: **5k**; 2-Naphthyl, 1-Naphthyl: **5l**.

Der Bichromophor **5f** ergab hierbei folgendes Spektrum (Abbildung 52).

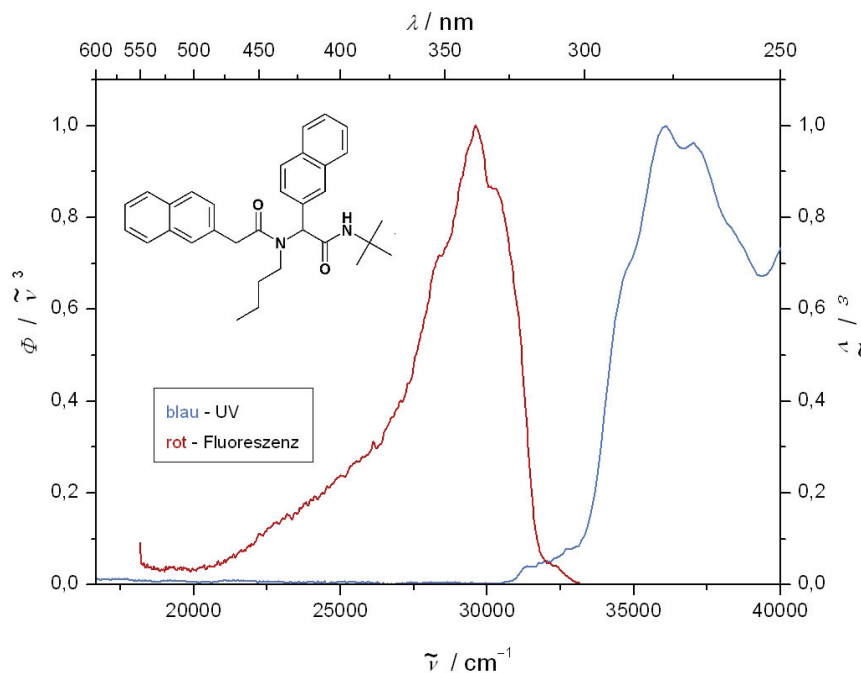


Abbildung 52: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5f** (Anregung bei 280 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

Da die Spektren von **5k** und **5l** so gut wie identisch sind, wird hier nur das Spektrum von **5l** abgebildet (Abbildung 53).

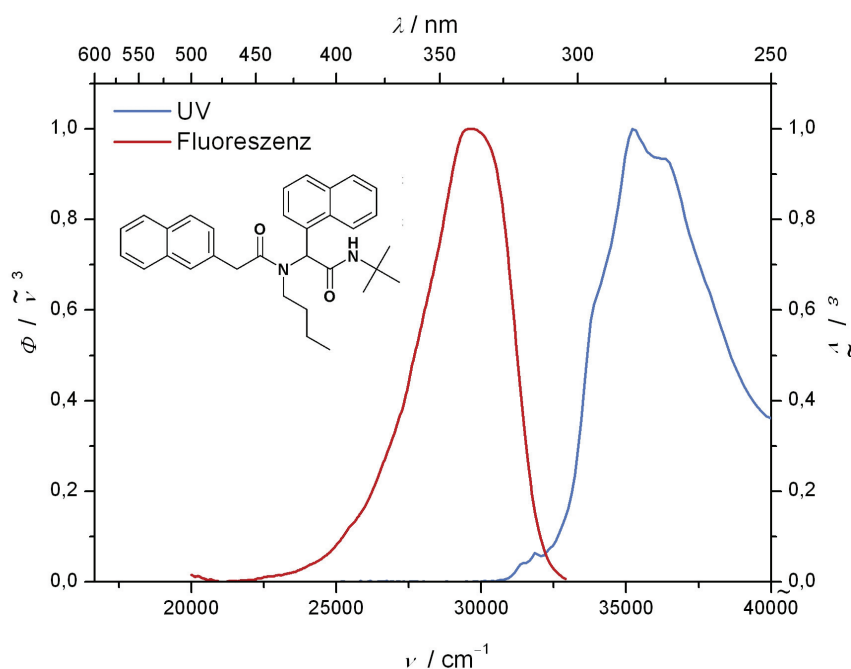


Abbildung 53: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5l** (Anregung bei 280 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

Man erkennt im Emissionsspektrum von **5f** eine kleine Schulter bei ca. 400 nm. Die Verbindungen **5k** und **5l** zeigen in ihren Emissionsspektren ausschließlich das Emissionsspektrum des freien Naphthalens.

Für die regioisomeren Bichromophore **5i** und **5j** (Abbildung 54) ergab sich aus der Analyse der Emissionsspektren ein anderer Befund als bei den Verbindungen **5f**, **5k** und **5l**.

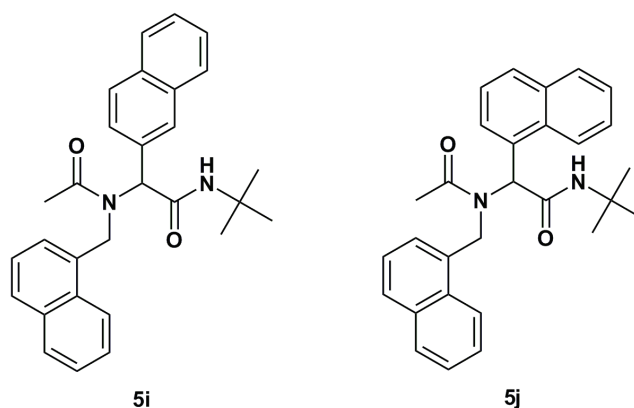


Abbildung 54: Regioisomere Bichromophore **5i** und **5j**, aus 1-Naphthylmethylamin und 1- oder 2-Naphthylaldehyd.

Die Verbindungen **5i** und **5j** zeigen im Vergleich zu den vorher gezeigten Verbindungen in ihren Emissionsspektren ein unterschiedliches Verhalten (Abbildung 55 und 56).

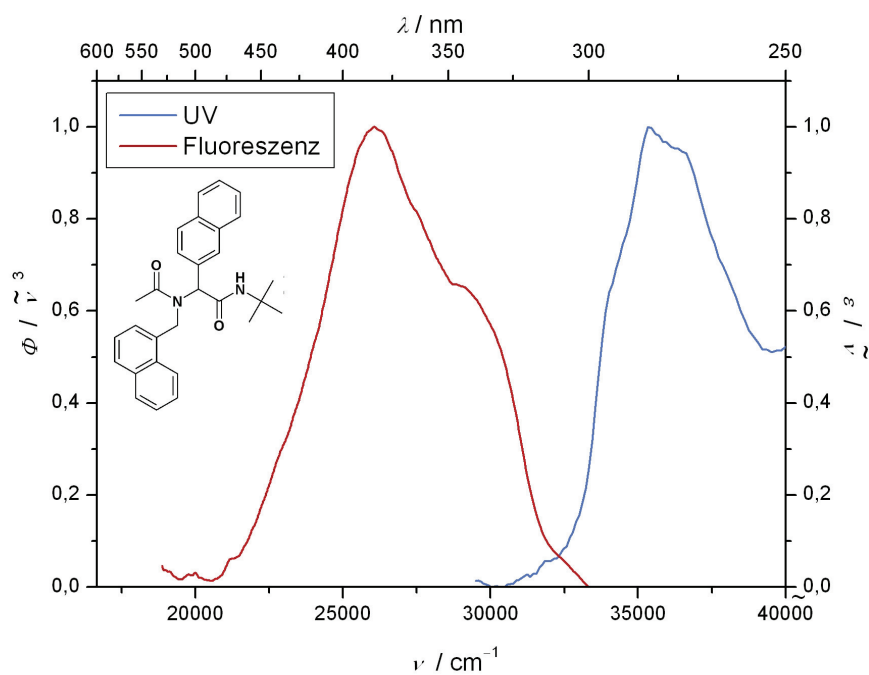


Abbildung 55: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5i** (Anregung bei 280 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

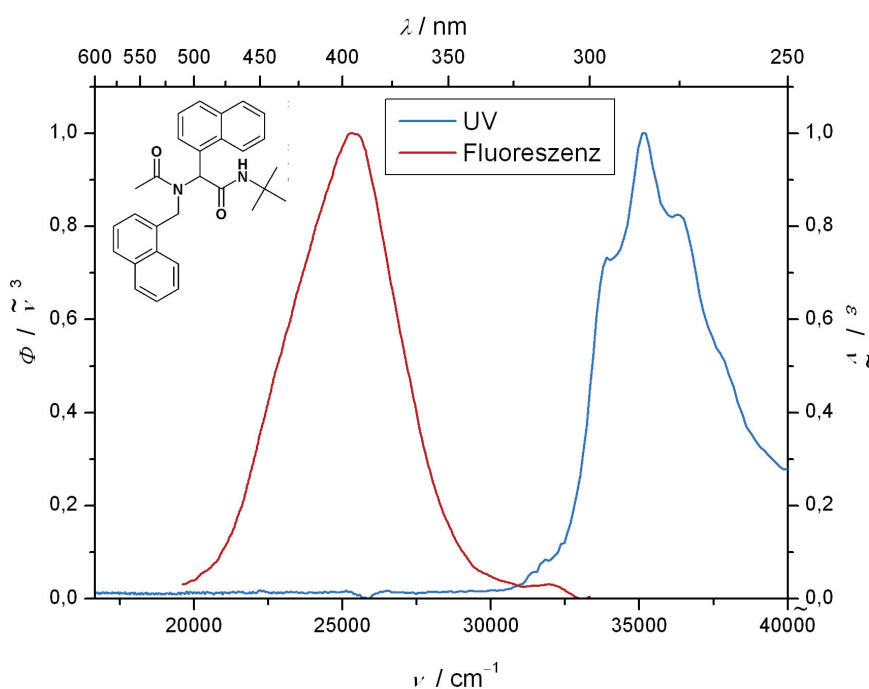


Abbildung 56: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5j** (Anregung bei 280 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

Bei beiden ist ein Emissionsmaximum bei knapp unter 400 nm zu sehen. Im Spektrum von **5i** ist aber deutlich eine Schulter im Bereich um 350 nm ersichtlich.

Ähnliche Beobachtungen konnten auch bei den beiden regioisomeren Verbindungen **5g** und **5h** gemacht werden (Abbildung 57).

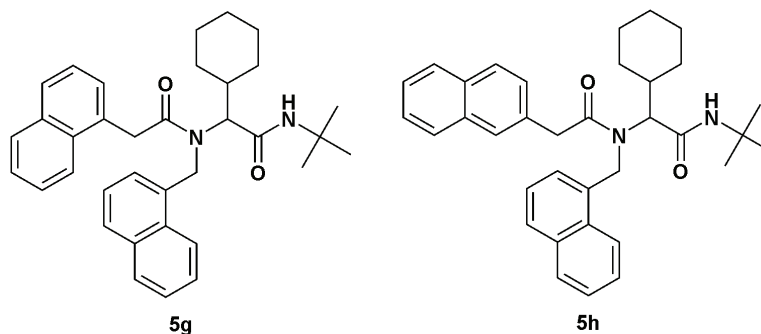


Abbildung 57: Konformere Bichromophore **5g** und **5h**, aus 1-Naphthylmethyamin und 1- oder 2-Naphthylessigsäure.

Auch diese beiden Verbindungen weisen Emissionssignale auf, die von dem des freien Naphthalens abweichen (Abbildungen 58 und 59).

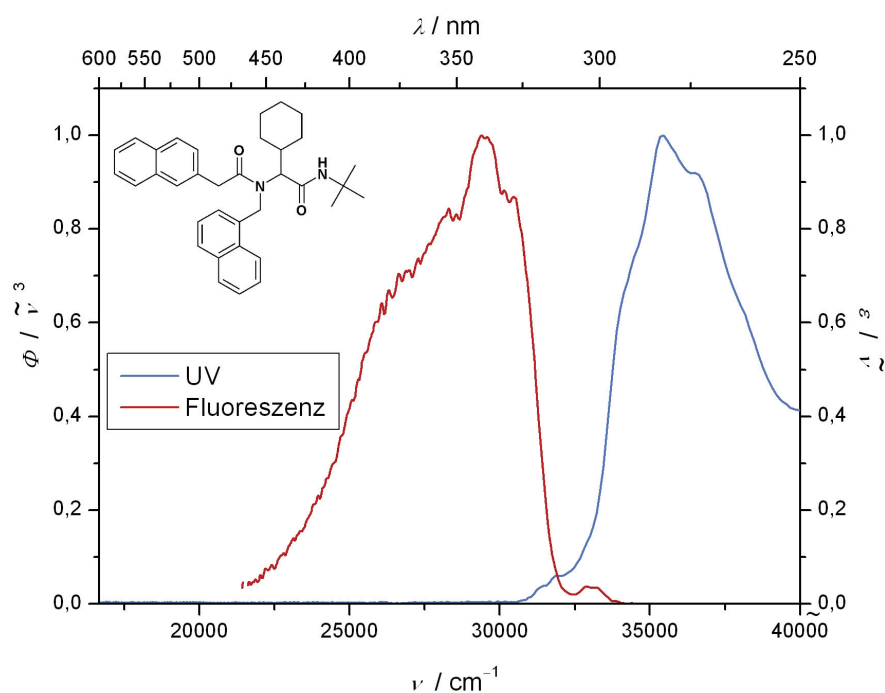


Abbildung 58: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5h** (Anregung bei 280 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

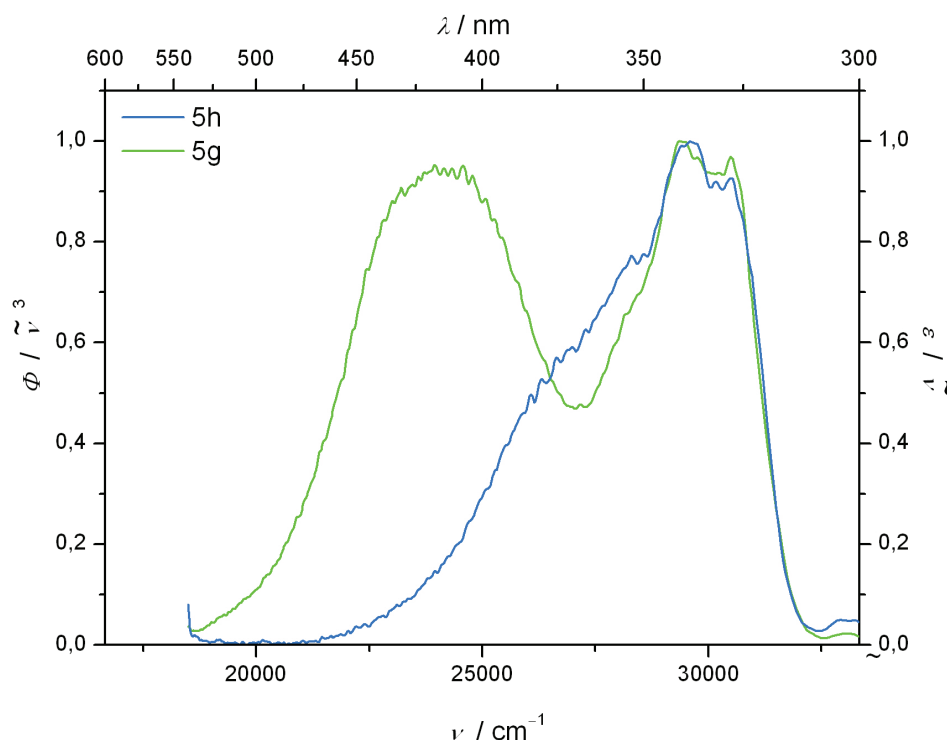


Abbildung 59: Vergleich der Emissionsspektren der Konstitutionsisomere **5g** und **5h**, (Anregung bei 280 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

Die Verbindung **5h** zeigt im Spektrum das Emissionsmaximum des freien Naphthalens. Das Signal besitzt jedoch eine deutlich ausgeprägte Schulter im längerwelligen Bereich zwischen 350 und 400 nm. Für die Verbindung **5g** zeigte sich eine Besonderheit, da bei diesem Naphthalen-Bichromophor eine noch stärkere bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums beobachtet werden kann.

Die Spektren der Verbindungen **5k** und **5l** zeigen keinerlei Veränderung der Emissionseigenschaften, sie weisen nur das Emissionsmaximum der freien Naphthalen-Einheit auf. In den Spektren der Verbindungen **5f** und **5h** finden sich Hinweise für eine Veränderung des Emissionsmaximums nach photonischer Anregung im Vergleich zum freien Naphthalen hin. Die Verbindung **5i** zeigt in ihrem Emissionsspektrum ein neues Emissionsmaximum mit einer Schulter im kürzerwelligen Bereich auf. Die Verbindung **5j** weist nur das neue, bathochrom verschobene Emissionsmaximum in ihrem Spektrum auf, außerdem fehlt im Spektrum das Signal des freien Naphthalens vollständig. Die Verbindung **5g** zeigt sogar ein noch stärker bathochrom verschobenes Signal, um 420 nm, wobei in diesem Spektrum zu gleichen Teilen das neue Signal und das Emissionsmaximum des freien Naphthalens sichtbar sind.

Es lässt sich also bei bestimmten Substitutionsmustern das Auftreten eines neuen Emissionsmaximums beobachten. Dies beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf einer Bildung von *intramolekularen Excimeren*.¹⁶² Wenn die Ausrichtung der Chromophore am Gerüst eine gegenseitige Annäherung erlaubt, kommt es zwischen diesen zwei Chromophoreinheiten nach photonischer Anregung im Absorptionsmaximum des einzelnen Chromophors zur Bildung eines Konformers mit Excimercharakteristik, vergleichbar mit einem Dimer im angeregten Zustand. Hierbei verschwindet die ursprüngliche Emissionsbande des Chromophors beinahe vollständig und es tritt ein neues, bathochrom verschobenes Signal auf. Für die Naphthalen-Multichromophore liegt dieses bei 398 nm, wohingegen das Emissionsmaximum von Naphthalen selbst bei 330 nm liegt

Die Schulter des Emissionsmaximums im Spektrum der Verbindung **5f** beruht ebenfalls auf einer intramolekularen Excimer-Wechselwirkung zwischen den Naphthalen-Einheiten. Das gebildete Excimer scheint in diesem Fall aber weniger stabil, da sein Emissionssignal nur einen geringen Anteil im Spektrum ausmacht. Im Emissionsspektrum der Verbindung **5i** hingegen ist dieses Excimersignal sehr viel deutlicher zu erkennen. Das Signal des gebildeten Excimers dominiert zwar das Spektrum, es ist aber auch deutlich das Signal des einzelnen Naphthalens als Schulter bei 350 nm zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass das Excimer auch im Gleichgewicht mit unaggregierten Naphthaleneinheiten steht. Das Spektrum der zu **5i** regioisomeren Verbindung **5j** hingegen zeigt keine Restfluoreszenz des einzelnen Naphthalenchromophors. Aus dem Emissionsspektrum von **5j** wird ersichtlich, dass diese Verbindung im angeregten Zustand ausschließlich das Excimer ausbildet. Das gebildete Excimer scheint stabiler als das der Verbindung **5i**, das Signal hat sogar eine Schulter bei Wellenlängen größer als 425 nm. Bei diesen beiden Verbindungen scheint sich der Unterschied in der Naphthalenanbindung entscheidend auf die Stabilität und Lage des Emissionsmaximums des gebildeten Excimers auszuwirken. Strukturell kann man sich dieses Excimer also folgendermaßen vorstellen: Die beiden Naphthaleneinheiten nähern sich einander an, bilden eine parallele Anordnung aus (Abbildung 60) und erzeugen so ein π -Kontaktdimer ähnlich einer Aggregation im Festkörper, was zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums führt.

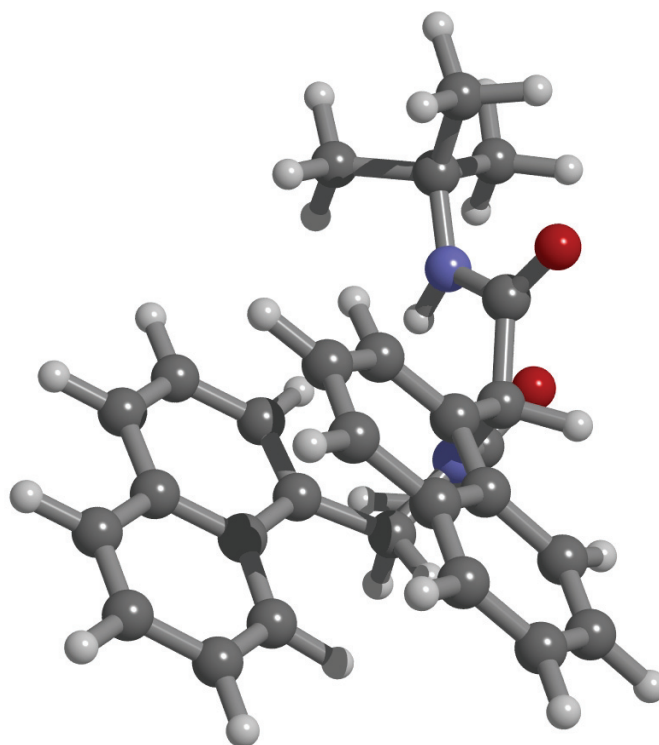


Abbildung 60: Mögliche Struktur des intramolekularen Excimers der Verbindung **5j**, Abstand der Naphthaleneinheiten 3.5 Å (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

Analysiert man die Struktur-Emissions-Beziehung dieser Verbindungen, lassen sich zwei verschiedene Schlüsse ziehen. Einerseits ist die Position der fluorophoren Einheit am Bisamid-Gerüst entscheidend für die effiziente Ausbildung eines intramolekularen Excimers. Daher lässt sich auch schließen, dass die Kombination aus fluoreszentem Aldehyd und Amin besonders vorteilhaft zu einer intramolekularen Excimerenbildung im Produkt führt. Auch der Einsatz von fluoreszentem Amin und fluoreszenter Säurekomponente führt in bestimmten Fällen zur Excimerenbildung. Andererseits ist die Position der funktionellen Gruppe am Naphthalen entscheidend für die Bildung eines Excimers. Vergleicht man die Emissionsspektren der Verbindungen **5i** und **5j**, wird deutlich, dass der Einsatz der an der 1-Position substituierten Naphthalene in der Reaktion die Bildung und Stabilität des Excimers im späteren Produkt begünstigt. Auch der Vergleich der Spektren der Verbindungen **5g** und **5h** unterstützt diese Deutung. Während die Verbindung **5h** nur eine geringe Neigung zur Excimerenbildung aus ihrem Emissionsspektrum folgern lässt, zeigt die zu **5h** regioisomere Verbindung **5g** deutlich ein bathochrom verschobenes Signal, das dem gebildeten Excimer

zugeordnet wird. Die Verbindung **5g** stellt jedoch einen Spezialfall dar, da die bathochrome Verschiebung ($\lambda_{\text{max,em}} = 420 \text{ nm}$) durch die Excimerenbildung noch ausgeprägter ist, als bei den „normalen“ Excimeren ($\lambda_{\text{max,em}} = 398 \text{ nm}$). Bei diesem „Sonderfall“ scheinen die einzelnen Chromophoreinheiten eine besonders vorteilhafte Orientierung einzunehmen. Die Annäherung scheint aber nicht besonders leicht vonstatten zu gehen, da die ursprüngliche Emission der einzelnen Naphthalen-Einheit nach wie vor sichtbar ist. Tatsächlich handelt es sich wahrscheinlich eher um ein Gleichgewicht zwischen den gleichzeitig vorliegenden Formen von Excimer und der offenen Form ohne Excimerenbildung (Abbildung 61).

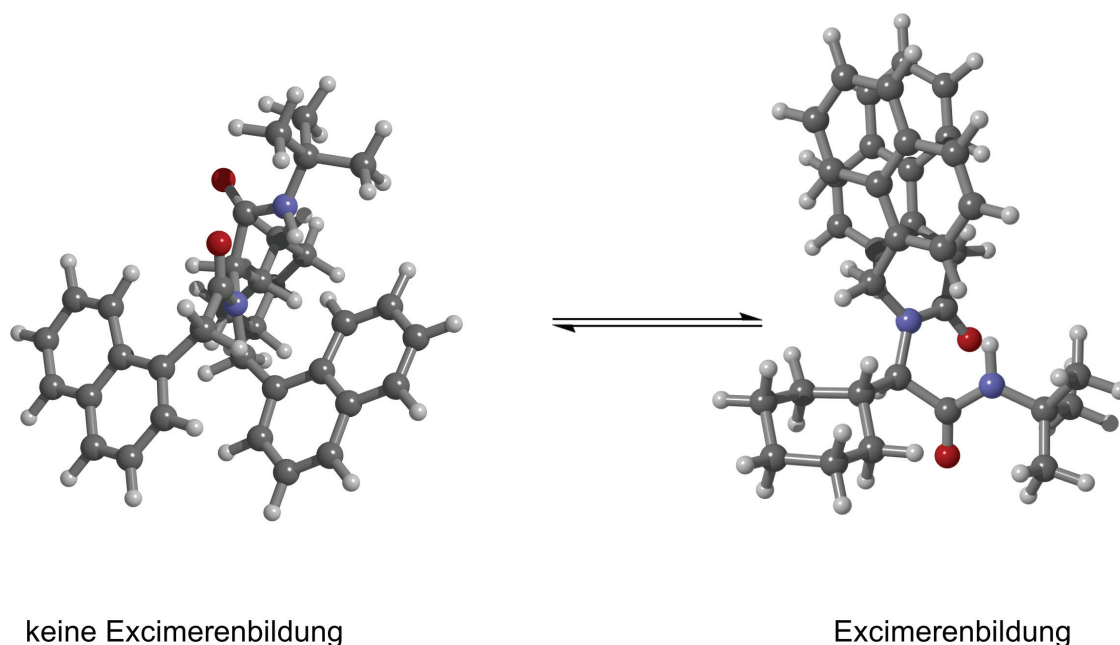


Abbildung 61: Vergleich möglicher Strukturen von **5g** mit und ohne intramolekularer Excimerenbildung (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

Anhand einer einfachen Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau lässt sich auch die Differenz der sterischen Energien ΔE der beiden Konformere der Verbindung bestimmen (für Absolutwerte, s. Tabelle 6 in Kap. 5.1). Diese liegt bei $\Delta E = 4.15 \text{ kcal/mol}$, wobei das Excimere bildende Konformer das energetisch günstigere von beiden ist. Der Abstand zwischen den Naphthalen-Einheiten im Excimere bildenden

Konformer liegt bei 3.4 Å, was mit üblichen Werten (3-4 Å) für diese Art von Excimeren korrelierbar ist.³⁵

3.2.5 Naphthalen-Trichromophore

Es sollen nun die synthetisierten Trichromophore **5m**, **5n** und **5o** (Abbildung 62) auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden.

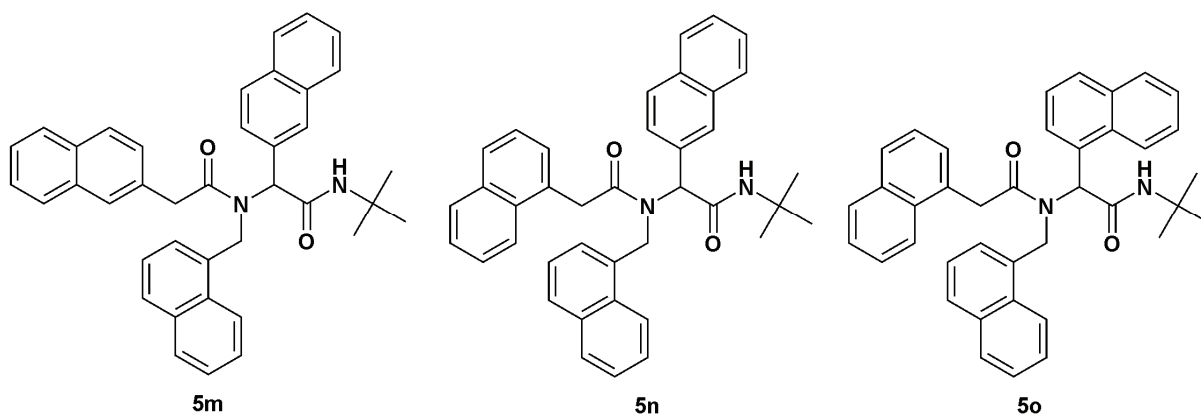


Abbildung 62: Trichromophore **5m**, **5n** und **5o**.

Die Signale der Verbindungen **5m** und **5n** sehen sich relativ ähnlich, das Signal von **5o** weist Unterschiede zu den beiden anderen Verbindungen auf (Abbildungen 63, 64 und 65).

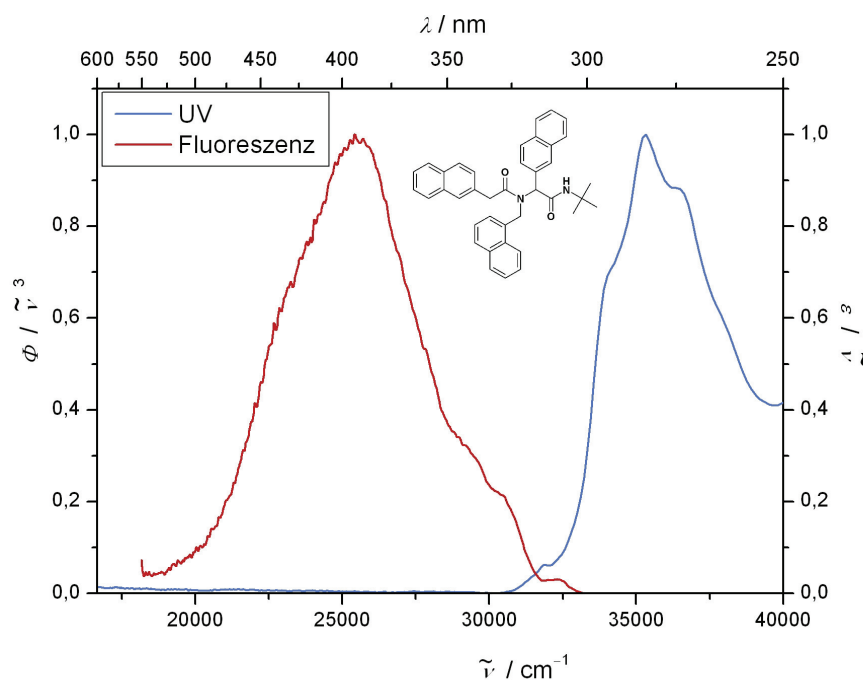


Abbildung 63: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5m** (Anregung bei 280 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

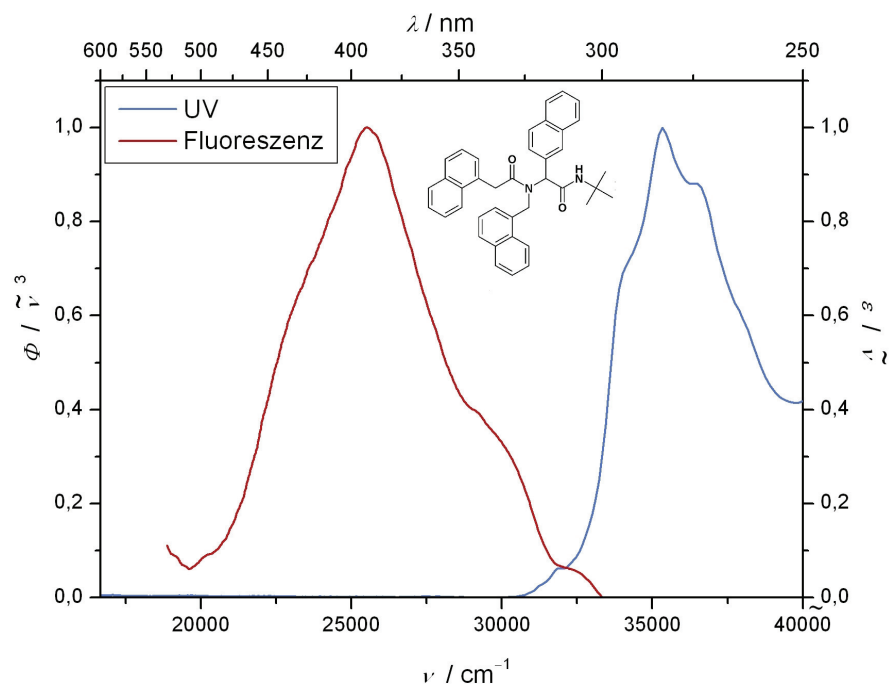


Abbildung 64: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5n** (Anregung bei 280 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

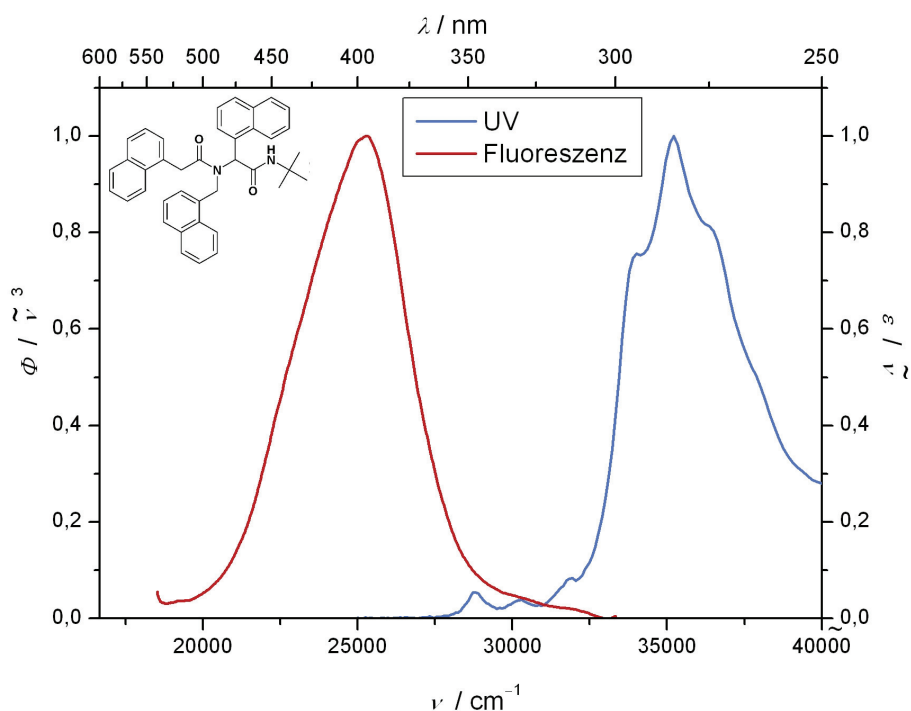


Abbildung 65: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5o** (Anregung bei 280 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

Im Emissionsspektrum von **5m** sieht man ein Emissionsmaximum bei knapp unter 400 nm, das dem intramolekularen Excimer zugeordnet werden kann. Auf beiden Seiten des Excimersignals sind schwache Schultern erkennbar. Diese

Signale lassen sich im hypsochrom verschobenen Bereich der freien Naphthaleneinheit und im bathochrom verschobenen dem „starken“ Excimer zuordnen, das Signal des „normalen“ Excimers überwiegt aber bei Weitem. Nach elektronischer Anregung der Substanz liegt also zum größten Teil das „normale“ Excimer vor (Abbildung 66).

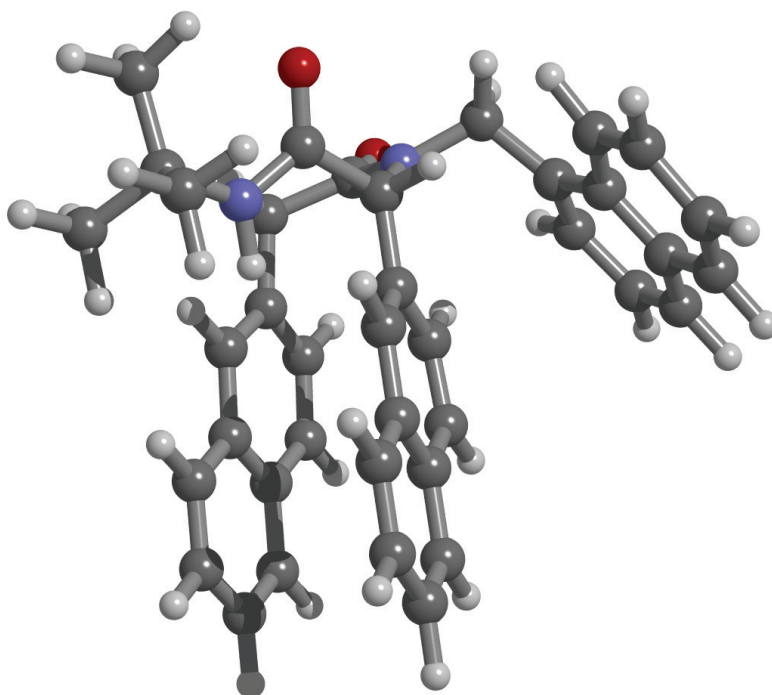


Abbildung 66: Mögliche Struktur des Excimers von **5m** (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

Man sieht hier, dass die Naphthalen-Einheiten eine parallele Orientierung einnehmen, so dass alle an einer Excimerenbildung teilhaben können, wie das Emissionsmaximum im Spektrum von **5m** nahe legt. Das Vorhandensein des Signals der freien Naphthaleneinheiten, die Schulter im kürzerwelligen Bereich, deutet auf eine große Distanz zwischen den Fluorophor-Einheiten am Molekül hin (Abbildung 67).

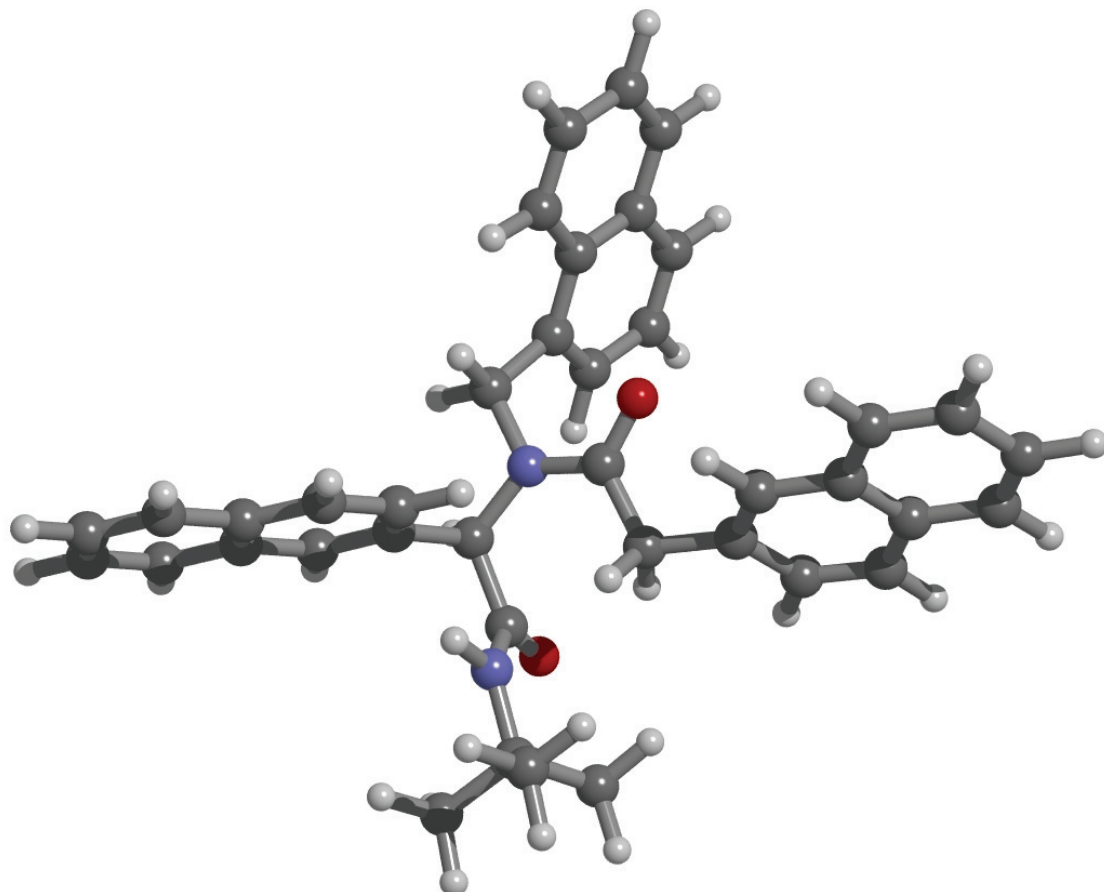


Abbildung 67: Mögliche Struktur von **5m** ohne Excimerenbildung (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

In der Abbildung 67 ist gut zu erkennen, dass die einzelnen Naphthalen-Einheiten weit voneinander entfernt sind, was eine Excimerenbildung ausschließt. Dem zuvor erwähnten „starken“ Excimer, dessen Signal als Schulter um 420 nm im Spektrum erscheint, kann ebenso eine mögliche Struktur zugeordnet werden (Abbildung 68).

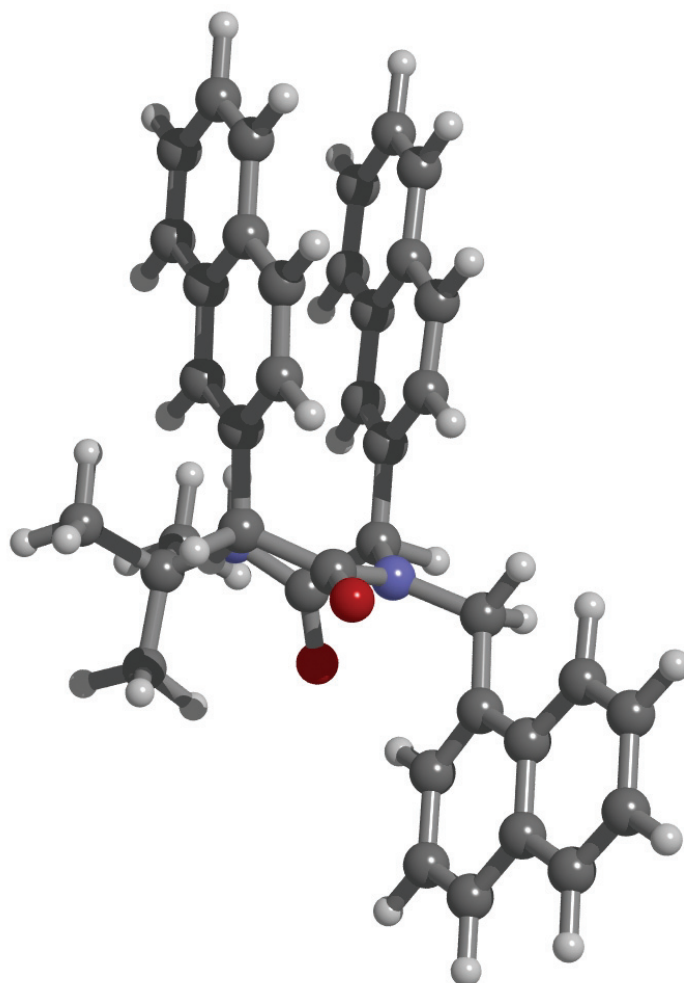


Abbildung 68: Mögliche Struktur von **5m** mit „starker“ Excimerenbildung (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

Die Bildung des „starken“ Excimers basiert wahrscheinlich auf einer besonders starken Annäherung von zwei der drei Naphthalen-Einheiten, hier die beiden oberen. Auch für diese Strukturen lassen sich die sterischen Energien berechnen und vergleichen. Das Excimere bildende Konformer in Abbildung 66 ist hierbei das energetisch günstigste. Die Energiedifferenz zum Konformer ohne Excimerenbildung in Abbildung 67 liegt bei 8.88 kcal/mol, die Differenz zum Konformer in Abbildung 68, das „starke“ Excimere bilden kann, bei 1.68 kcal/mol. Auch dies korreliert mit den emissionsspektroskopischen Beobachtungen der Verbindung, im Spektrum ist hauptsächlich das Signal des Excimers zu sehen, sowie eine Schulter im Bereich des „starken“ Excimers. Das Emissionssignal der freien Naphthaleneinheit ist nur sehr schwach vorhanden. Der Abstand der beiden gestaffelten Naphthaleneinheiten in Abbildung 66 beträgt 3.6 Å.

Auch das, dem Spektrum von **5m** sehr ähnliche, Spektrum der Verbindung **5n** zeigt das typische Excimersignal, wobei aber auch hier zwei erkennbare Schultern auf die Rest-Emission der einzelnen Naphthalen-Einheit und des „starken“ Excimers hindeutet. Diese Verbindung bildet zum größten Teil ein Excimer, wobei aber kleine Anteile von offener Struktur oder die Bildung eines Excimers aus nur zwei der drei Naphthaleneinheiten und auch „starkem“ Excimer sichtbar sind. Die Verbindung **5o** zeigt im Emissionsspektrum wenig bis gar keine Fluoreszenz einer einzelnen Naphthaleneinheit oder der offenen Form, auch eine Schulter im längerwelligen Bereich ist kaum erkennbar. Diese Verbindung **5o** scheint fast ausschließlich das Excimer zu bilden. Auch hier konnte eine mögliche Struktur mittels Kraftfeldrechnung ermittelt werden (Abbildung 69).

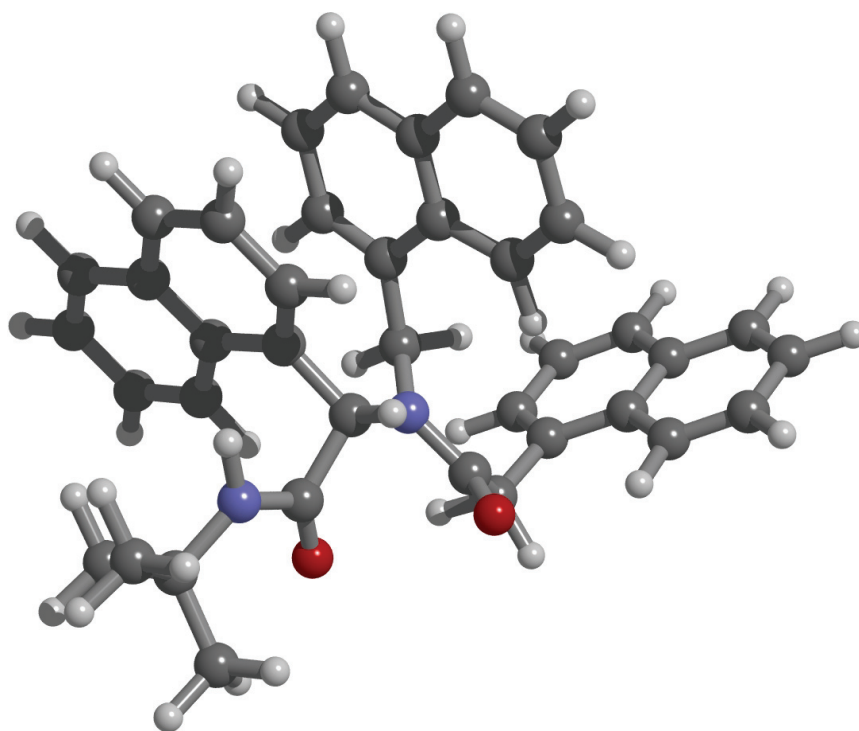


Abbildung 69: Mögliche Struktur von **5o** mit Excimerenbildung (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

Wie in der Struktur der Verbindung **5m** liegen auch hier die drei Fluorophor-Einheiten relativ nah beieinander und sind so in der Lage, miteinander in Wechselwirkung zu treten und so das Excimer zu bilden. Es könnte hierbei zu einer Excimerbildung aller drei Naphthalen-Einheiten mit gleichem Abstand oder zu einer Art Pendeln der mittleren Fluorophor-Einheit zwischen den beiden äußeren kommen. Der Abstand der beiden Excimer bildenden Naphthaleneinheiten wurde mit 3.2 Å

berechnet, der Winkel zwischen der mittleren Fluorophoreinheit und der weiter entfernten (rechts in Abbildung 69) liegt bei 85° .

Diese Beobachtungen und Befunde der spektroskopischen Untersuchung der Trichromophore lassen sich mit den Erkenntnissen über die Struktur-Emissions-Beziehungen der Naphthalen-Bichromophore in Einklang bringen, die besagen, dass die 1-substituierten Naphthalen-Einheiten am besten dazu geeignet sind, intramolekulare Excimere auszubilden. Diese Charakteristika weisen auch Naphthalen-Trichromophoren auf. Der einzige Unterschied ist hierbei, dass die beim Bichromophor beobachtete Bildung des „starken“ Excimers trotz der Verwendung von 1-Naphthylelessigsäure und 1-Naphthylmethylamin zur Synthese der Verbindung **5o** nicht beobachtet werden konnte. Der Einsatz einer dritten Naphthalenfunktion scheint die Bildung dieses besonderen Excimers zu unterbinden, sorgt aber dafür, dass das stattdessen gebildete „normale“ Excimer offenbar sehr stabil ist, da keinerlei Anzeichen auf andere Emissionsmaxima im Spektrum existieren.

3.2.6 Naphthalen-Tetrachromophore

Zuletzt sollen nun die Spektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Naphthalen-Tetrachromophore **5p**, **5q**, **5r** und **5s** inspiziert werden (Abbildung 70).

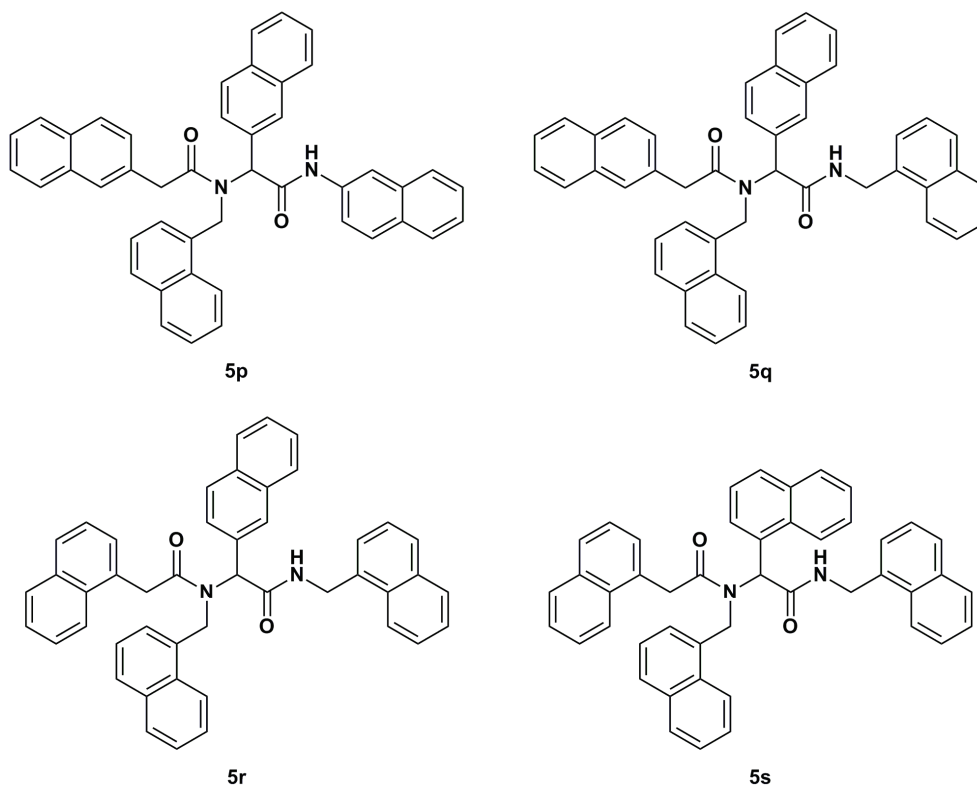


Abbildung 70: Tetrachromophore **5p**, **5q**, **5r** und **5s**.

Die Verbindung **5p** fällt wegen ihrer Struktur leicht aus dem Rahmen, da eine Naphthalen-Einheit direkt, ohne zwischengelagerte Methylen-Gruppe, an einem der Stickstoffatome sitzt. Entsprechend weicht auch ihr Spektrum von dem der anderen Verbindungen ab (Abbildung 71).

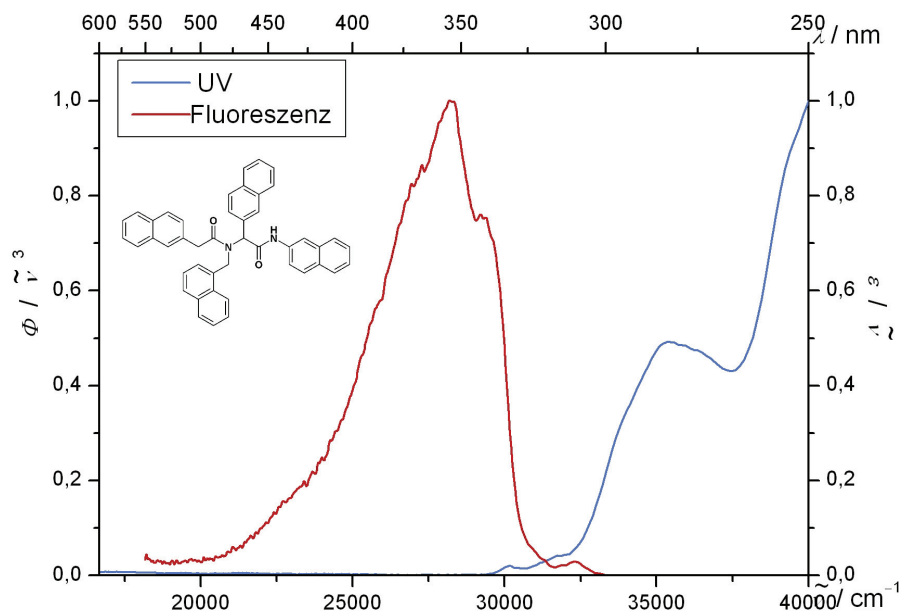


Abbildung 71: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5p** (Anregung bei 277 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

Die Spektren der anderen Tetrachromophore wurden ebenfalls aufgenommen (Abbildungen 72, 73 und 74).

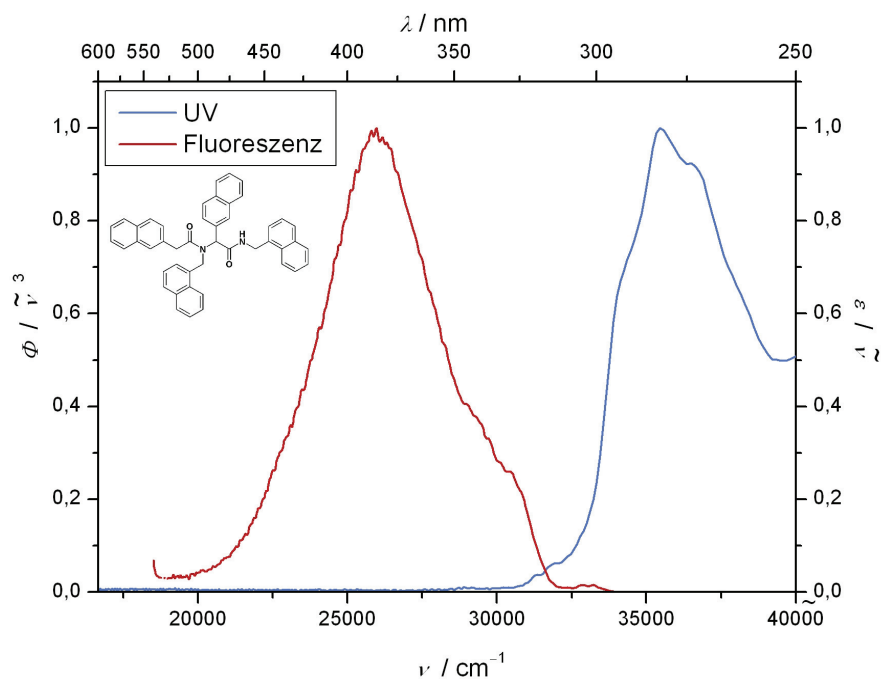


Abbildung 72: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5q** (Anregung bei 280 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

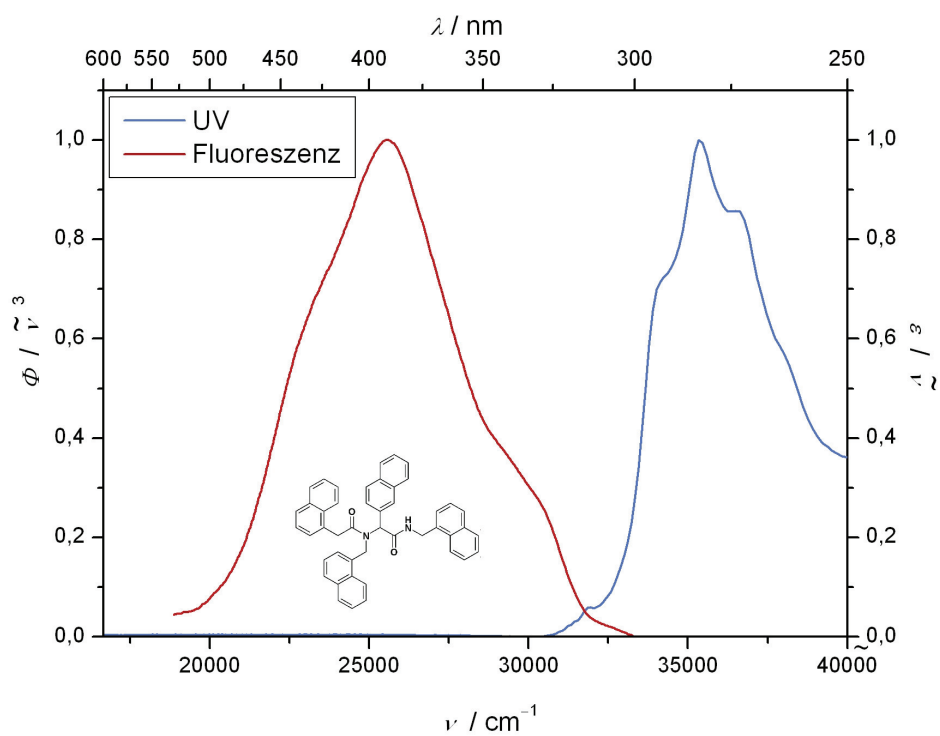


Abbildung 73: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5r** (Anregung bei 280 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

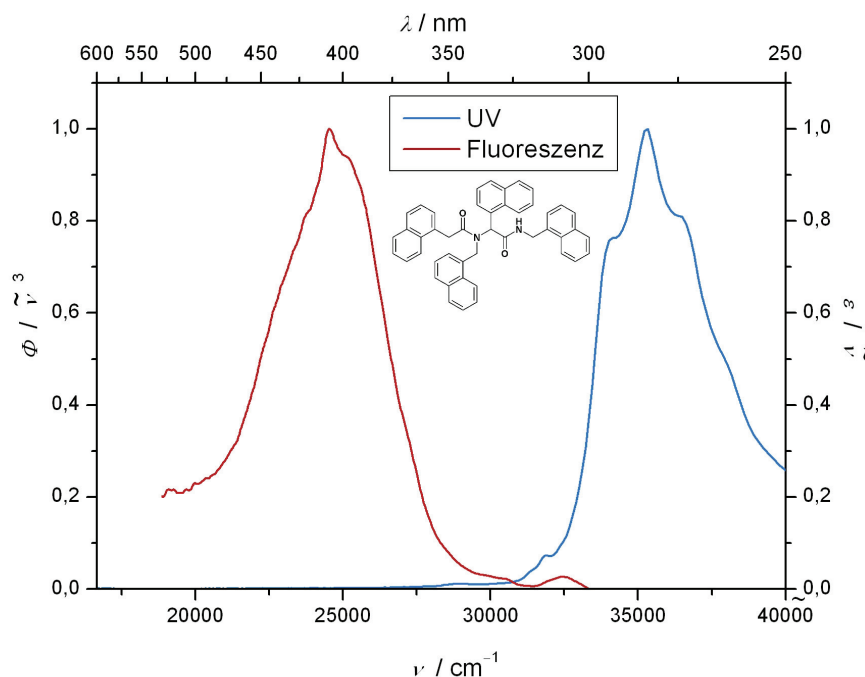


Abbildung 74: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5s** (Anregung bei 280 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

Das Spektrum der Verbindung **5p** weist signifikante Unterschiede zu denen der anderen Tetrachromophore auf. Das Emissionsmaximum liegt zwischen dem der einzelnen Naphthalen-Einheit und dem des Excimers. Wahrscheinlich ist dies auf das direkt an den Stickstoff gebundene Naphthalen zurückzuführen. Hierdurch wird zum einen die Struktur des Moleküls geändert, zum anderen könnte sich dies auch auf die elektronische Struktur der Verbindung auswirken, was dann zum veränderten Spektrum führt.

Das Spektrum der Verbindung **5q** zeigt, wie auf Grund der bisherigen Beobachtungen zu erwarten, das Emissionsmaximum des Excimers, sowie eine Schulter im Bereich des Emissionsmaximums der einzelnen Naphthaleneinheit. Das Emissionsmaximum des „starken“ Excimers ist, wenn überhaupt, nur schwach zu erkennen.

Im Spektrum der Verbindung **5r** findet sich dagegen eine ausgeprägtere Schulter im Bereich des „starken“ Excimers. Dies deckt sich mit den bisherigen Beobachtungen über die Eigenschaft der Naphthalen-Einheiten, die die funktionelle Gruppe an der 1-Position tragen. Hierbei ist aber auch eine Schulter erkennbar, die auf die Emission einer einzelnen Naphthalen-Einheit hinweist. Wie bei den Bi- und Trichromophoren erweist sich der Einsatz von 2-Naphthylverbindungen als nachteilig für die Excimerenbildung. Die Verbindung **5s**, die nur unter Verwendung von 1-Naphthyl-

substituierten Edukten hergestellt wurde, zeigt im Emissionsspektrum keinerlei Emission einer einzelnen Naphthalen-Einheit. Sie zeigt eine Emission, deren Maximum zwischen dem des normalen Excimers und dem des „starken“ Excimers liegt. Zudem ist eine Schulter auf Seiten des „starken“ Excimers im Spektrum zu erkennen. Die Struktur der Verbindung **5s** könnte folgendermaßen aussehen (Abbildung 75).

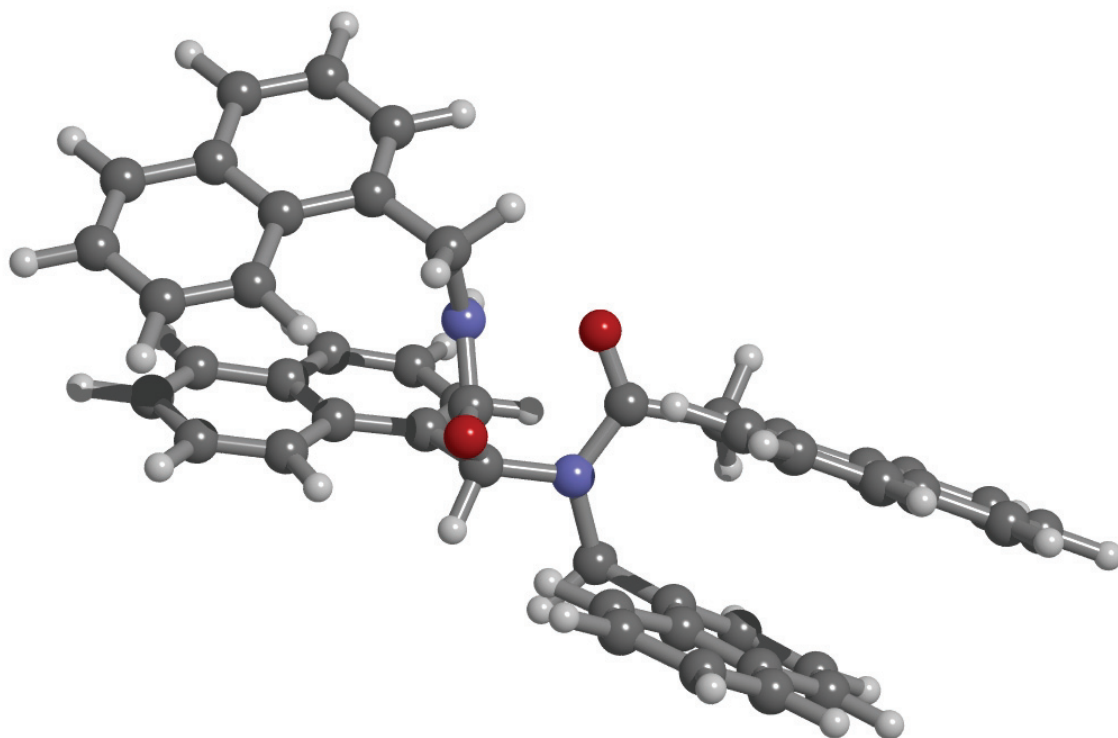


Abbildung 75: π -gestaffeltes Konformer von **5s** (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

Da die Verbindung **5s** in ihrem Emissionsspektrum Signale zeigt, die auf die Bildung von normalen und starkem Excimer schließen lassen, könnte seine Struktur aus je zwei miteinander wechselwirkenden Fluorophor-Einheiten bestehen, welche wahrscheinlich im Gleichgewicht zwischen normalem und starkem Excimer liegen. Die Abstände der Naphthaleneinheiten wurden ebenfalls mittels MM2-Berechnungen bestimmt, sie liegen bei 3.5 und 3.8 Å.

Die für die Tetrachromophore gemachten Beobachtungen bestätigen die These, dass die Verbindungen, die unter Verwendung von 1-substituierten Naphthalen-Edukten synthetisiert wurden, sehr viel mehr zur Bildung von Excimeren neigen und außerdem die stabileren Excimere bilden.

3.2.7 Pyren-Mono- und -Bichromophore

Auch die Pyren-haltigen Verbindungen wurden spektroskopisch untersucht. Nachdem bereits eine Wechselwirkung der Pyreneinheiten im Multichromophor im Grundzustand durch den Vergleich der Absorptionsspektren von Mono- und Multichromophoren ausgeschlossen werden konnte, soll nun die intramolekulare Excimerbildung der Verbindungen durch Fluoreszenzspektroskopie untersucht werden. Auch die Verbindung **5t**, die nur eine Pyren-Einheit trägt, zeigt analog zur Verbindung **5e** keine besonderen Signale in Absorptions- und Emissionsspektren (Abbildung 76).

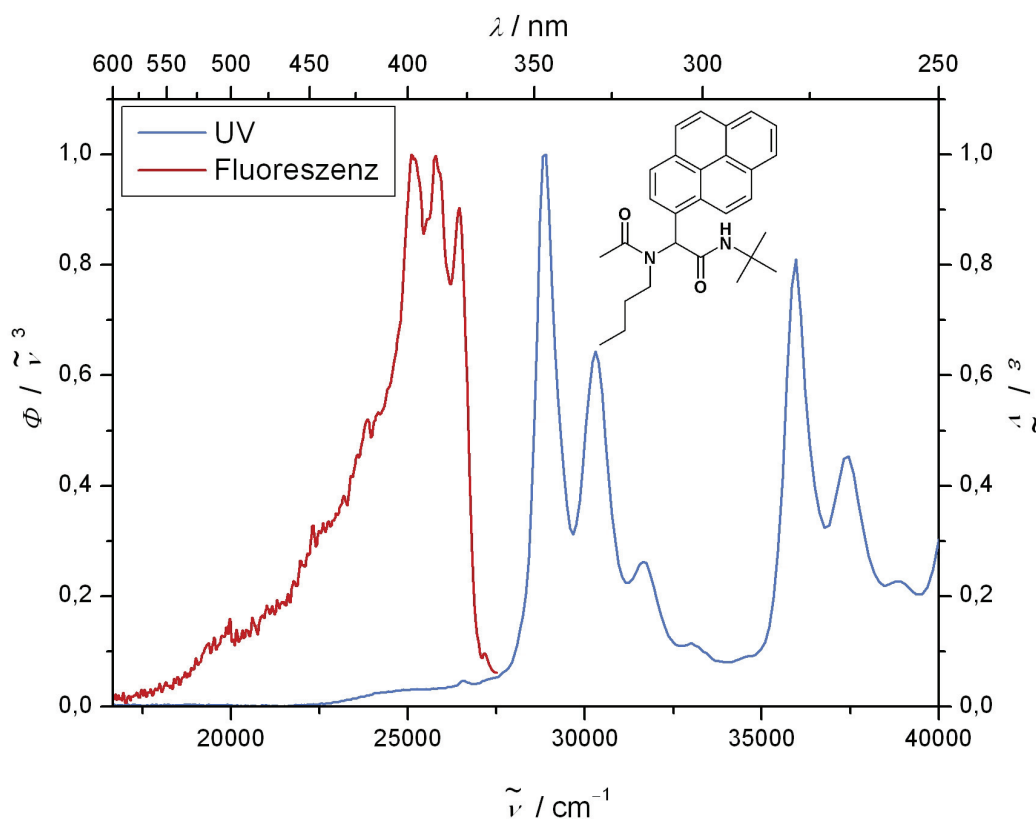


Abbildung 76: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5t** (Anregung bei 346 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

Sichtbar sind hier nur die charakteristischen Fingerprint-Schwingungssignale des Pyren. Die Bichromophore **5v**, **5w** und **5x** (Abbildung 77) zeigen in ihren Spektren unterschiedliches Verhalten (Abbildungen 78, 79 und 80).

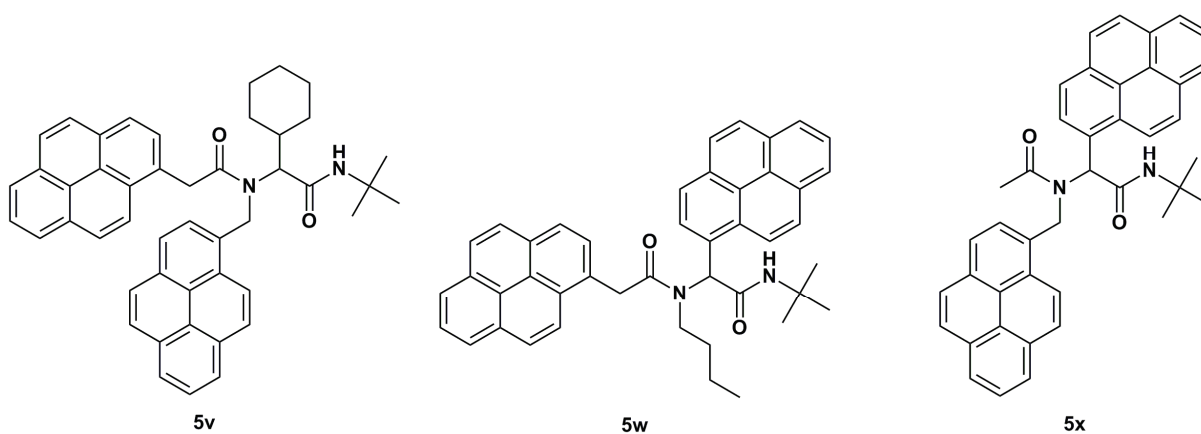


Abbildung 77: Bichromophore **5v**, **5w** und **5x**.

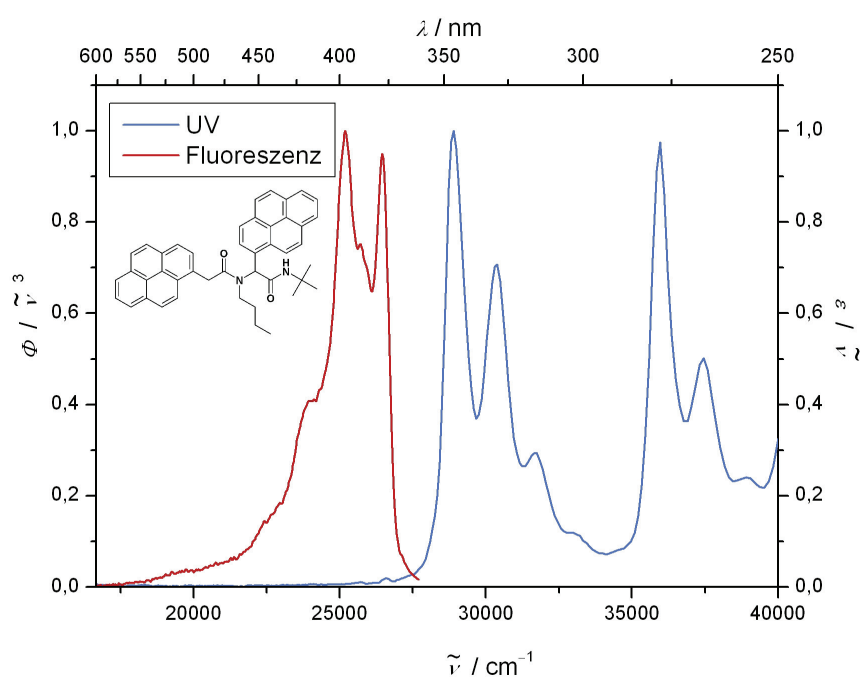


Abbildung 78: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5w** (Anregung bei 346 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

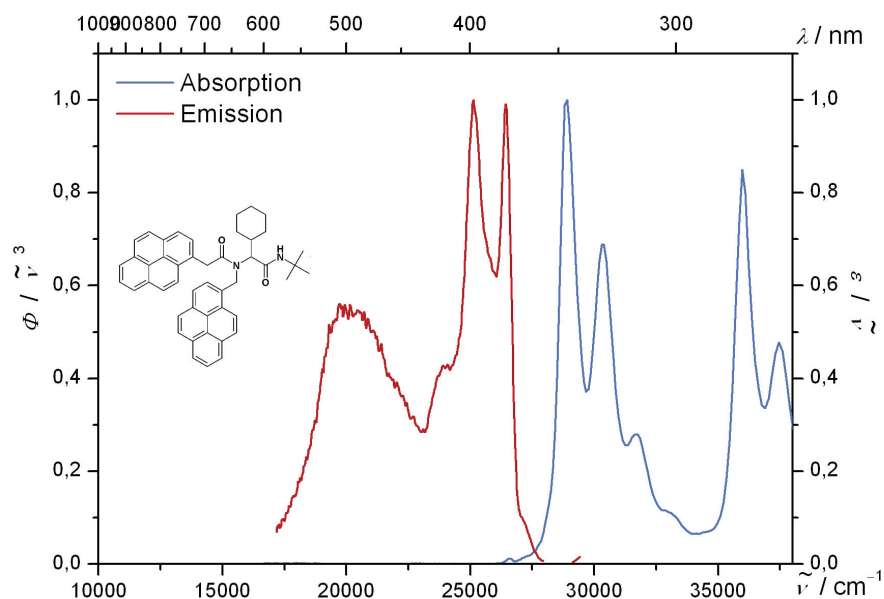


Abbildung 79: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5v** (Anregung bei 346 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

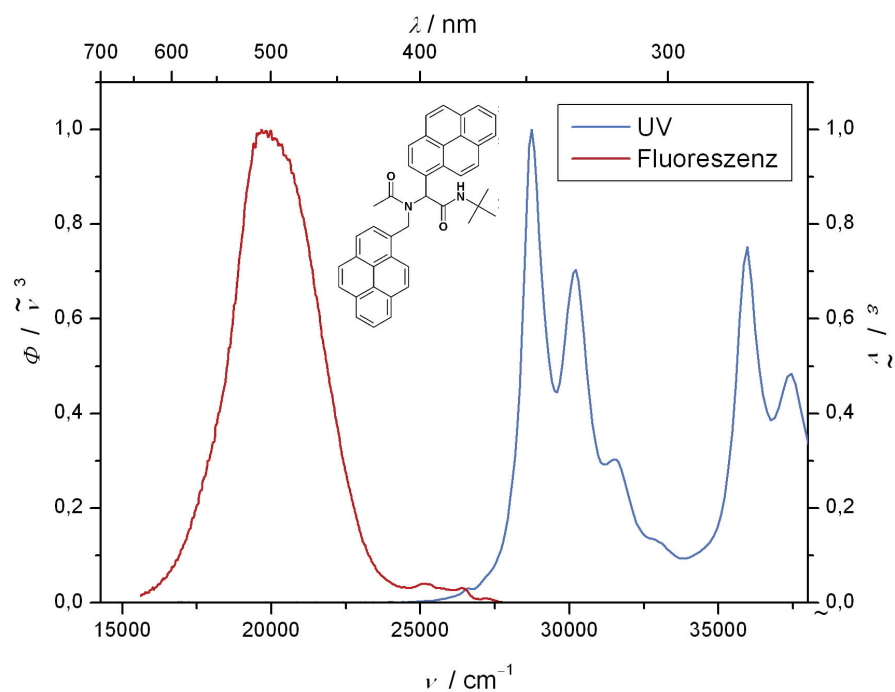


Abbildung 80: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5x** (Anregung bei 346 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

Die Diskussion soll hier mit der Verbindung **5w** beginnen. Das Spektrum ähnelt genau dem des Monochromophors **5t**, was nahe legt, dass die Verbindung

keine intramolekularen Excimere bildet. Die Verbindung **5v** hingegen zeigt im Spektrum die Signale von freiem Pyren und ein neues Emissionsmaximum bei 500 nm. Dieses Signal wird vermutlich durch Excimerbildung der beiden Pyren-Einheiten verursacht, wobei es bei dieser Verbindung nur zu einer partiellen Excimerenbildung kommt. Im Spektrum sind sowohl die typischen Emissionsmaxima des Pyrens, als auch das Emissionsmaximum des Excimers zu erkennen. Offenbar ist bei dieser Verbindung die Bildung des Excimers energetisch relativ ungünstig, da das Excimer-Signal im Spektrum sichtbar kleiner ist als die Pyren-Emission. Die Verbindung **5x** wiederum zeigt ausschließlich das Emissionsmaximum des Excimers. Dieses Spektrum zeigt so gut wie keine Pyren-Emission mehr, es ist ausschließlich das Emissionsmaximum des Excimers zu sehen. Auch hier kann man ein Gleichgewicht von möglichen Konformeren mit und ohne Excimerenbildung formulieren (Abbildung 81).

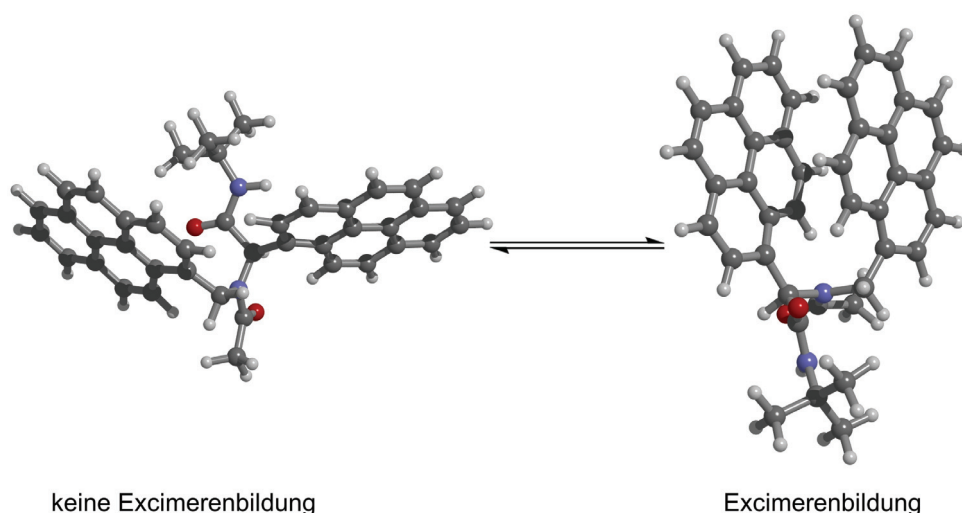


Abbildung 81: Mögliche Struktur von **5x** mit und ohne Excimerenbildung (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

Man erkennt hier leicht die weit voneinander entfernten Pyren-Einheiten in der linken Struktur, die eine Excimerbildung verhindern. Die nah beieinander liegenden Fluorophor-Einheiten der rechten Struktur können nach photonischer Anregung das Excimer bilden, ihr Abstand wurde mittels MM2 berechnet und beträgt 3.4 Å. Für die beiden Konformere wurde ebenfalls mittels MM2-Berechnungen die Differenz der sterischen Energien bestimmt. Hierbei stellte sich das Excimere bildende als das energetisch günstigere Konformer heraus, die Differenz zum

Konformer ohne Excimerenbildung beträgt 5.46 kcal/mol, was sich mit den spektroskopischen Befunden deckt.

Die Befunde, die für die Pyren-Bichromophore gemacht wurden, decken sich weitgehend mit denen der Naphthalen-Bichromophore, außer dass bei den Pyren-Multichromophoren keine Bildung eines "starken" Excimers beobachtet werden konnte. Ob dies an den Pyren-Einheiten selbst oder nur an der Position der funktionellen Gruppe am Molekül liegt, müsste weiter untersucht werden.

3.2.8 Pyren-Tri- und -Tetrachromophore

Weiterhin wurden ein Tri- und auch ein Tetrachromophor **5y** und **5z** mit Pyren-Einheiten synthetisiert (Abbildung 82) und spektroskopisch analysiert (Abbildungen 83 und 84).

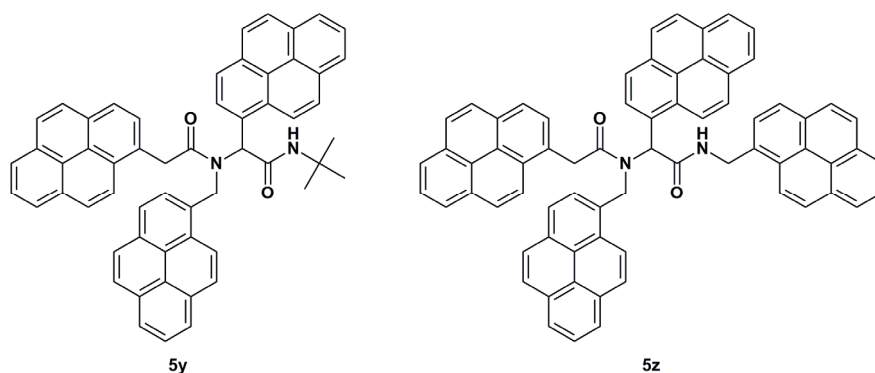


Abbildung 82: Tri- (**5y**) und Tetrachromophor (**5z**) auf Pyren-Basis.

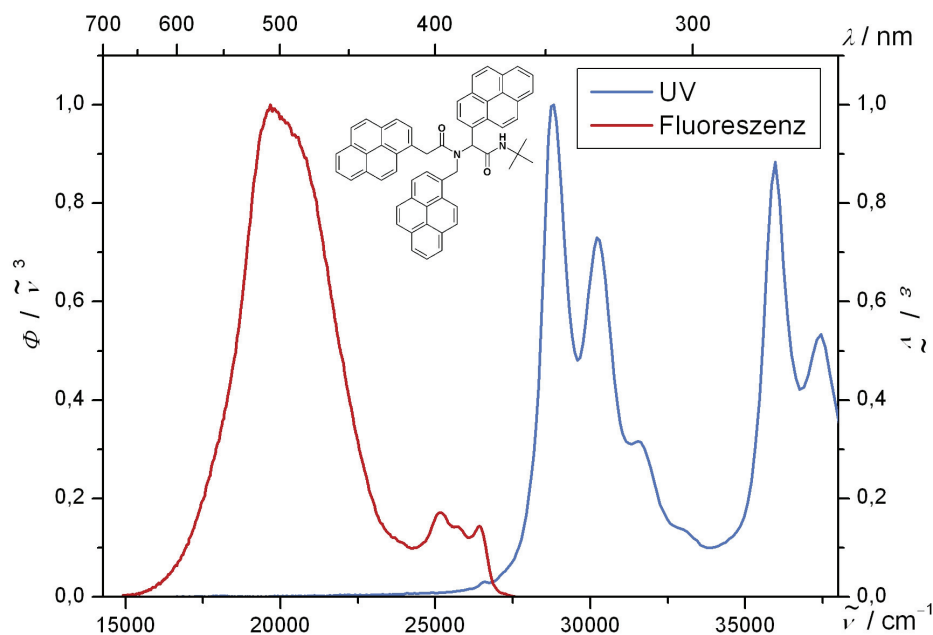


Abbildung 83: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5y** (Anregung bei 346 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

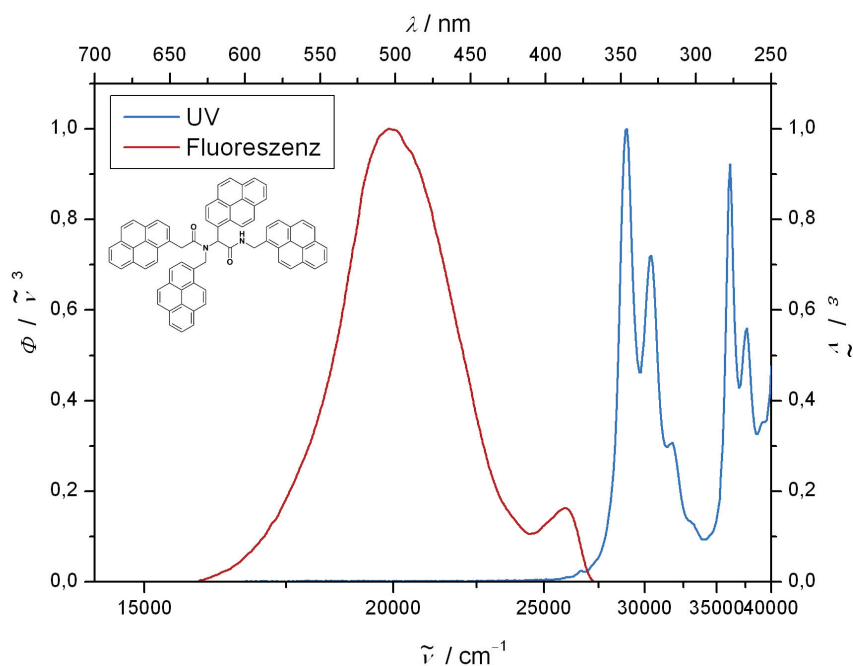


Abbildung 84: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5z** (Anregung bei 346 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

Der Trichromophor **5y** zeigt ein deutliches Emissionsmaximum bei ca. 500 nm, im Spektrum ist jedoch auch ein kleines Signal bei 400 nm zu erkennen. Das

längerwellige Signal ist erneut auf eine intramolekulare Excimerbildung im Molekül zurückzuführen, das Signal bei 400 nm resultiert aus der Emission einer nicht im Excimer gebundenen Pyreneinheit. Diese Beobachtungen decken sich mit den Befunden aus den Spektren der Bichromophore **5v** und **5x**. Die Excimerbildung ist aufgrund der Pyreneinheiten an den Positionen **b** und **c** (Abbildung 85) begünstigt, jedoch ist noch eine Restfluoreszenz der einzelnen Pyreneinheit sichtbar, die auf Signale von isolierten Pyrenchromophoren zurückführbar ist.

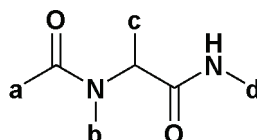


Abbildung 85: Positionen der Fluorophoreinheiten am Bisamid-Gerüst.

Das Emissionsspektrum des Tetrachromophors **5z** sieht dem des Trichromophors sehr ähnlich. Hierbei scheint auch die Pyreneinheit aus dem Isonitril an der Excimerbildung beteiligt zu sein (Abbildung 86).

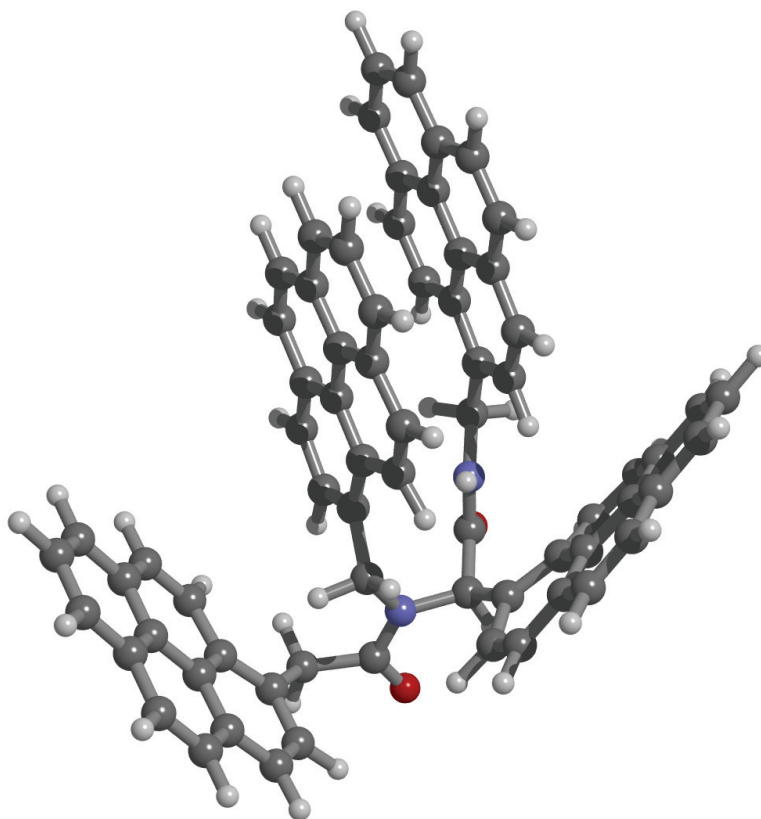


Abbildung 86: π -gestaffeltes Konformer von **5z** (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

In der mittels Kraftfeldrechnung ermittelten Struktur von **5z** liegen alle Pyren-Einheiten relativ nah beieinander, was die Vermutung nahe legt, dass auch alle an der Excimerenbildung beteiligt sind. Im Spektrum der Substanz **5z** sieht man hauptsächlich das Emissionsmaximum des Excimers mit einem geringen Anteil der Emission des Pyrens. Dies lässt darauf schließen, dass die Pyreneinheit der Isonitrilkomponente auch an der Excimerbildung teilnimmt, da das Spektrum dem des Trichromophors, in dem die Pyreneinheit aus der Pyrenylelessigsäure für die restliche Pyren-Fluoreszenz verantwortlich zu sein scheint, stark ähnelt. Aufgrund der Intensität der Emissionspeaks lässt sich schließen, dass die Pyreneinheiten aus den Essigsäure- und Isonitrilkomponenten mit den beiden anderen Fluorophoren relativ stabile Excimere bilden. Der Abstand der gestaffelten Pyreneinheiten im Molekül in Abbildung 85 wurde mittels MM2-Berechnungen bestimmt und liegt bei 3.5 Å.

3.2.9 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass polyzyklische aromatische Systeme am Bisamid-Gerüst nach photonischer Anregung die Bildung von Excimeren vollziehen. Hierbei kommt es auf zwei Faktoren an. Zum einen müssen die Fluorophore an der richtigen Stelle des Bisamidgerüsts sitzen, um stabile Excimere bilden zu können. Eine Excimerenbildung wird dann ausgebildet, wenn die fluorophoren Gruppen als Aldehyd- und Amin-Komponente in der *Ugi*-Reaktion eingesetzt werden. Auch eine Kombination von fluoreszenten Amin- und Carbonsäure-Edukten kann zu einer Excimerenbildung im resultierenden Produkt führen. Hierbei kommt aber der zweite Faktor, die Position der funktionellen Gruppe am Edukt, ins Spiel. Wie gezeigt werden konnte, liefert der Einsatz von 1-substituierten Naphthalenen in der *Ugi*-Reaktion durchgängig Verbindungen, die stabile Excimere bilden. Der Einsatz von 2-substituierten Naphthalenen stellte sich als eher nachteilig für die Excimerenbildung in den Produkten heraus. Für Pyren wurden stets 2-substituierte Verbindungen eingesetzt.

Es sollen nun die spektroskopischen Charakteristika der Naphthalen-Multichromophore betrachtet und mit ihren Substitutionsmustern in Zusammenhang gebracht werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Auflistung von Substitutionsmustern und spektroskopischen Charakteristika der Naphthalen-Multichromophore **5e-s**.

Verbindung	Substitutionsmuster	ε [mol ⁻¹ cm ⁻¹]	bildet Excimere	Φ_{rel}
5e	2-Säure	5900	Nein	0.05
5f	2-Säure, 2-Aldehyd	6700	Nein	0.20
5g	1-Säure, 1-Amin	10200	Ja	0.10
5h	2-Säure, 1-Amin	14000	Nein	0.33
5i	2-Aldehyd, 1-Amin	6100	Ja	0.04
5j	1-Aldehyd, 1-Amin	33000	Ja	0.23
5k	1-Säure, 1-Aldehyd	9800	Nein	0.17
5l	2-Säure, 1-Aldehyd	4500	Nein	0.07
5m	2-Säure, 2-Aldehyd, 1-Amin	15800	Ja	0.04
5n	1-Säure, 2-Aldehyd, 1-Amin	10500	Ja	0.05
5o	1-Säure, 1-Aldehyd, 1-Amin	37000	Ja	0.27
5q	2-Säure, 2-Aldehyd, 1-Amin, 1-Isonitril	15300	Ja	0.03
5r	1-Säure, 2-Aldehyd, 1-Amin, 1-Isonitril	16200	Ja	0.04
5s	1-Säure, 1-Aldehyd, 1-Amin, 1-Isonitril	62400	Ja	0.10

Als erstes sollen die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε betrachtet werden. Es fällt dabei auf, dass die Verbindungen, die auch intramolekulare Excimere bilden, in den meisten Fällen einen höheren ε -Wert besitzen. Ausserdem lässt sich festhalten, dass die Verbindungen, die unter Verwendung von 1-Naphthaldehyd synthetisiert wurden, signifikant höhere Extinktionskoeffizienten aufweisen. Zwar wurde bei der Untersuchung der Absorptionsspektren festgestellt, dass die Fluorophoreinheiten am Bisamid-Gerüst im elektronischen Grundzustand nicht miteinander wechselwirken, es scheint aber doch einen Unterschied in der elektronischen Struktur des Grundzustandes zu machen, ob die Verbindung intramolekulare Excimere bilden kann oder nicht. Dies könnte in Zukunft hilfreich bei

der Bewertung neuer Multichromophor-Verbindungen sein, da eine Betrachtung der Extinktionskoeffizienten einen ersten Anhaltspunkt für das Verhalten in der Emissionsspektroskopie geben könnte. Der Einsatz von 1-Naphthaldehyd in der Synthese der Multichromophore leistet in den resultierenden Produkten einen erheblichen Beitrag zur Stabilität der Excimere. Dies spiegelt sich auch in den ϵ -Werten der Verbindungen wieder.

Vergleicht man die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten der Naphthalen-Multichromophore, lassen sich einige interessante Beobachtungen machen. Zuerst fällt auf, dass die Verbindungen, die keine oder nur schwache intramolekulare Excimere bilden (**5f**, **5h**, **5k** und **5l**), eine relativ hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen. Das liegt wahrscheinlich daran, dass die isolierten Naphthaleneinheiten weniger Anregungsenergie an die Bildung der intramolekularen Excimere verlieren und somit mehr davon wieder emittieren können. Im Falle der Excimere bildenden Verbindungen **5g**, **5i**, **5m**, **5n**, **5q** und **5r** wird ersichtlich, dass diese vergleichsweise kleine Quantenausbeuten liefern. Die Verbindungen haben hierbei gemeinsam, dass sie entweder unter Verwendung von 2-Naphthaldehyd oder unter Verwendung eines nicht-fluoreszenten Aldehyds hergestellt wurden. Die Verbindungen **5j**, **5o** und **5s** wurden alle unter Einsatz von 1-Naphthaldehyd synthetisiert und weisen vergleichsweise hohe Quantenausbeuten auf. Die Bewertung der Daten weist erneut auf die wichtige Bedeutung von 1-Naphthaldehyd für die Stabilität der gebildeten Excimere und deren spektroskopischen Eigenschaften hin.

Es wurden zusätzlich konzentrationsabhängige Fluoreszenzmessungen mit der Substanz **5y** durchgeführt (Abbildung 87 und 88).

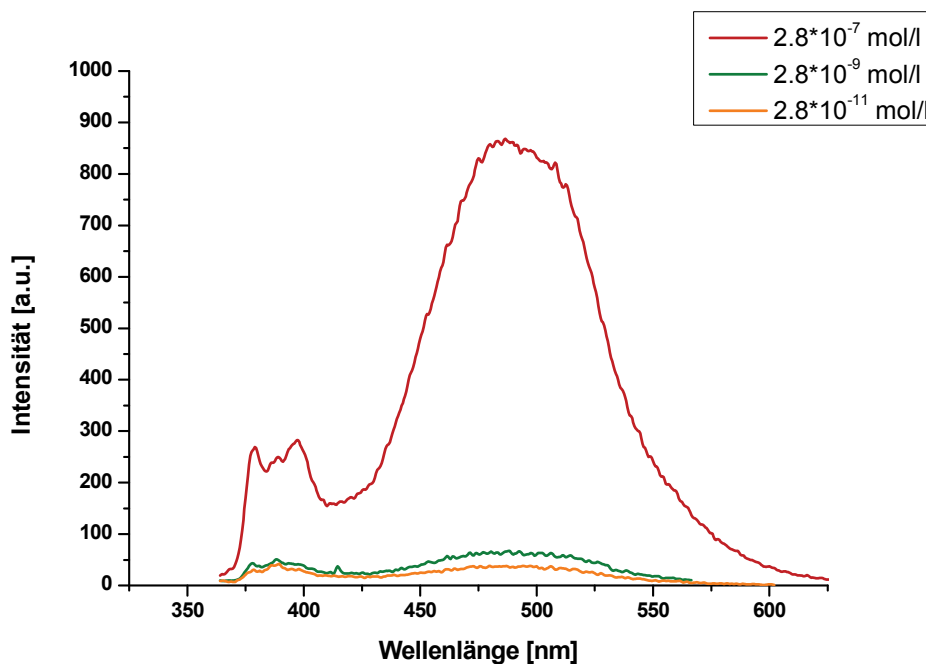


Abbildung 87: Emissionsspektrum der Substanz **5y** bei verschiedenen Konzentrationen (Anregung bei 346 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

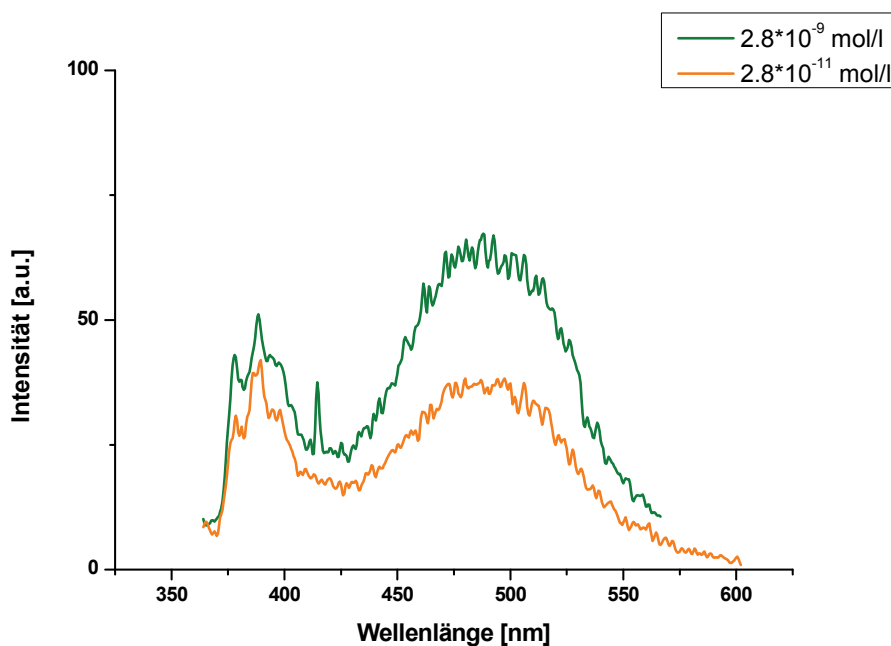


Abbildung 88: Emissionsspektren von **5y** bei sehr geringen Konzentrationen (Anregung bei 346 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

So sollte gefunden werden, ob es sich bei der bathochromen Verschiebung der Fluoreszenz der Homo-Multichromphore um ein inter- oder intramolekulares Phänomen handelt. Hierbei ergab sich, dass die beobachtete Verschiebung

(zwischen 450 und 500 nm) ein intramolekulares Phänomen ist, da es auch bei sehr geringen Konzentrationen, am Rande des Registrierbaren, im Spektrum sichtbar ist (Abbildung 88: Ausschnitt aus Abbildung 87).

3.2.10. Gemischter Multichromophor aus Naphthalen und Pyren

Es wurde außerdem ein gemischter Chromophor **5aa** mit je einer Naphthalen- und einer Pyren-Einheit hergestellt und spektroskopisch untersucht (Abbildung 89).

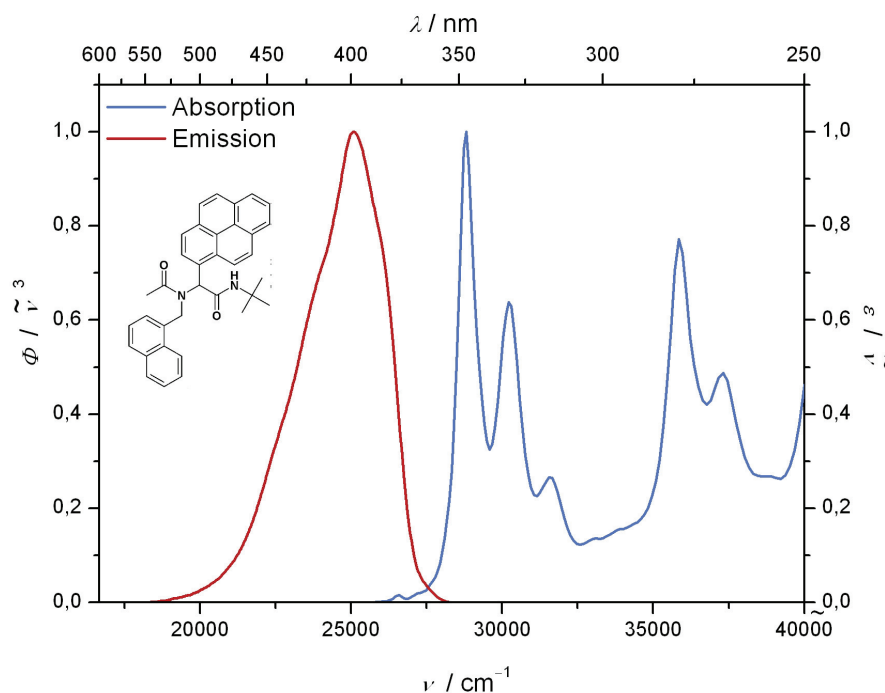


Abb. 89: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5aa** (Anregung bei 346 nm in CH_2Cl_2 bei 298 K).

Dieser zeigt, wie erwartet, in der spektroskopischen Untersuchung das Absorptionsspektrum der Pyren-Einheit. Vergleicht man die Extinktionskoeffizienten der beiden Substanzen, so besitzt Pyren einen ϵ -Wert von $54000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Naphthalen dagegen nur einen von $6000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.¹⁶³ Das Absorptionssignal des Naphthalens wird durch das sehr viel stärkere Signal von Pyren überlagert. Das Emissionsspektrum der Substanz zeigt das Signal eines gemischten Excimers. Außerdem machte es keinen Unterschied, ob man auf die Anregungswellenlänge von Naphthalen (ca. 280 nm) oder die von Pyren (ca. 346 nm) einstrahlt. Das Emissionsspektrum verändert sich nicht. Bedenkt man die Emissionsmaxima der Excimere von Naphthalen und Pyren, kann man auch ein Postulat diskutieren, nach dem es bei einem gemischten Exciplex auch zu einem veränderten

Emissionsmaximum kommt. Dies ist nicht der Fall, da sich hier nur das Emissionsmaximum des Excimers des kürzerwellig emittierenden Moleküls, also Naphthalen, registrieren lässt. Die Struktur der Verbindung **5aa** könnte man sich folgendermaßen vorstellen (Abbildung 90)

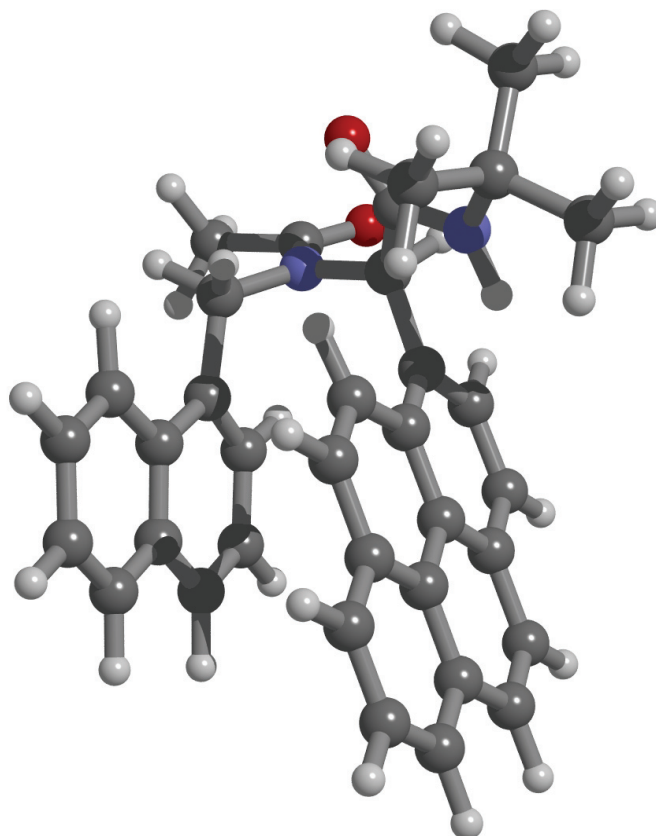


Abbildung 90: π -gestaffeltes Konformer von **5aa** (Kraftfeldrechnung auf MM2-Niveau).

Die Fluorophore sind wahrscheinlich parallel orientiert und gestaffelt und haben so die Möglichkeit, nach photonischer Anregung eine Wechselwirkung einzugehen.

3.2.11 Hetero-Multichromophore

Auch die hergestellten Multichromophore mit unterschiedlichen Fluorophoren wurden auf ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Die Verbindung **5c**, ein Multichromophor mit Anthracen und Stilbazolium-Resten, zeigt im Absorptionsspektrum additives Verhalten, man sieht nur die beiden Signale der konstituierenden Chromophoren. Es ist somit keine Wechselwirkung der

Fluorophore im Grundzustand zu erkennen. Im Emissionsspektrum tritt das Emissionsmaximum des Stilbazoliumteils bei etwa 600 nm auf (Abbildung 91).

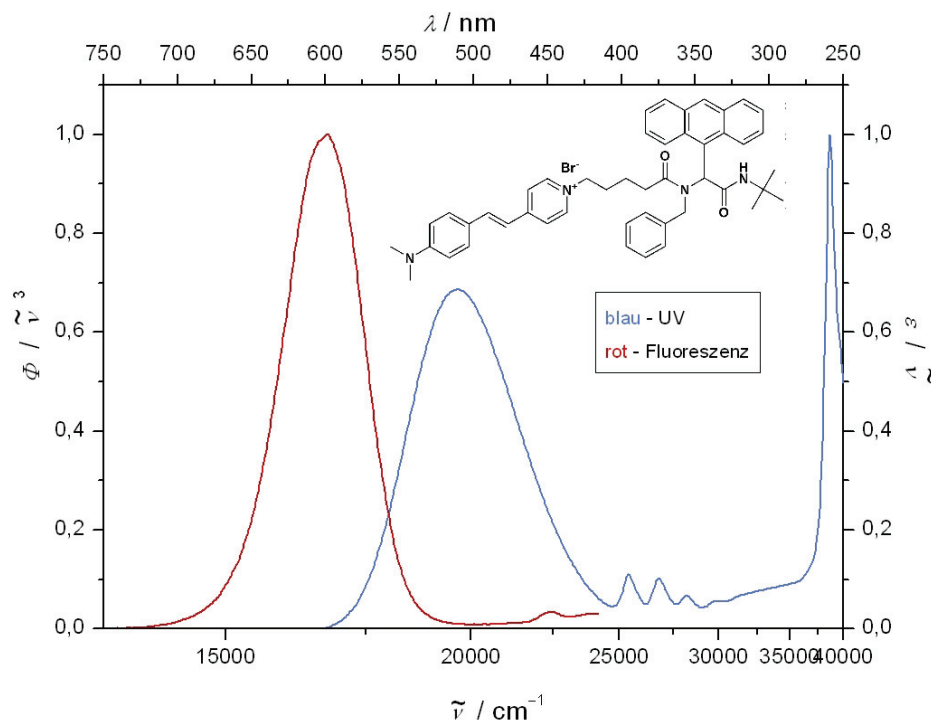


Abbildung 91: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5c** (Anregung bei 394 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

Da bei der Messung der Fluoreszenz auf das Absorptionsmaximum des Anthracenteils eingestrahlt wurde, besteht Grund zu der Annahme, dass es zu einem Energietransfer zwischen den verschiedenen Fluorophoren am Molekül kommt.

Auch ein Trichromophor **5d**, der als Fluorophore Anthracen (blau), einen Dansyl-Rest (grün) und die Stilbazolium-Einheit (rot) trägt, wurde synthetisiert (Abbildung 92).

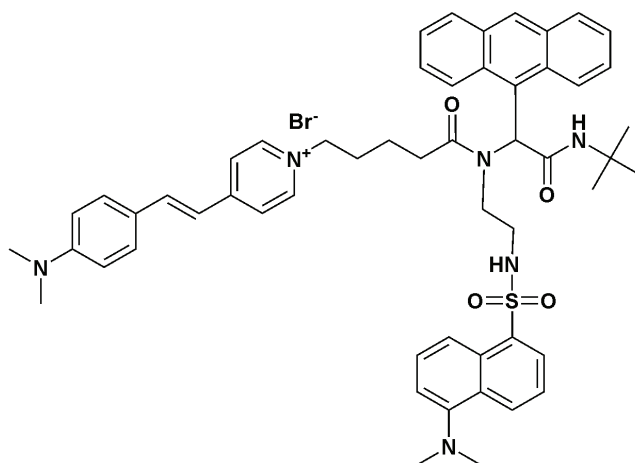


Abbildung 92: Trichromophor **5d**.

Grundidee war es, drei verschiedene Fluorophore zu kombinieren, so dass die Mischung der Emissionsgrundfarben blau, grün und rot in Summe die Emission von weißem Licht liefert. Die Absorptions- und Emissionsspektren dieser Verbindung ähneln jedoch sehr denen der Verbindung **5c**. Der einzige Unterschied ist das schwache Absorptions- und Emissionsmaximum des Dansyl-Rests im Spektrum. Das Absorptionsmaximum der Dansyleinheit liegt zwischen 300 und 350 nm, das Emissionsmaximum bei ca. 525 nm. Da die Dansyl-Einheit in ihren spektroskopischen Eigenschaften, im Vergleich zu den anderen Fluorophoren, viel zu schwach ist, wird sie von ihnen im Spektrum überdeckt und ist kaum sichtbar (Abbildung 93).

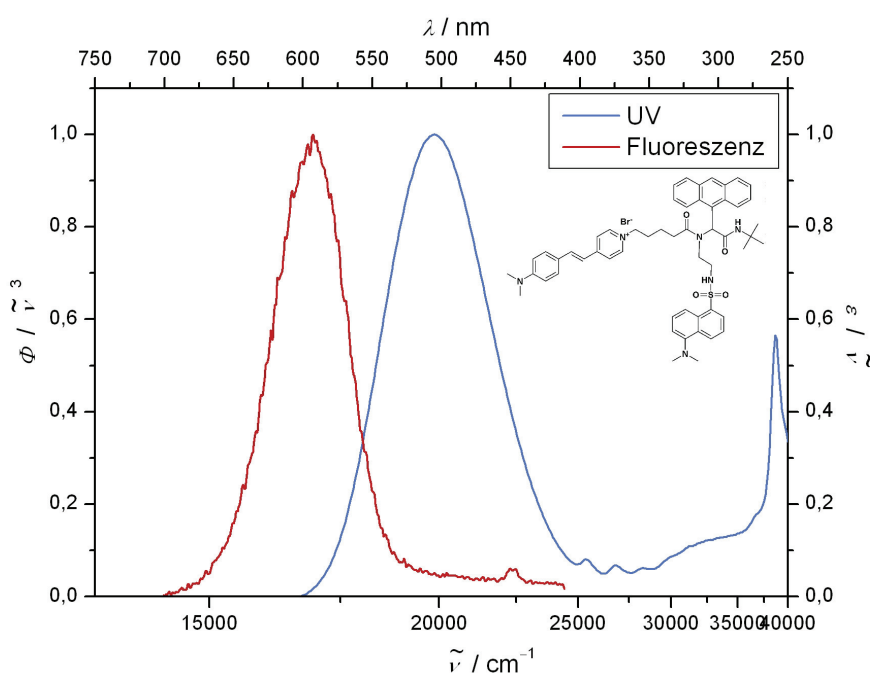


Abbildung 93: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5d** (Anregung bei 394 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

Die zuvor gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, dass alle genannten Beispiele einen Energietransfer zeigen. Betrachtet man das Absorptionsspektrum des Stilbazolium-Edukts **3b**, einer Carbonsäure, sieht man, dass sie nur in sehr geringem Maße bei der im Spektrum von **5c** und **5d** verwendeten Anregungswellenlänge absorbiert (Abbildung 94).

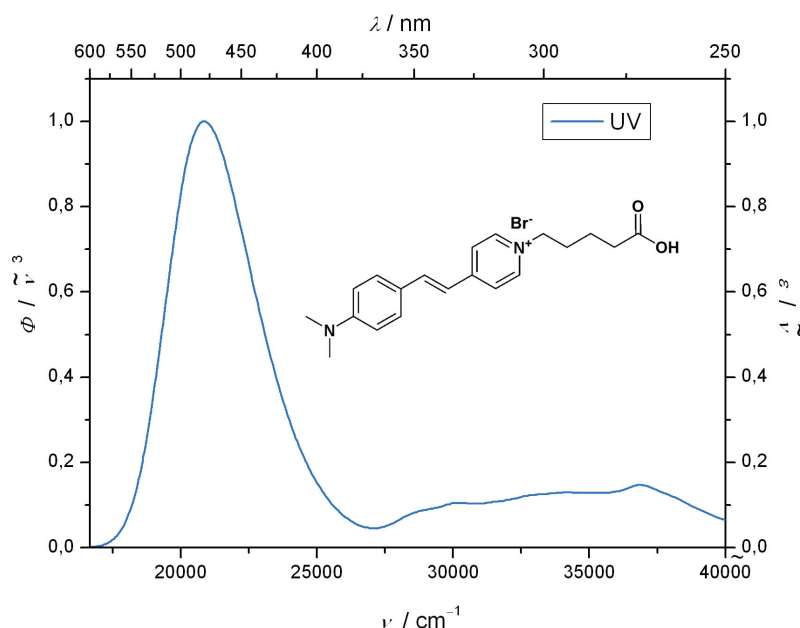


Abbildung 94: Absorptionsspektrum von **3b** (aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 298 K).

Dies ist ein wichtiger Indikator dafür, dass die Emission im Spektrum in Abbildung **5d** durch Energietransfer und nicht durch Absorption der Stilbazolium-Einheit hervorgerufen wurde.

Analog zu **5d** wurde die Verbindung **5u**, mit Pyren an Stelle von Anthracen, synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Der Gedanke war hierbei, dass eventuell Anthracen einfach zu absorptions- und emissionschwach war und von der intensiven Emission des Stilbazoliumteils überdeckt wurde, um eine sichtbare Mischfarbe zu produzieren. So wurde stattdessen das absorptions- und emissionsstärkere Pyren eingesetzt. Auch dieses Spektrum zeigt fast ausschließlich die Emission der Stilbazolium-Einheit (Abbildung 95).

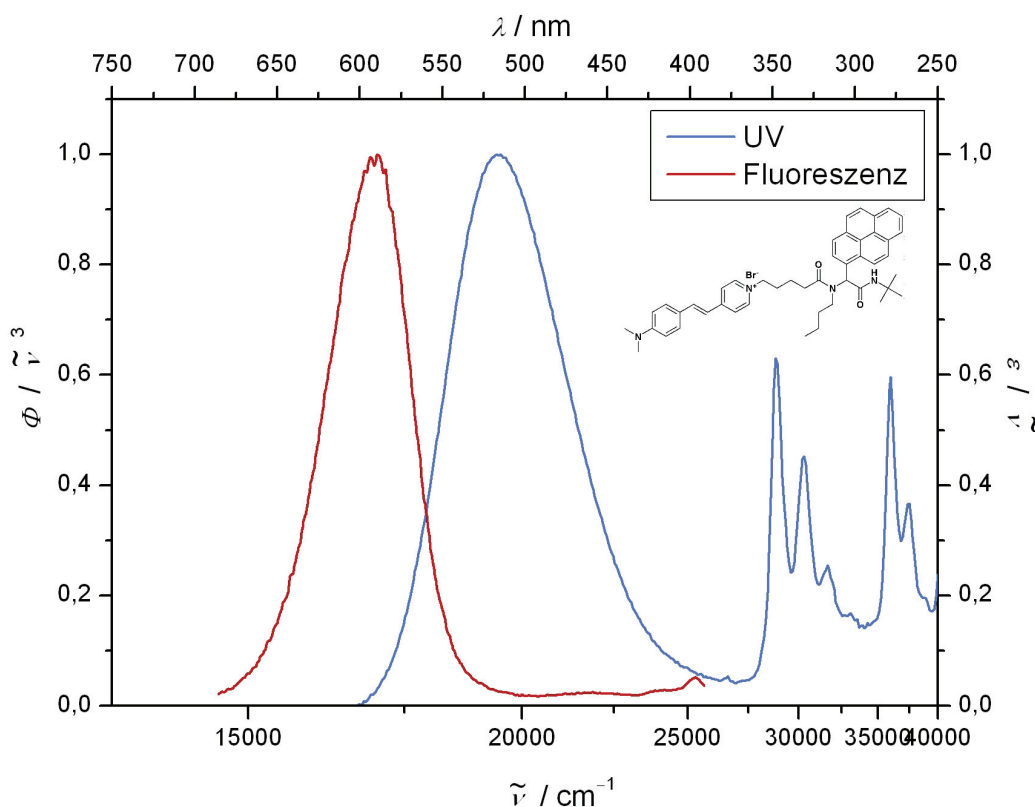


Abbildung 95: UV- und Fluoreszenzspektrum von **5u** (Anregung bei 346 nm in CH₂Cl₂ bei 298 K).

Es liegt nahe, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen den beiden Fluorophoren kommt. Um dies zu beweisen wurden die relativen Quantenausbeuten der Multichromophore ermittelt. Für das Molekül **5c** ergab sich für den Anthracenteil eine Quantenausbeute von unter einem Prozent (Standard Diphenylantracen, $\Phi_f = 0.9$). Verglichen mit der Quantenausbeute der Verbindung **5b**, die nur den Anthracen-Fluorophor trägt und deren relative Quantenausbeute bei 28 Prozent liegt, kann man sehen, dass diese Energie im Multichromophor an einen Akzeptor abgegeben wird. Mittels einer einfachen Gleichung nach *Qing et al.* kann die Effizienz dieses Energietransfers berechnet werden:¹⁶⁴

$$\Phi_{ET} = 1 - (\Phi_{Donor} / \Phi_{Donor}^0) = 1 - (0.005 / 0.28) = 0.98$$

mit

Φ_{ET} : Effizienz des Energietransfers

Φ_{Donor} : rel. Quantenausbeute des Donors im Bichromophor

Φ_{Donor}^0 : rel. Quantenausbeute des Donors im Bisamid-Gerüst

Die Effizienz des Energietransfers für die Verbindung **5d** beträgt 98 %, d.h. nahezu der komplette Energiebetrag des Donors wird auf einen Akzeptor übertragen. Auch die relative Quantenausbeute der Verbindung **5u** wurde mit Pyren als Standard ($\Phi_f = 0.32$) ermittelt. Hierbei ergab sich für den Pyren-Teil eine Quantenausbeute von sechs Prozent. Die Verbindung **5t**, die einzig die Pyren-Einheit am Dipeptid-Gerüst trägt, hat eine relative Quantenausbeute von 14 Prozent. Auch hier wird die verbliebene Energie auf einen Akzeptor übertragen. Für **5u** ergibt sich nach der oben gezeigten Gleichung ein Wert von $\Phi_{ET} = 1 - (0.06/0.14) = 0.57$, was darauf schließen lässt, dass die Energieübertragung mit Pyren als Donor weniger effizient verläuft, was für das Auftreten von Fluoreszenzmischfarben günstig wäre

Der nächste Schritt ist die Bestimmung der Quantenausbeute des Stilbazolium-Fluorophors im Multichromophor. Mit Chininsulfat¹⁶⁵ als Standard ($\Phi_f = 0.54$) ergibt sich sowohl für **5d** als auch für **5u** eine relative Quantenausbeute von unter einem Prozent. Die Emission des Moleküls wird also weitgehend gelöscht. Es werden an dieser Stelle zwei mögliche Wege postuliert, die den Energieübertrag von den Donoren, Anthracen und Pyren, auf den Akzeptor, die Stilbazolium-Einheit, erläutern. Einerseits ist es möglich, die Energie strahlungslos über Dipol-Dipol- (*Förster-Mechanismus*) oder Orbital-Wechselwirkungen (*Dexter-Mechanismus*) zu übertragen. Dieser *Resonanzenergietransfer* resultiert zwar in der Löschung der Fluoreszenz des Donors, beinhaltet aber auch, dass der Akzeptor die aufgenommene Energie durch Emission von Licht wieder abgibt. Dieses Szenario widerspricht den gemessenen Quantenausbeuten der designierten Akzeptoren in den Multichromophoren, was einen anderen Weg der Energieübertragung, und damit einhergehend, der beobachteten Fluoreszenzlöschung nahelegt. Der im Allgemeinen Teil (Kap. 3.1.5) erwähnte photoinduzierte Elektronentransfer (PET) wäre eine plausible Erklärung für das beobachtete Verhalten. Hierbei werden Elektronen nach Anregung durch photonische Energie, also Licht, von einem (Elektronen-)Donor auf einen (Elektronen-)Akzeptor übertragen. Dieser Elektronentransfer führt auch zum Löschen der Fluoreszenz, was sich in den sehr niedrigen Quantenausbeuten widerspiegelt. Um nun einen Anhaltspunkt für die Plausibilität dieser Vermutung erhalten zu können, greift man auf die bereits erwähnte *Rehm-Weller-Gleichung*¹⁰² zurück. Diese wird hier praktischerweise in einer vereinfachten Form nach Hu *et al.*¹⁶⁶ verwendet:

$$\Delta G_{PET} = E_{D^+/D} - E_{A/A^-} - E_{00} - \Delta G_{solv}^0$$

mit ΔG_{PET} : Änderung der Freien Enthalpie des PET in eV

$E_{D^+/D}$: Oxidationspotential des Donors in mV

E_{A/A^-} : Reduktionspotential des Akzeptors in mV

E_{00} : Anregungsenergie des Moleküls, berechnet nach:

$E_{00} = 12398.1/(\lambda_{ex} \cdot 10)$ mit λ_{ex} : Mittelwert aus Absorptions- und Emissionswellenlänge

ΔG_{solv}^0 : Korrekturterm für die Solvathülle mit

$$\Delta G_{solv}^0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_S r_{DA}}$$

e : Elementarladung eines Elektrons

ϵ_0 : elektrische Feldkonstante

ϵ_S : elektrische Feldkonstante des Lösungsmittels

r_{DA} : Abstand der beiden Fluorophore

Es wurden also gemessene Werte für die Anregungswellenlänge und literaturbekannte Werte für die Reduktions- und Oxidationspotentiale¹⁶⁷ eingesetzt. Da der Term ΔG_{solv}^0 für polare Lösungsmittel, wie sie in dieser Arbeit zur Bestimmung der Absorptions- und Emissionseigenschaften verwendet wurden, sehr klein wird, soll er bei den Berechnungen der Freien Enthalpien des photoinduzierten Elektronentransfers vernachlässigt werden. Außerdem kann der Abstand der einzelnen Fluorophore im Molekül nicht definitiv bestimmt werden, was ein weiterer Grund für die Vernachlässigung des Korrekturterms ist. Anhand der Ergebnisse kann eine Abschätzung für die Wahrscheinlichkeit des PET gemacht werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Ergebnisse der *Rehm-Weller*-Berechnungen.

Molekül	$E_{D+/D}$ [mV]	$E_{A/A-}$ [mV]	λ_{ex} [nm]	ΔG_{PET} [eV]	ΔG_{PET} [kJ/mol]
5c	1.25	-0.89	451	-0.36	-35.19
5u	1.24	-0.89	427	-0.50	-48.42
5aa Naphthalen als Donor	1.63	-2.22	373	0.53	50.77
5aa Naphthalen als Akzeptor	1.24	-2.66	373	0.58	55.59

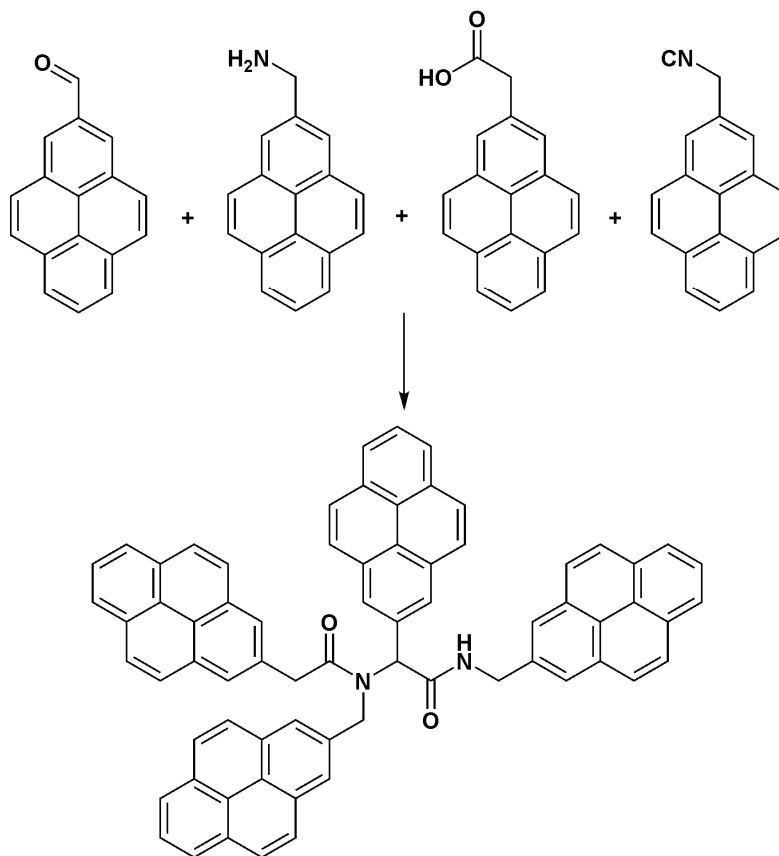
An den berechneten Werten für die Freie Enthalpie des PET erkennt man, dass es sich im Falle der Verbindungen **5c** und **5u** beim PET um exergonische Prozesse handeln muss. Man kann davon ausgehen, dass der Transfer von Elektronen nach photonischer Anregung bei diesen Verbindungen möglich ist.

Der Bichromophor **5aa** mit je einer Naphthalen- und einer Pyreneinheit hingegen zeigt keinerlei Bestreben, einen intramolekularen Elektronentransfer einzugehen, da diese Prozesse, laut der *Rehm-Weller*-Gleichung, einen hohen Energiebetrag fordern. Dies legt nahe, dass es sich bei den Wechselwirkungen der Verbindung **5aa** eher um eine Excimerenbildung handelt, als um eine Art des Energie- oder Elektronentransfers.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die untersuchten Heterochromophore eine Fluoreszenzlöschung durch photoinduzierten Elektronentransfer erfahren, und damit eine Emission von Mischfarben effektiv unterbunden wird.

4 Ausblick

Zur Stützung der These, dass an der 1-Position substituierte Pyrene ebenfalls stabilere Excimere bilden, könnte man diese mit den für die *Ugi*-Reaktion benötigten funktionellen Gruppen synthetisieren und in besagter *Ugi*-Reaktion einsetzen (Schema 39).

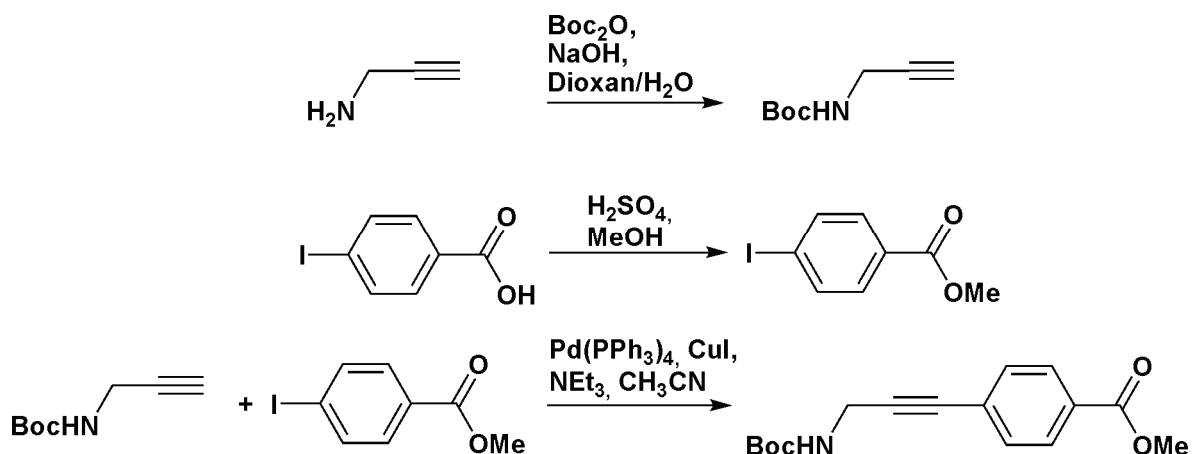


Schema 39: Ugi-Reaktion mit an der 1-Position substituierten Pyren-Edukten.

Dies müsste natürlich für Bi- und Trichromophore ebenso durchgeführt werden.

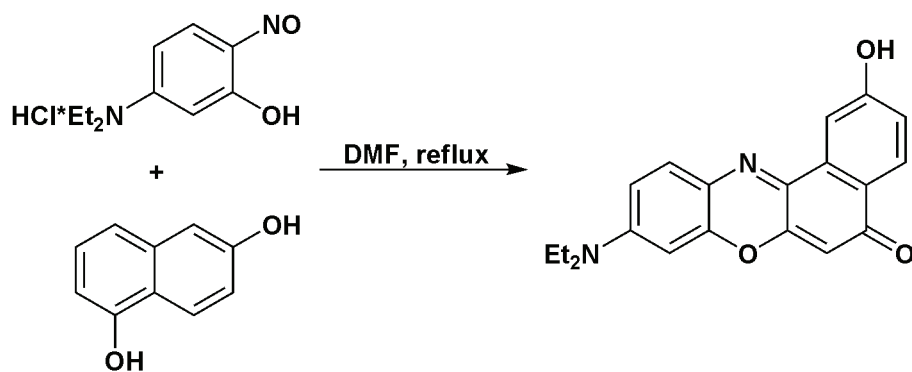
Für die Generierung komplexer Fluorophorstrukturen, deren enthaltene Fluorophorengruppen in Summe Mischfarben emittieren, dürfen diese Fluorophore nur minimal miteinander wechselwirken. Dies lässt sich am leichtesten durch die Vergrößerung des Abstands der Chromophore bewerkstelligen. Denkbar wären Edukte in der *Ugi*-Reaktion, die zwischen Fluorophor und funktioneller Gruppe einen Spacer haben. Dieser Spacer sollte aber mehrere Bedingungen erfüllen: Er sollte einerseits rigide sein, damit sich die Moleküle in Lösung nicht wieder annähern können, andererseits sollte er die Reaktivität und die Löslichkeit der Edukte nicht

beeinträchtigen. Ein möglicher Spacerkandidat wäre Aminopropinylbenzoesäure (Schema 40).¹⁶⁸



Schema 40: Synthese des Aminopropinylbenzoesäure-Spacers.

Diese Verbindung kann leicht hergestellt werden, indem *Boc*-geschütztes Propargylamin mit Iodbenzoesäuremethylester in einer *Sonogashira*-Reaktion¹⁶⁹ umgesetzt wird. Nach der basischen Verseifung des Methylesters, die die *Boc*-Schutzgruppe intakt hinterlässt, kann dann an der freien Säuregruppe ein Fluorophor angeknüpft werden. Hierzu eignet sich zum Beispiel ein Nilrot-Derivat, das mit einer Hydroxygruppe versehen ist (Schema 41).¹⁷⁰

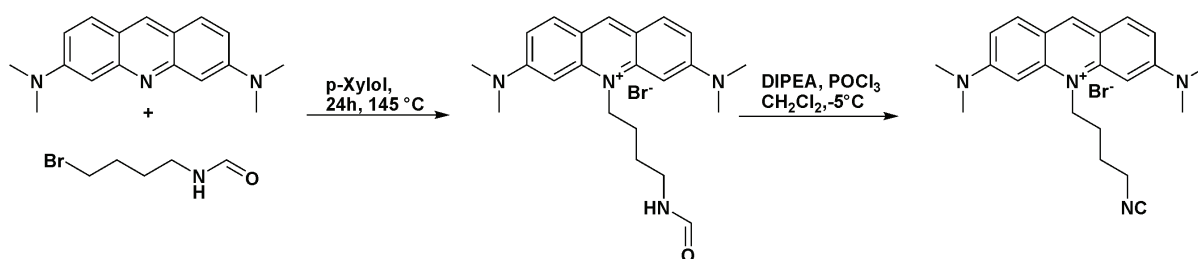


Schema 41: Nilrot-Derivat mit Hydroxygruppe.

Anschließend wird die *Boc*-Schutzgruppe sauer entfernt und das Amin kann in der *Ugi*-Reaktion zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass die Verknüpfung von Spacer und Nilrot chemisch zu instabil sein sollte, kann die Synthese so modifiziert werden, dass der Spacer und der Chromophor über eine Etherbrücke miteinander verknüpft sind. Hierzu kann als Edukt für den Spacer ein geschützter

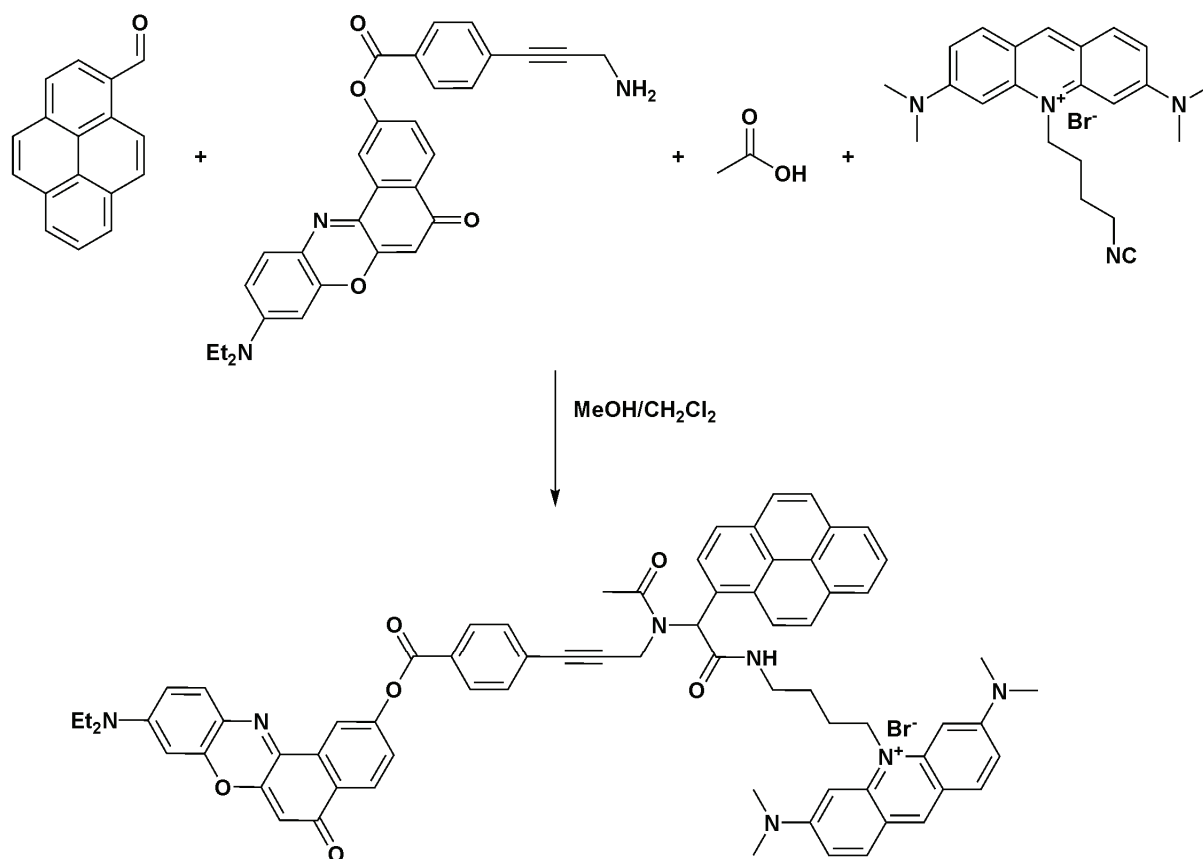
Propargylalkohol eingesetzt werden. Die Verknüpfung mit dem Chromophor kann dann über die Ethersynthese nach *Williamson* erreicht werden.

Ist das Problem des Energie- oder Elektronentransfers gelöst, gilt es ein weiteres Problem zu adressieren: ideale Kombinationen geeigneter Fluorophoren, mit dem Ziel, in Summe weißes Licht zu emittieren. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, sollten die Absorptions- und Emissionsstärken, also der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε und die relative Quantenausbeute Φ , der verschiedenfarbigen Fluorophore ungefähr gleich sein, da ansonsten die Emission eines Fluorophors im Spektrum überwiegt und die sich eventuell bildenden Mischfarben von dieser einen Emission überdeckt werden. Hierbei gilt es besonders, einen Ersatz für die relativ emissionsschwache Dansyl-Gruppe zu finden. Hierzu könnte sich Acridinorange eignen, ein leicht kommerziell erhältlicher Farbstoff, der mit einem Extinktionskoeffizienten von $27000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und einer Quantenausbeute von 0.2 vielversprechende spektroskopische Eigenschaften mitbringt. Das Molekül könnte, mit einem Spacer versehen, auch in der *Ugi*-Reaktion eingesetzt werden. *Alberto et al.* haben ein Acridinorange mit einer Isonitrilfunktion synthetisiert, das für den Einsatz in der *Ugi*-Reaktion in Frage käme (Schema 42).¹⁷¹



Schema 42: Synthese eines Acridinorange-Isonitrils.

Außerdem könnte Nilrot als Ersatz für den extrem starken Stilbazolium-Chromophor, der in dieser Arbeit verwendet wurde, dienen (Schema 43).



Schema 43: Ugi-Reaktion zur Synthese eines Trichromophors mit Pyren, Acridinorange und Nilrot.

Nilrot könnte in seinen Eigenschaften relativ gut mit den Absorptions- und Emissionseigenschaften von Pyren vereinbar sein. Pyren hat einen ε -Wert von 54000 und eine Quantenausbeute von 0.32, Nilrot hat zwar einen niedrigeren ε -Wert von 38000, dafür aber eine höhere Quantenausbeute von 0.70. Sollte hierbei Nilrot immernoch zu emissionsstark sein, könnte unter Umständen die Verwendung von zwei Pyreneinheiten mit den entsprechenden Spacern eine Verbesserung der Mischfarbe ergeben.

5 Experimenteller Teil

5.1 Angaben zu allgemeinen Versuchsbedingungen

Sämtliche *Ugi*-Reaktionen wurden in 25 ml *Schlenk*-Rohren durchgeführt. Alle anderen Reaktionen wurden, falls nicht anders angegeben, in Mehrhalskolben unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Reaktionen bei tiefer Temperatur wurden mit Kühlbädern (Eis/Kochsalz-Mischungen) gekühlt.

Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und destilliert.¹⁷² Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran und Dichlormethan wurden mit einer MB-SPS-800 Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma *M. Braun* Inertgas-Systeme GmbH, Garching, getrocknet.

Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatografie qualitativ verfolgt. Es wurden Aluminiumfertigfolien GF254 (Kieselgel 60) der Firma *Merck* KGaA, Darmstadt, und Plastikfertigfolien Polygram Alox N/UV₂₅₄ (0.2 mm Aluminiumoxid) der Firma *Macherey-Nagel*, Düren, verwendet. Zur Detektion wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und 366 nm bestrahlt. Für die säulenchromatografische Aufreinigung kamen Kieselgel 60 (Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma *Macherey-Nagel*, Düren, und Aluminiumoxid 90 neutral (0.05-0.20 mm) der Firma *Carl Roth*, Karlsruhe, zum Einsatz. Die säulenchromatografischen Trennungen wurden mit der Flash-Technik durchgeführt, wobei ein Überdruck von 2 bar (Druckluft) verwendet wurde.

Alle weiteren, nicht selbst hergestellten, Chemikalien wurden von den Firmen *Acros Organics*, *Sigma-Aldrich*, *Fluka*, *Merck*, *TCI Europe* und *ABCR* erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf den Geräten *Avance DRX* 500, *Avance III-300* und *Avance III-600* der Firma *Bruker* gemessen. Als interner Standard dienten sowohl bei den ¹H-NMR- als auch bei den ¹³C-NMR-Spektren die jeweiligen Lösungsmittelsignale der deuterierten Lösungsmittel: bei ¹H-NMR-Spektren Aceton-d₆ (δ 2.05), CDCl₃ (δ 7.26), DMSO d₆ (δ 2.50), Methanol-d₄ (δ 3.31) und bei ¹³C-Spektren Aceton-d₆ (δ 29.92), CDCl₃ (δ 77.23), DMSO-d₆ (δ 39.52), Methanol-d₄ (δ 3.31).¹⁷³ Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett eines Dubletts), t (Triplett), td (Triplett eines Dubletts), quart. (Quartett), quint. (Quintett) oder m (Multiplett) abgekürzt. Die Zuordnung der quartären C-Atome, CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen erfolgte mittels DEPT-135-Spektren.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der Massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf ausgeführt. Verwendet wurden dabei die Geräte *Bruker* Ultraflex TOF für MALDI-Messungen, *Finnigan* MAT 8200 und *Finnigan* TSQ 7000 für EI-Messungen und ein *Bruker* Maxis 4G für HRMS-Messungen.

Die IR-Spektren wurden mit einem *Bruker* Vector 22 FT-IR aufgenommen. In der Auswertung wurden die Intensitäten der IR-Banden mit w (schwach), m (mittel) und s (stark) abgekürzt.

Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem Spektrophotometer *Lambda* 19 der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Die Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften erfolgte mit Hilfe eines *Perkin Elmer* LS55. Dazu wurden die Substanzen in Dichlormethan auf ca. 10^{-6} M verdünnt. Als Standard zur Bestimmung der Quantenausbeute dienten 9,10-Diphenylanthracen ($\Phi = 0.9$),¹⁷⁴ Chininsulfat ($\Phi = 0.54$),¹⁷⁵ Naphthalen ($\Phi = 0.23$)¹⁷⁶ und Pyren ($\Phi = 0.32$).¹⁷⁷ Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL Winlab der Firma *Perkin Elmer*.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Düsseldorf mit einem *Perkin Elmer* CHN-Analyzer 2400 durchgeführt. Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein *Reichert Thermovar* eingesetzt.

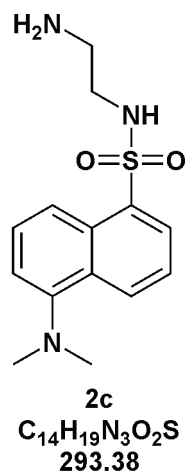
Die MM2-Berechnungen wurden mittels Cambridgesoft ChemUltra3D 10.0 durchgeführt (Werte: Tabelle 6).

Tabelle 6: berechnete Werte für sterische Energien der Multichromophore (MM2-Niveau).

Verbindung	Sterische Energie [kcal/mol]
5g mit Excimerbildung	1.73
5g ohne Excimerbildung	5.88
5m mit Excimerbildung	-24.42
5m ohne Excimerbildung	-15.50
5m „starkes“ Excimer	-22.74
5x mit Excimerbildung	-34.69
5x ohne Excimerbildung	-29.15

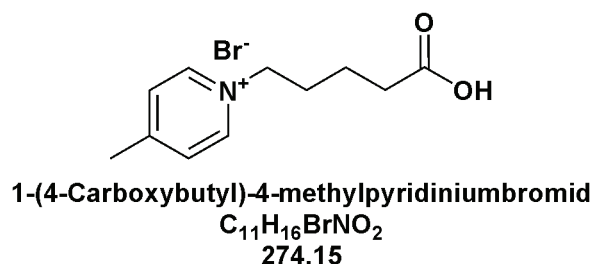
5.2 Eduktsynthesen

5.2.1 Synthese von *N*-(2-Aminoethyl)-5-(dimethylamino)naphthalen-1-sulfonamid (2c)¹⁷⁸



Zu einer Lösung von 9.02 g (150 mmol) 1,2-Ethylendiamin in 50 ml Dichlormethan wird bei 0°C langsam eine Lösung von 1.35 g (5.00 mmol) Dansylchlorid in 20 ml Dichlormethan zugetropft. Nach Ende der Zugabe lässt man bis zum Erreichen von Raumtemperatur rühren, säuert mit 1N HCl an und extrahiert dreimal mit 20 ml Dichlormethan. Die wässrige Phase wird anschließend mit 5N NaOH auf pH 9 gebracht und noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden dann vereint, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

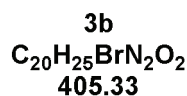
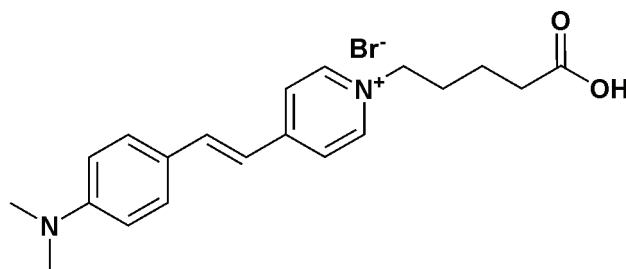
Gelber Feststoff (Smp.: 149 °C, 1.13 g, 4.43 mmol, 87 % Ausbeute) - **¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):** δ 2.69 (m, 2 H), 2.86 (s, 6 H), 2.89 (m, 3 H), 7.15 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.51 (m, 2 H), 8.22 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H), 8.29 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 8.51 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H) - **¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 40.8 (CH₂), 45.3 (CH₃), 45.4 (CH₂), 115.2 (CH), 118.7 (CH), 123.2 (CH), 128.4 (CH), 129.6 (CH), 129.9 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 134.7 (C_{quart}), 152.0 (C_{quart}) - **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 293 ([M]⁺, 61), 250 ([M-(C₂H₅N)]⁺, 6), 235 ([M-(C₂H₇N₂)]⁺, 100), 170 ([C₁₂H₁₂N]⁺, 60).

5.2.2 Synthese von 1-(4-Carboxybutyl)-4-methylpyridiniumbromid (6a)¹⁷⁹

Jeweils 50.0 mmol 4-Picolin (4.66 g) und Bromvaleriansäure (9.05 g) werden in 50 ml Aceton gelöst und 4h lang unter Rühren mit Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird ein Großteil des Acetons abdestilliert und der Rückstand nach dem Erkalten mit 30 ml Diethylether aufgeschlämmt. Das Gemisch wird abgesaugt und dann aus Ethanol/Diethylether umkristallisiert.

Farbloser Feststoff (Smp.: 112 °C, 8.30 g, 30.3 mmol, 61 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 1.69 (m, 2 H), 2.08 (m, 2 H), 2.42 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.74 (m, 4 H), 4.66 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.99 (d, $^3J = 5.8$ Hz, 2 H), 8.90 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 2 H) - **¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 22.5 (CH₂), 22.9 (CH₃), 32.1 (CH₂), 34.4 (CH₂), 62.2 (CH₂), 130.4 (CH), 145.4 (CH), 161.8 (C_{quart}), 177.0 (C_{quart}) - **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 193 ([M-Br]⁺, 25), 106 ([C₇H₉N])⁺, 25), 93 ([C₆H₇N]⁺, 100).

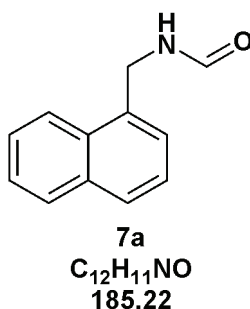
5.2.3 Synthese von (E)-1-(4-Carboxybutyl)-4-(4-(dimethylamino)styryl)-pyridiniumbromid (**3b**)¹⁵⁷



Jeweils 30.0 mmol 1-(4-Carboxybutyl)-4-methylpyridiniumbromid (8.20 g) und *N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd (4.48 g) werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 6.39 g Piperidin (75.0 mmol) versetzt. Das Gemisch wird unter Rühren bei ca. 90 °C Ölbadtemperatur 6h lang gelinde zum Rückfluss gekocht. Das Methanol wird dann abdestilliert, der Ansatz mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt und dann unter Eiskühlung so lange 48-prozentige HBr aq. zugetropft, bis sich ein roter Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und die Mutterlösung erneut ausgefällt. Falls zu stark angesäuert wird, verschwindet der Niederschlag wieder. Dann gibt man solange konzentrierte wässrige Kaliumcarbonat-Lösung dazu, bis sich dieser wieder zurückbildet. Die gebildeten Feststoffe werden abgesaugt und aus Ethanol/Diethylether umkristallisiert.

Roter Feststoff (Smp.: 245 °C, 7.24 g, 17.9 mmol, 60 % Ausbeute) - **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 1.47 (quint, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.88 (m, 2 H), 2.22 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H), 3.00 (s, 6 H), 4.45 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 6.76 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H), 7.18 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 1 H), 7.59 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 2 H), 7.94 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 1 H), 8.08 (d, $^3J = 6.6$, 2 H), 8.82 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H) - **¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆):** δ 21.2 (CH₂), 30.1 (CH₂), 33.7 (CH₂), 39.5 (CH₃), 58.7 (CH₂), 111.9 (CH), 117.1 (C_{quart}), (CH), 122.4 (CH), 130.2 (CH), 142.1 (CH), 142.2 (CH), 143.4 (CH), 151.8 (C_{quart}), 153.7 (C_{quart}), 174.5 (C_{quart}) - **MALDI MS (70 eV, m/z (%)):** 325.2 ([M-Br]⁺, 100).

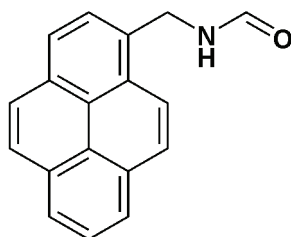
5.2.4 Synthese von *N*-(Naphthalen-1-ylmethyl)formamid (7a)



0.94 g Naphthylmethylamin (6.00 mmol) werden in 8 ml Ameisensäure gelöst und 12 h lang zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die restliche Ameisensäure durch Zugabe von gesättigter Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und dann mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das entstandene Rohprodukt auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch (Hexan/Essigester 2:1) über Kieselgel gereinigt.

farbloser Feststoff (315 mg, 1.70 mmol, 30 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 4.85 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2 H), 5.96 (s, 1 H), 7.48 (m, 4 H), 7.82 (m, 2 H), 7.95 (m, 1 H), 8.15 (s, 1 H) - **¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 40.3 (CH₂), 123.4 (CH), 125.4 (CH), 126.1 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 131.2 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 160.8 (C_{quart}) - **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 185 ([M]⁺, 48), 168 ([M-(OH)]⁺, 64), 156 ([M-(CHO)]⁺, 100).

5.2.5 Synthese von *N*-(Pyren-1-ylmethyl)formamid (7b)



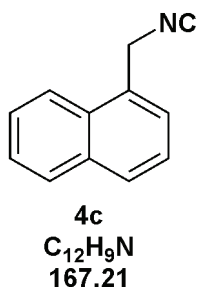
7b
C₁₈H₁₃NO
259.30

54.0 mg Ameisensäure (1.17 mmol) werden in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst, langsam unter Schutzgas zu 0.19 g 1,1'-Carbonyldimidazol (1.17 mmol) getropft und 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen werden 533 mg (2.0 mmol) Pyrenmethylamin-Hydrochlorid mit 2.24 g Kaliumhydroxid (8.00 mmol) ebenfalls 30 min. lang gerührt, anschließend mit viel Wasser versetzt, mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt, in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst und langsam zum zuvor bereiteten Ansatz getropft. Nach achtstündigem Rühren unter DC-Kontrolle wird mit Dichlormethan erweitert, mit 1M HCl und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt.

Bräunlicher Feststoff (230 mg, 0.90 mmol, 76 % Ausbeute) **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 5.19 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2 H), 5.84 (s, 1 H), 8.10 (m, 9 H) - **¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 39.7 (CH₂), 121.6 (CH), 122.2 (CH), 123.4 (CH), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 124.4 (CH), 124.5 (CH), 125.2 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (C_{quart}), 126.7 (C_{quart}), 127.4 (C_{quart}), 128.3 (C_{quart}), 129.7 (C_{quart}), 130.4 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 159.7 (C_{quart}) - **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 259 ([M]⁺, 96), 242 ([M-(OH)]⁺, 52), 215 ([M-(CH₂NO)]⁺, 100).

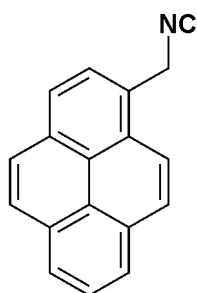
5.2.6 Synthese von Isonitrilen (4c-d)

1-(Isocyanomethyl)naphthalen (4c)



Zu einer Lösung von 370 mg Naphthalenmethyloformamid (2.00 mmol) und 1.03 g *N,N*-Diisopropylethylamin (8.00 mmol) in 10 ml trockenem Dichlormethan werden im Eis/Kochsalzbad bei -5°C 399 mg Phosphoroxychlorid (2.60 mmol), gelöst in 5 ml Dichlormethan, langsam zugetropft. Das Gemisch wird dann unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, anschließend mit je 2 ml Methanol und Triethylamin versetzt und eine halbe Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung erneut am Rotationsverdampfer eingeeengt, das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst, auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch (Hexan/Essigester 2:1) gereinigt.

Gelbes Öl (0.30 g, 1.8 mmol, 90 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 4.96 (s, 2 H), 7.54 (m, 4 H), 7.86 (m, 3 H) - **¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 44.0 (CH₂), 122.2 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 127.8 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (C_{quart}), 130.1 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 158.6 (C_{quart}) - **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 167 ([M]⁺, 84), 141 ([M-(NC)]⁺, 16).

1-(Isocyanomethyl)pyren (4d)

4d
C₁₈H₁₁N
241.29

Zu einer Lösung von 441 mg Naphthalenmethylformamid (1.70 mmol) und 879 mg *N,N*-Diisopropylethylamin (6.80 mmol) in 10 ml trockenem Dichlormethan werden im Eis/Kochsalzbad bei -5°C 339 mg Phosphoroxychlorid (2.21 mmol), gelöst in 5 ml Dichlormethan, langsam zugetropft. Das Gemisch wird dann unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, anschließend mit je 2 ml Methanol und Triethylamin versetzt und eine halbe Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Reaktionslösung erneut am Rotationsverdampfer eingeeengt, das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst, auf Celite adsorbiert und säulenchromatographisch (Hexan/Essigester 2:1) gereinigt.

Gelblicher Feststoff (0.228 g, 0.94 mmol, 56 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 5.00 (s, 2 H), 7.71 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 1 H), 7.89 (m, 6 H), 8.08 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H) - **¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 44.0 (CH₂), 121.1 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 124.7 (CH), 125.1 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 126.2 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (C_{quart}), 127.8 (C_{quart}), 128.5 (C_{quart}), 130.3 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 158.4 (C_{quart}) - **MALDI MS (70 eV, m/z (%)):** 241 ([M]⁺, 10), 215 ([M-(NC)]⁺, 100).

5.3 Multichromophore auf Basis der *Ugi*-Reaktion

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Bis-amide 5

In einem 25 ml *Schlenk*-Rohr wurden in 3 bis 5 ml Methanol oder in 5 ml eines 1:1-Gemisches von Methanol und Dichlormethan jeweils 1 Äq. Aldehyd **1** und Amin **2** (jeweils 1.00 mmol) gelöst und 1h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1 Äq. Säure **3** und 1 Äq. Isonitril **4** zugegeben. Das Gemisch wurde zwischen einen und sieben Tage lang bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Wird Pyrenmethylamin-Hydrochlorid **2f** eingesetzt, wird dieses zuerst in 3 bis 5 ml Methanol oder in 5 ml eines 1:1-Gemisches von Methanol und Dichlormethan gelöst, mit 55.0 mg Kaliumhydroxid (0.98 mmol) versetzt, 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt und dann mit dem entsprechenden Aldehyd versetzt, alle weiteren Reaktionsschritte werden wie üblich durchgeführt.

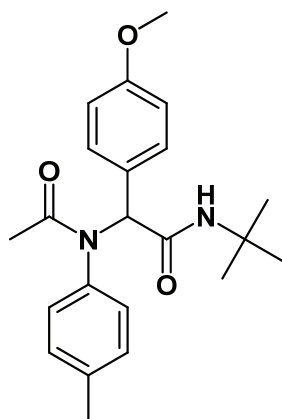
Tabelle 5: Ansatzgrößen und Ausbeuten der durchgeführten Bisamid-Synthesen.

Eintrag	Aldehyd	Amin	Säure	Isonitril	Produkt
5a	1a	2a	3a	4a	5a
	136 mg (1.00 mmol)	107 mg (1.00 mmol)	60.1 mg (1.00 mmol)	83.2 g (1.00 mmol)	177 mg 48 %
5b	1b	2b	3a	4a	5b
	206 mg (1.00 mmol)	107 mg (1.00 mmol)	60.1 g (1.00 mmol)	83.2 mg (1.00 mmol)	329 mg 75 %
5c	1b	2b	3b	4a	5c
	206 mg (1.00 mmol)	107 mg (1.00 mmol)	405 mg (1.00 mmol)	83.2 mg (1.00 mmol)	256 mg 33 %
5d	1b	2c	3b	4a	5d
	206 mg (1.00 mmol)	293 mg (1.00 mmol)	405 mg (1.00 mmol)	83.2 mg (1.00 mmol)	190 mg 2 %
5e	1c	2d	3c	4a	5e
	112 mg (1.00 mmol)	73.1 mg (1.00 mmol)	186 mg (1.00 mmol)	83.2 mg (1.00 mmol)	381 mg 87 %
5f	1d	2d	3c	4a	5f
	156 mg (1.00 mmol)	73.1 mg (1.00 mmol)	186 mg (1.00 mmol)	83.2 g (1.00 mmol)	360 mg 75 %

5g	1c	2e	3d	4a	5g
	112 mg	157 mg	186 mg	83.2 mg	444 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	85 %
5h	1c	2e	3c	4a	5h
	112 mg	157 mg	186 mg	83.2 mg	395 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	76 %
5i	1d	2e	3a	4a	5i
	156 mg	157 mg	60.1 mg	83.2 mg	228 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	52 %
5j	1e	2e	3a	4a	5j
	156 mg	157 mg	60.1 mg	83.2 mg	200 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	46 %
5k	1e	2d	3d	4a	5k
	156 mg	73.1 mg	186 mg	83.2 mg	319 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	66 %
5l	1e	2d	3c	4a	5l
	156 mg	73.1 mg	186 mg	83.2 mg	392 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	82 %
5m	1d	2e	3c	4a	5m
	156 mg	157 mg	186 mg	83.2 mg	407 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	72 %
5n	1d	2e	3d	4a	5n
	156 mg	157 mg	186 mg	83.2 mg	372 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	66 %
5o	1e	2e	3d	4c	5o
	156 mg	157 mg	186 mg	167 mg	412 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	73 %
5p	1d	2e	3c	4b	5p
	156 mg	157 mg	186 mg	153 mg	367 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	58 %
5q	1d	2e	3c	4c	5q
	156 mg	157 mg	186 mg	167 mg	427 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	66 %

5r	1d	2e	3d	4c	5r
	156 mg	157 mg	186 mg	167 mg	422 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	65 %
5s	1e	2e	3d	4c	5s
	156 mg	157 mg	186 mg	167 mg	375 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	58 %
5t	1f	2d	3a	4a	5t
	230 mg	73.1 mg	60.1 mg	83.2 mg	186 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	50 %
5u	1f	2d	3b	4a	5u
	230 mg	73.1 mg	405 mg	83.2 mg	335 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	43 %
5v	1c	2f	3e	4a	5v
	112 mg	268 mg	260 mg	83.2 mg	327 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	49 %
5w	1f	2d	3e	4a	5w
	230 mg	73.1 mg	260 mg	83.2 mg	101 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	16 %
5x	1f	2f	3a	4a	5x
	230 mg	268 mg	60.1 mg	83.2 mg	91.0 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	16 %
5y	1f	2f	3e	4a	5y
	230 mg	268 mg	260 mg	83.2 mg	78.7 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	10 %
5z	1f	2f	3e	4d	5z
	207 mg	241 mg	234 mg	216 mg	28.0 mg
	(0.90 mmol)	(0.90 mmol)	(0.90 mmol)	(0.90 mmol)	3 %
5aa	1f	2e	3a	4a	5aa
	230 mg	157 mg	60.1 mg	83.2 mg	221 mg
	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	(1.00 mmol)	43 %

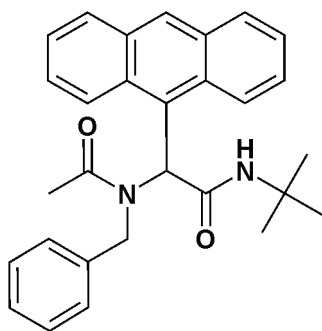
5.3.1 *N*-tert-Butyl-2-(4-methoxyphenyl)-2-(*N*-*p*-tolylacetamido)acetamid (5a)



5a
 $C_{22}H_{28}N_2O_3$
 368.47

Farbloser Feststoff (Smp.: 224 °C, 177 mg, 0.48 mmol, 48 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):** δ 1.30 (s, 9 H), 1.82 (s, 3 H), 2.25 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 5.57 (s, 1 H), 5.88 (s, 1 H), 6.67 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 6.96 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4 H), 7.00 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H). - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 21.4 (CH_3), 23.6 (CH_3), 29.2 (CH_3), 52.8 (C_{quart}), 55.5 (CH_3), 65.1 (CH), 114.0 (CH), 127.2 (CH), 129.3 (CH), 130.6 (C_{quart}), 132.2 (CH), 138.7 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 160.4 (C_{quart}), 169.5 (C_{quart}), 172.1 (C_{quart}). - **EI MS (70 eV, m/z (%)):** 295 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 2), 268 ($[\text{M} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO})]^+$, 33), 226 ($[\text{M} - (\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2)]^+$, 60), 121 ($[\text{C}_8\text{H}_8\text{O}]^+$, 100), 91 ($[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 57 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 13). - **EA für $C_{22}H_{28}N_2O_3$ (368.5):** ber.: C 71.71, H 7.66, N 7.60, gef.: C 71.59, H 7.74, N 7.51 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3312 (w), 3059 (w), 2961 (w), 2922 (w), 2901 (w), 1680 (m), 1630 (m), 1609 (w), 1584 (w), 1549 (m), 1512 (s), 1456 (w), 1440 (w), 1389 (m), 1360 (w), 1346 (w), 1329 (w), 1304 (w), 1250 (s), 1229 (m), 1177 (m), 1146 (w), 1107 (w), 1080 (w), 1032 (m), 980 (w), 955 (w), 930 (w), 891 (w), 835 (w), 802 (m), 777 (w), 739 (w), 721 (w), 700 (w), 687 (w).

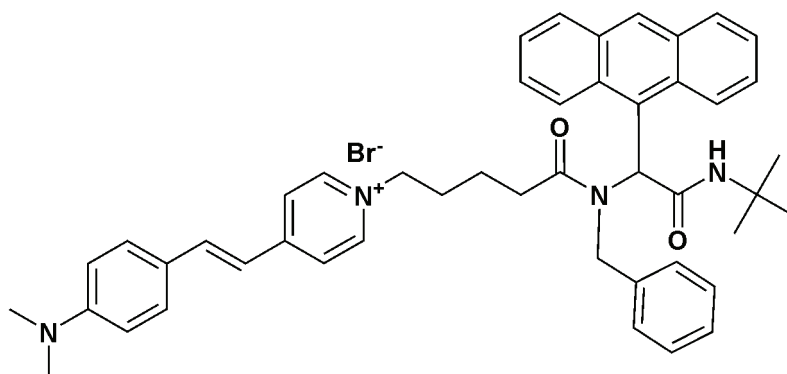
5.3.2 2-(Anthracen-9-yl)-2-(*N*-benzylacetamido)-*N*-*tert*-butylacetamid (5b)



5b
 $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$
 438.56

Gelblicher Feststoff (bei ca. 240 °C Zersetzung, 329 mg, 0.75 mmol, 75 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):** δ 1.24 (s, 9 H), 2.18 (s, 3 H), 4.63 (d, $^3J =$ Hz, 2 H), 4.77 (d, $^3J =$ Hz, 2 H), 5.05 (s, 1 H), 6.25 (d, $^3J =$ Hz, 1 H), 6.57 (t, $^3J =$ Hz, 2 H), 6.68 (t, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H), 7.43 (t, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.54 (t, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.65 (s, 1 H), 7.89 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 8.31 (s, 1 H), 8.38 (d, $^3J =$ Hz, 2 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 23.0 (CH_3), 29.0 (CH_3), 50.9 (CH_2), 52.3 (C_{quart}), 57.4 (CH), 125.0 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 126.1 (C_{quart}), 126.5 (C_{quart}), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 129.9 (CH), 130.8 (CH), 131.8 (CH), 137.6 (C_{quart}), 171.2 (C_{quart}), 173.0 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 439.1 ($[\text{M}]^+$, 45), 366.0 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 40), 339.0 ($[\text{M} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO})]^+$, 10), 290.1 ($[\text{M} - (\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO})]^+$, 100) – **EA für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (438.6):** ber.: C 79.42, H 6.89, N 6.39, gef.: C 79.24, H 6.95, N 6.38 – **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3449 (m), 2969 (m), 1686 (s), 1639 (s), 1544 (m), 1459 (m), 1406 (m), 1364 (m), 1262 (m), 1208 (m), 973 (w), 896 (w), 851 (w), 740 (m), 726 (m), 695 (w), 525 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 259 nm (84000), 352 nm (5800), 375 nm (5900), 395 nm (5100) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 424 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.28$, Standard Diphenylanthracen $\Phi_{\text{f}} = 0.9$.

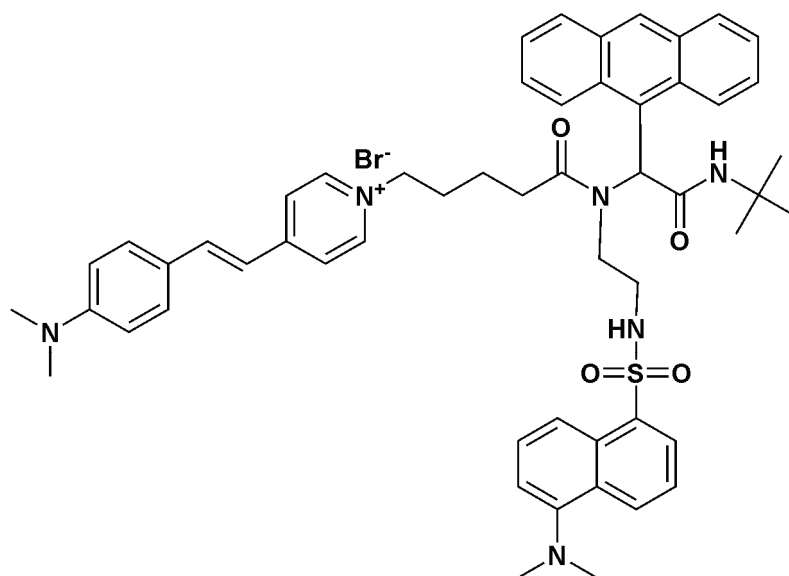
5.3.3 1-(5-((1-(Anthracen-9-yl)-2-(*tert*-butylamino)-2-oxoethyl)(benzyl)amino)-5-oxopentyl)-4-(4-(dimethylamino)styryl)pyridiniumbromid (5c)



5c
C₄₇H₅₁BrN₄O₂
782.32

Roter Feststoff (Smp.: 130 °C, 256 mg, 0.33 mmol, 33 % Ausbeute) - **¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):** δ 1.16 (s, 9 H), 2.0 (m, 8 H), 2.98 (s, 6 H), 4.62 (m, 4 H), 5.13 (s, 1 H), 6.23 (s, 2 H), 6.58 (d, ³J = 29.7 Hz, 4 H), 6.82 (s, 1 H), 7.48 (m, 8 H), 7.81 (m, 4 H), 8.25 (m, 3 H), 8.98 (s, 1 H) - **¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):** δ 21.7 (CH₂), 28.9 (CH₃), 31.0 (CH₂), 33.3 (CH₂), 40.6 (CH₃), 50.1 (CH₂), 52.2 (C_{quart}), 57.9 (CH), 59.9 (CH₂), 112.5 (CH), 117.1 (CH), 122.9 (CH), 123.2 (CH), 124.7 (CH), 124.7 (CH), 125.4 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 126.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (C_{quart}), 129.9 (CH), 130.9 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 137.4 (C_{quart}), 143.1 (C_{quart}), 144.1 (CH), 152.5 (C_{quart}), 154.4 (C_{quart}), 171.2 (C_{quart}), 174.6 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 703.3 ([M - Br]⁺, 100) - **EA für C₄₇H₅₁BrN₄O₂ (782.3):** ber.: C 72.02, H 6.56, N 7.15, gef.: C 72.23, H 6.79, N 6.93 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3421 (m), 2961 (w), 1639 (m), 1583 (s), 1527 (m), 1449 (m), 1365 (m), 1326 (w), 1161 (s), 943 (w), 888 (w), 831 (w), 731 (w) - **UV/VIS (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) 509 nm (55000) - **Emission (CH₂Cl₂):** $\lambda_{max,em}$ 600 nm - $\Phi_{rel} < 0.01$ bezogen auf den Anthracenteil, Standard Diphenylanthracen $\Phi_f = 0.9$; $\Phi_{rel} < 0.01$ bezogen auf den Stilbazoliumteil, Standard Chininsulfat $\Phi_f = 0.54$.

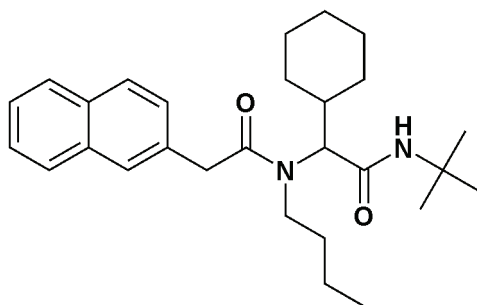
5.3.4 1-(5-((1-(Anthracen-9-yl)-2-(*tert*-butylamino)-2-oxoethyl)(2-(5-(dimethylamino)naphthalen-1-sulfonamido)ethyl)amino)-5-oxopentyl)-4-(4-(dimethylamino)styryl)pyridiniumbromid (5d)



5d
 $\text{C}_{54}\text{H}_{61}\text{BrN}_6\text{O}_4\text{S}$
 970.07

Roter Feststoff (Smp.: 146 °C, 190 mg, 0.02 mmol, 2 % Ausbeute) - **MALDI-MS (m/z (%))**: 889.4 ($[\text{M} - \text{Br}]^+$, 100) - **HRMS**: ber. 889.4470, gef. 889.4459 - **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ 3748 cm^{-1} (w), 3566 (w), 3393 (w), 3354 (w), 3032 (w), 2930 (w), 2860 (w), 2814 (w), 2357 (w), 2322 (w), 1732 (w), 1578 (s), 1523 (s), 1508 (m), 1472 (m), 1435 (m), 1418 (w), 1362 (m), 1321 (m), 1261 (w), 1225 (w), 1207 (w), 1159 (s), 1063 (m), 1045 (w), 999 (w), 978 (w), 943 (w), 883 (w), 835 (w), 816 (w), 793 (m), 739 (m), 683 (w) - **UV/VIS (CH₂Cl₂)**: λ_{max} (ϵ) 259 nm (74000), 372 nm (7200), 394 nm (7900), 500 nm (66500) - **Emission (CH₂Cl₂)**: $\lambda_{\text{max,em}}$ 600 nm.

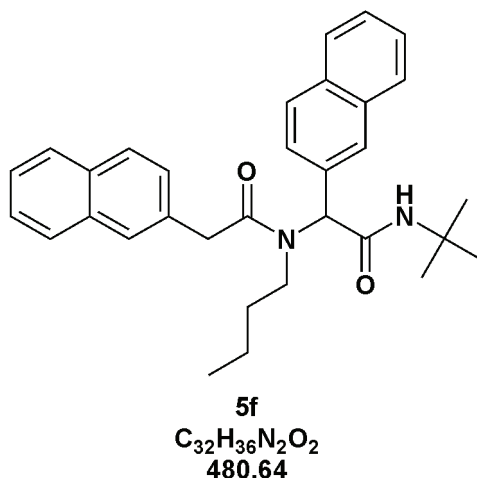
5.3.5 *N*-tert-butyl-2-(*N*-butyl-2-(naphthalen-2-yl)acetamido)-2-cyclohexylacetamid (5e)



5e
 $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$
 436.63

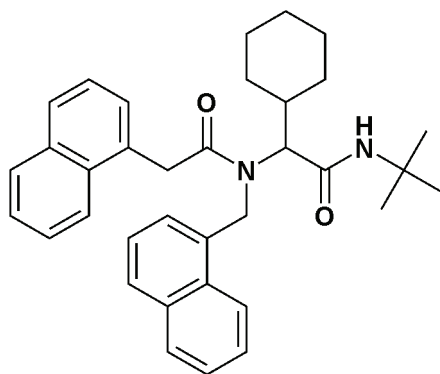
Farbloser Feststoff (Smp.: 133 °C, 381 mg, 0.87 mmol, 87 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):** δ 0.86 (m, 6 H), 1.25 (m, 15 H), 1.65 (m, 8 H), 3.28 (m, 2 H), 4.07 (d, $^3J = 15.9$ Hz, 1 H), 4.20 (d, $^3J = 15.9$ Hz, 1 H), 7.40 (m, 4 H), 7.83 (m, 3 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 13.8 (CH_3), 20.5 (CH_2), 25.8 (CH_2), 25.9 (CH_2), 26.6 (CH), 28.2 (CH), 28.7 (CH_3), 30.4 (CH_2), 35.7 (CH_2), 51.1 (C_{quart}), 66.4 (CH), 123.6 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 126.4 (CH), 127.1 (CH), 128.0 (CH), 129.1 (CH), 131.8 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 134.1 (C_{quart}), 170.3 (C_{quart}), 172.8 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 437.2 ($[(\text{M} + \text{H})]^+$, 65), 364.0 ($[(\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}))]^+$, 100), 336.0 ($[(\text{M} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}))]^+$, 13) - **EA für $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ (436.36):** ber.: C 77.02, H 9.23, N 6.42, gef.: C 77.00, H 9.04, N 6.37 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 2922 (m), 1672 (m), 1624 (s), 1547 (m), 1447 (m), 1425 (m), 1362 (m), 1240 (m), 1215 (m), 789 (s), 777 (s) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 283 nm (5900) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 346 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.05$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

5.3.6 *N*-tert-butyl-2-(*N*-butyl-2-(naphthalen-2-yl)acetamido)-2-(naphthalen-2-yl)acetamid (5f)



Farbloser Feststoff (Smp.: 130 °C, 360 mg, 0.75 mmol, 75 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):** δ 0.51 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H), 0.7-1.0 (m, 4 H), 1.17 (s, 9 H), 3.32 (m, 2 H), 3.83 (dd, $^2J = 15.1$ Hz, 2 H), 5.97 (s, 1 H), 6.20 (s, 1 H), 7.24 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.33 (m, 4 H), 7.62 (m, 7 H), 7.78 (s, 1 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 13.9 (CH_3), 20.5 (CH_2), 29.0 (CH_3), 32.5 (CH_2), 41.5 (CH_2), 47.6 (CH_2), 51.9 (C_{quart}), 63.5 (CH), 126.1 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 127.7 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 132.8 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 169.8 (C_{quart}), 172.4 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 481.2 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 19), 408.0 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (480.6):** ber.: C 79.96, H 7.55, N 5.83, gef.: C 79.71, H 7.31, N 5.68 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3422 (m), 3051 (w), 2963 (m), 2872 (m), 1665 (s), 1637 (s), 1511 (s), 1437 (m), 1412 (m), 1366 (m), 1303 (m), 1283 (m), 1226 (w), 1189 (w), 1161 (w), 1112 (m), 1015 (w), 951 (w), 901 (w), 864 (m), 840 (w), 824 (m), 818 (m), 792 (m), 768 (w), 740 (s), 689 (w), 654 (w), 572 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 270 nm (6600), 277 nm (6700) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 346 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.20$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

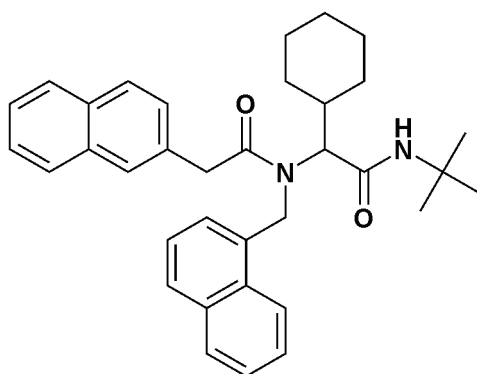
5.3.7 *N-tert-Butyl-2-cyclohexyl-2-(2-(naphthalen-1-yl)-N-(naphthalen-1-ylmethyl)acetamido)acetamid (5g)*



5g
 $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$
520.70

Farbloser Feststoff (Smp.: 176 °C, 444 mg, 0.85 mmol, 85 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):** δ 0.95 (m, 14 H), 1.56 (m, 5 H), 2.06 (m, 1 H), 3.84 (dd, $^2J = 16.0$ Hz, 2 H), 4.55 (s, 1 H), 5.11 (q, $^2J = 18.1$ Hz, 2 H), 6.36 (s, 1 H), 7.19 (m, 8 H), 7.59 (m, 6 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 25.7 (CH_2), 25.8 (CH_2), 26.3 (CH_2), 28.7 (CH_3), 30.0 (CH_2), 36.8 (CH), 38.7 (CH_2), 51.3 (C_{quart}), 122.3 (CH), 122.8 (CH), 123.7 (CH), 124.4 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 130.4 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 168.9 (C_{quart}), 173.8 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 521.2 ($[\text{M}]^+$, 82), 448.1 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ (520.7):** ber.: C 80.73, H 7.74, N 5.38, gef.: C 80.77, H 7.56, N 5.36 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3352 (w), 3321 (w), 1674 (w), 1638 (s), 1599 (w), 1543 (m), 1510 (w), 1476 (w), 1449 (m), 1410 (w), 1379 (w), 1362 (w), 1319 (w), 1302 (w), 1263 (w), 1240 (w), 1215 (s), 1188 (m), 1175 (m), 1161 (w), 1018 (w), 970 (w), 808 (m), 775 (s), 760 (m), 741 (m), 640 (w), 617 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 274 nm (8500), 283 nm (10200), 293 nm (7350) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 425 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.10$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

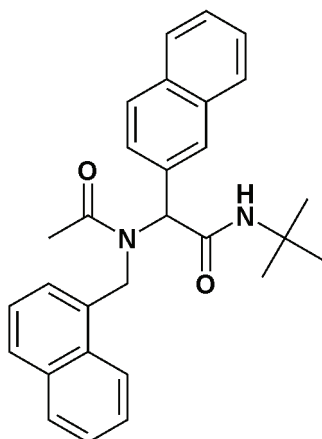
5.3.8 *N*-tert-Butyl-2-cyclohexyl-2-(*N*-(naphthalen-1-ylmethyl)-2-(naphthalen-2-yl)acetamido)acetamid (5h)



5h
 $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$
 520.70

Farbloser Feststoff (Smp.: 168 °C, 395 mg, 0.76 mmol, 76 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):** δ 1.10 (m, 20 H), 3.58 (m, 2 H), 4.64 (s, 1 H), 5.05 (q, $^3J = 18.0$ Hz, 2 H), 6.31 (s, 1 H), 7.28 (m, 7 H), 7.66 (m, 7 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 25.8 (CH_2), 26.4 (CH_2), 27.6 (CH), 28.7 (CH_3), 29.2 (CH_2), 30.0 (CH_2), 37.0 (CH), 41.8 (CH_2), 51.4 (C_{quart}), 122.3 (CH), 122.8 (CH), 125.3 (CH), 125.8 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.75 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 129.0 (CH), 130.4 (C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 168.7 (C_{quart}), 173.7 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 521.2 ($[\text{M}]^+$, 92), 448.0 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ (520.7):** ber.: C 80.73, H 7.74, N 5.38, gef.: C 80.62, H 7.98, N 5.22 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3304 (w) 2965 (w), 2924 (w), 2868 (w), 1678 (m), 1618 (s), 1599 (m), 1550 (m), 1506 (w), 1454 (m), 1419 (w), 1386 (w), 1360 (m), 1325 (w), 1282 (w), 1271 (w), 1256 (w), 1225 (m), 1209 (w), 1184 (w), 1169 (m), 858 (w), 821 (m), 795 (s), 765 (s), 731 (m), 689 (m), 667 (w), 617 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 282 nm (14000), - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 346 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.33$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

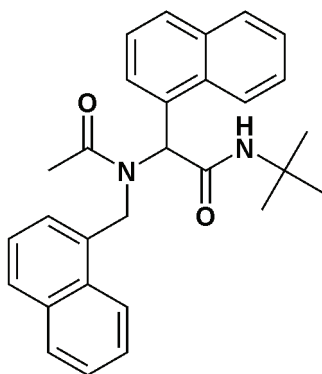
5.3.9 *N*-tert-Butyl-2-(*N*-(naphthalen-1-ylmethyl)acetamido)-2-(naphthalen-2-yl)acetamid (5i)



5i
C₂₉H₃₀N₂O₂
438.56

Farbloser Feststoff (Smp.: 164 °C, 228 mg, 0.52 mmol, 52 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 1.28 (s, 9 H), 2.04 (s, 3 H), 5.10 (m, 2 H), 5.51 (s, 1 H), 6.07 (s, 1 H), 7.55 (m, 14 H) - **¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):** δ 22.4 (CH₃), 28.9 (CH₃), 48.4 (CH₂), 52.0 (C_{quart}), 63.4 (CH), 122.2 (CH), 123.4 (CH), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 129.0 (CH), 129.4 (CH), 132.5 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 169.1 (C_{quart}), 173.2 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 439.3 ([M]⁺, 26), 366.3 ([M - (C₄H₁₀N)]⁺, 100) - **EA für C₂₉H₃₀N₂O₂ (438.6):** ber.: C 79.42, H 6.89, N 6.39, gef.: C 79.32, H 7.00, N 6.32 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3318 (w), 3053 (w), 2968 (w), 2926 (w), 2361 (w), 2322 (w), 1676 (m), 1628 (s), 1600 (m), 1541 (s), 1508 (m), 1473 (w), 1420 (m), 1398 (w), 1364 (m), 1339 (w), 1317 (w), 1261 (m), 1225 (m), 1188 (m), 1153 (w), 1125 (w), 936 (w), 806 (w), 785 (s), 767 (m), 747 (s), 727 (w), 662 (w), 615 (w) - **UV/VIS (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) 282 nm (6100) - **Emission (CH₂Cl₂):** $\lambda_{max,em}$ 398 nm - Φ_{rel} = 0.04, Standard Naphthalen Φ_f = 0.23.

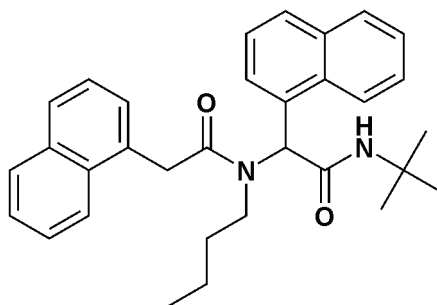
5.3.10 *N*-*tert*-Butyl-2-(naphthalen-1-yl)-2-(*N*-(naphthalen-1-ylmethyl)acetamido)acetamid (5j)



5j
 $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$
 438.56

Farbloser Feststoff (Smp.: 249 °C, 200 mg, 0.46 mmol, 46 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ 1.36 (s, 9 H), 2.09 (s, 3 H), 5.23 (s, 2 H), 5.42 (s, 1 H), 6.55 (m, 2 H), 7.02 (m, 1 H), 7.42 (m, 6 H), 7.67 (m, 3 H), 7.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 8.29 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 22.4 (CH_3), 28.9 (CH_3), 47.6 (CH_2), 52.1 (C_{quart}), 57.2 (CH), 122.2 (CH), 122.9 (CH), 123.8 (CH), 124.6 (CH), 125.1 (CH), 125.6 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 129.9 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 170.2 (C_{quart}), 173.2 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 439.3 ($[\text{M}]^+$, 26), 366.3 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (438.6):** ber.: C 79.42, H 6.89, N 6.39, gef.: C 79.32, H 6.97, N 6.28 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3289 (w), 3233 (w), 3069 (w), 3057 (w), 2995 (w), 2970 (w), 2926 (w), 2899 (w), 2868 (w), 1684 (s), 1636 (s), 1622 (s), 1600 (w), 1553 (m), 1510 (w), 1470 (w), 1451 (w), 1412 (m), 1398 (m), 1364 (m), 1342 (w), 1315 (w), 1288 (w), 1263 (m), 1238 (w), 1227 (m), 1188 (m), 972 (w), 937 (w), 806 (m), 779 (s), 768 (s), 739 (m) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 284 nm (33000) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 398 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.23$, Standard Naphthalen.

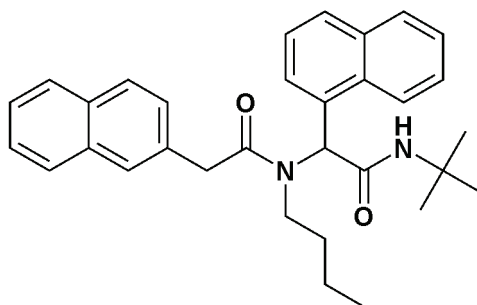
5.3.11 *N*-tert-butyl-2-(*N*-butyl-2-(naphthalen-1-yl)acetamido)-2-(naphthalen-1-yl)acetamid (5k)



5k
C₃₂H₃₆N₂O₂
480.64

Farbloser Feststoff (Smp.: 176 °C, 319 mg, 0.66 mmol, 66 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)**: δ 0.23 (m, 1 H), 0.43 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 3 H), 0.79 (m, 2 H), 1.17 (m, 1 H), 1.34 (s, 9 H), 3.42 (m, 2 H), 4.19 (q, ³*J* = 16.0 Hz, 2 H), 5.57 (s, 1 H), 6.87 (s, 1 H), 7.49 (m, 7 H), 7.86 (m, 7 H) - **¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)**: δ 13.3 (CH₃), 20.0 (CH₂), 28.8 (CH₃), 31.9 (CH₂), 38.6 (CH₂), 46.3 (CH₂), 51.9 (C_{quart}), 58.0 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.9 (CH), 129.0 (CH), 129.7 (CH), 131.9 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 169.9 (C_{quart}), 172.1 (C_{quart}), - **MALDI MS (m/z (%))**: 481.3 ([M]⁺, 5), 408.3 ([M - (C₄H₁₀N)]⁺, 100) - **HRMS**: ber. 481.28495, gef. 481.28545 - **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ 2961 cm⁻¹ (w), 2928 (w), 2901 (w), 1682 (w), 1674 (w), 1634 (m), 1597 (w), 1545 (w), 1510 (w), 1451 (w), 1424 (w), 1410 (w), 1393 (w), 1364 (w), 1346 (w), 1277 (w), 1252 (w), 1217 (w), 1190 (w), 1126 (w), 924 (w), 777 (s), 729 (m), 644 (w), 606 (w) - **UV/VIS (CH₂Cl₂)**: λ_{max} (ϵ) 284 nm (9800) - **Emission (CH₂Cl₂)**: $\lambda_{max,em}$ 346 nm - Φ_{rel} = 0.17, Standard Naphthalen Φ_f = 0.23.

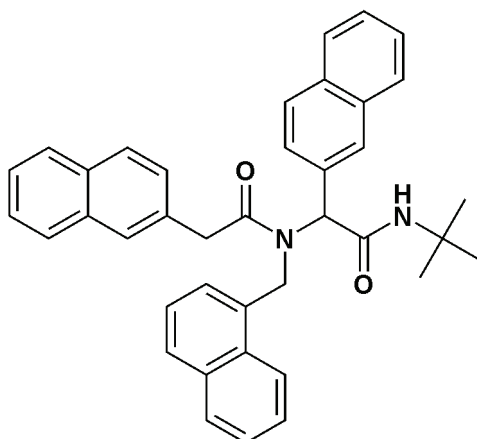
5.3.12 *N*-tert-butyl-2-(*N*-butyl-2-(naphthalen-2-yl)acetamido)-2-(naphthalen-1-yl)acetamid (5I)



5I
C₃₂H₃₆N₂O₂
480.64

Farbloser Feststoff (Smp.: 166 °C, 392 mg, 0.82 mmol, 82 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 0.26 (m, 1 H), 0.46 (t, ³J = 7.3 Hz, 3 H), 0.82 (m, 2 H), 1.14 (m, 1 H), 1.33 (s, 9 H), 3.26 (m, 1 H), 3.41 (m, 1 H), 3.93 (m, 2 H), 5.65 (s, 1 H), 6.86 (s, 1 H), 7.47 (m, 6 H), 7.76 (m, 5 H), 7.87 (m, 2 H), 7.97 (m, 1 H) - **¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):** δ 13.4 (CH₃), 20.0 (CH₂), 28.8 (CH₃), 32.0 (CH₂), 40.9 (CH₂), 46.2 (C_{quart}), 51.8 (CH), 123.5 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.6 (CH), 132.0 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 169.9 (C_{quart}), 171.9 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 481.1 ([M]⁺, 10), 408.0 ([M-(C₄H₁₀N)]⁺, 100) - **EA für C₃₂H₃₆N₂O₂ (480.6):** ber.: C 79.96, H 7.55, N 5.83, gef.: C 79.72, H 7.51, N 5.72 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3323 (w), 3053 (w), 2961 (w), 2928 (w), 1655 (s), 1624 (m), 1599 (w), 1545 (m), 1508 (w), 1477 (w), 1450 (w), 1423 (m), 1412 (w), 1389 (w), 1364 (w), 1344 (w), 1292 (w), 1275 (w), 1246 (w), 1221 (w), 1207 (w), 1186 (w), 1125 (m), 963 (w), 934 (w), 837 (w), 814 (w), 795 (m), 779 (s), 744 (w), 733 (w), 675 (w), 635 (w) - **UV/VIS (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) 284 nm (4500) - **Emission (CH₂Cl₂):** $\lambda_{max,em}$ 346 nm - Φ_{rel} = 0.07, Standard Naphthalen Φ_f = 0.23.

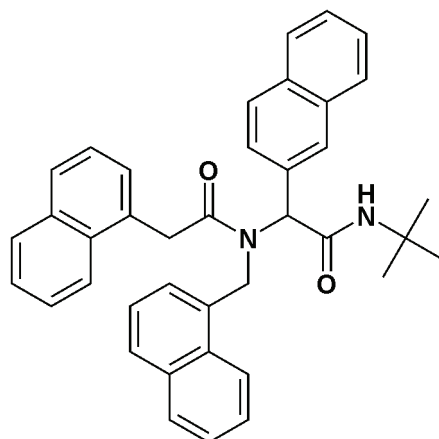
5.3.13 *N*-tert-Butyl-2-(*N*-(naphthalen-1-ylmethyl)-2-(naphthalen-2-yl)acetamido)-2-(naphthalen-2-yl)acetamid (5m)



5m
 $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$
 564.72

Farbloser Feststoff (Smp.: 125 °C, 407 mg, 0.72 mmol, 72 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ 1.33 (s, 9 H), 4.08 (dd, $^3J = 16.1$ Hz, $^4J = 41.9$ Hz, 2 H), 5.26 (dd, $^3J = 18.5$ Hz, $^4J = 70.7$ Hz, 2 H), 5.67 (s, 1 H), 6.19 (s, 1 H), 7.53 (s, 21 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 28.6 (CH_3), 38.7 (CH_2), 47.8 (CH_2), 51.8 (C_{quart}), 63.6 (CH), 122.1 (CH), 123.3 (CH), 123.8 (CH), 125.1 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 130.1 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 565.1 ($[\text{M}]^+$, 81), 492.0 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (546.7):** ber. C 82.95, H 6.43, N 4.96, gef.: C 82.68, H 6.39, N 4.91 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 1684 (m), 1644 (s), 1553 (m), 1454 (w), 1396 (m), 1379 (w), 1360 (m), 1248 (w), 1227 (m), 1217 (m), 1190 (m), 787 (m), 777 (s), 772 (m), 748 (m) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 283 nm (15800) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 398 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.04$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

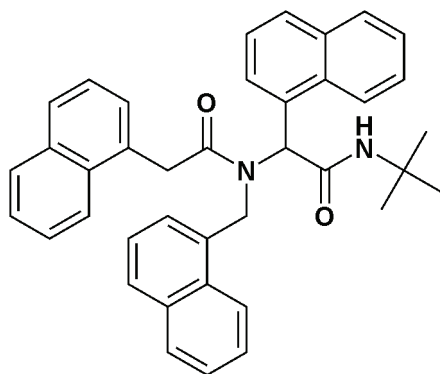
5.3.14 *N*-tert-butyl-2-(2-(naphthalen-1-yl)-*N*-(naphthalen-1-ylmethyl)acetamido)-2-(naphthalen-2-yl)acetamid (5n)



5n
 $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$
564.72

Farbloser Feststoff (Smp.: 105 °C, 372 mg, 0.66 mmol, 66 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ 1.33 (s, 9 H), 4.08 (m, 2 H), 5.14 (d, $^3J = 18.5$ Hz, 1 H), 5.38 (d, $^3J = 18.4$ Hz, 1 H), 5.67 (s, 1 H), 6.19 (s, 1 H), 7.64 (m, 21 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 28.8 (CH_3), 38.9 (CH_2), 48.1 (C_{quart}), 52.0 (CH_2), 64.0 (CH), 122.3 (CH), 123.5 (CH), 124.0 (CH), 125.3 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 130.3 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.2 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 169.4 (C_{quart}), 174.0 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 565.2 ($[\text{M}]^+$, 21), 492.0 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (564.7):** ber.: C 82.95, H 6.43, N 4.96, gef.: C 82.66, H 6.68, N 4.92 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3048 (w), 2963 (w), 2926 (w), 2872 (w), 2336 (w), 1681 (m), 1638 (s), 1599 (w), 1541 (w), 1508 (w), 1454 (w), 1398 (w), 1364 (w), 1323 (w), 1244 (w), 1223 (w), 1182 (w), 1124 (w), 1076 (w), 1016 (w), 966 (w), 939 (w), 897 (w), 856 (w), 791 (s), 772 (s), 748 (m), 687 (w), 619 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 283 nm (10500) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 398 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.05$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

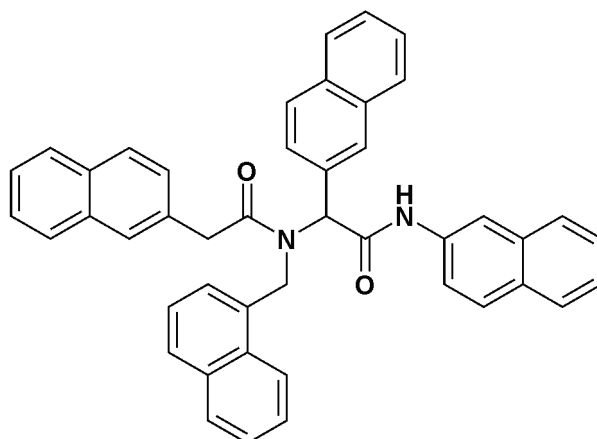
5.3.15 *N*-*tert*-butyl-2-(naphthalen-1-yl)-2-(2-(naphthalen-1-yl)-*N*-(naphthalen-1-ylmethyl)acetamido)acetamid (**5o**)



5o
 $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$
 564.72

Farbloser Feststoff (Smp.: 115 °C, 412 mg, 0.73 mmol, 73 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ 1.37 (s, 9 H), 3.93 (d, $^3J = 16.3$ Hz, 1 H), 4.18 (d, $^3J = 16.3$ Hz, 1 H), 5.38 (m, 3 H), 6.70 (m, 2 H), 7.08 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.37 (m, 8 H), 7.67 (m, 10 H), 8.33 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 28.9 (CH_3), 38.8 (CH_2), 47.2 (CH_2), 52.1 (C_{quart}), 57.7 (CH), 122.3 (CH), 123.0 (CH), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 124.6 (CH), 125.2 (CH), 125.6 (CH), 126.7 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.8 (CH), 129.1 (CH), 129.6 (CH), 130.0 (CH), 131.4 (C_{quart}), 131.7 (C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 134.0 (C_{quart}), 170.1 (C_{quart}), 173.7 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 565.2 ($[\text{M}]^+$, 10), 492.0 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (564.7):** ber.: C 82.95, H 6.43, N 4.96, gef.: C 83.00, H 6.61, N 4.77 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3329 (w), 3048 (w), 2965 (w), 2926 (w), 1682 (w), 1636 (m), 1622 (m), 1597 (w), 1541 (w), 1508 (w), 1456 (w), 1296 (w), 1367 (w), 1348 (w), 1319 (w), 1273 (w), 1248 (w), 1219 (w), 1182 (w), 1142 (w), 1078 (w), 1018 (w), 978 (w), 937 (w), 777 (s), 771 (s), 733 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 284 nm (37000) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 398 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.27$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

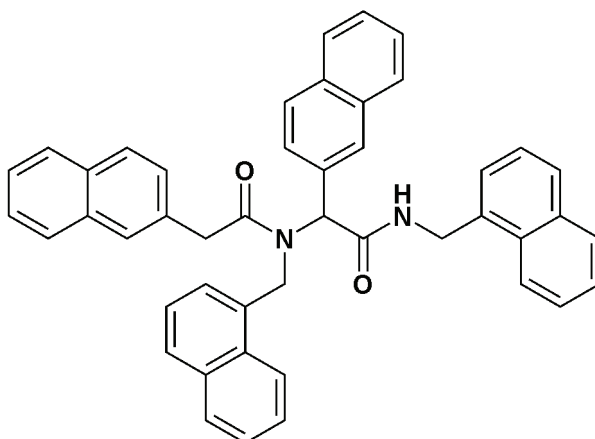
5.3.16 *N*-(naphthalen-1-ylmethyl)-2-(naphthalen-2-yl)-*N*-(1-(naphthalen-2-yl)-2-(naphthalen-2-ylamino)-2-oxoethyl)acetamid (5p)



5p
 $\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$
 634.76

Farbloser Feststoff (Smp.: 225 °C, 367 mg, 0.58 mmol, 58 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ 3.82 (s, 2 H), 5.20 (m, 2 H), 6.28 (s, 1 H), 7.18-7.62 (m, 23 H), 7.87 (s, 1 H), 8.06 (s, 1 H), 8.16 (s, 1 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 41.7 (CH_2), 48.7 (CH_2), 65.1 (CH), 117.3 (CH), 120.3 (CH), 122.2 (CH), 122.4 (CH), 123.8 (CH), 124.0 (CH), 125.2 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.75 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.1 (C_{quart}), 129.2 (C_{quart}), 129.5 (C_{quart}), 131.0 (C_{quart}), 131.8 (C_{quart}), 132.1 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}), 168.0 (C_{quart}), 173.8 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 635.2 ($[\text{M}]^+$, 15), 492.1 ($[\text{M} - (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ (634.8):** ber.: C 85.15, H 5.40, N 4.41, gef.: C 85.01, H 5.57, N 4.41 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3300 (w), 3051 (w), 3021 (w), 2951 (w), 2913 (w), 1670 (m), 1634 (s), 1585 (m), 1552 (s), 1506 (w), 1470 (w), 1458 (w), 1423 (m), 1408 (m), 1396 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1350 (m), 1315 (w), 1258 (w), 1223 (s), 1203 (m), 1190 (s), 1016 (w), 968 (m), 824 (m), 795 (s), 779 (s), 746 (s), 737 (m), 708 (w), 687 (m) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 281 nm (17200) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 354 nm.

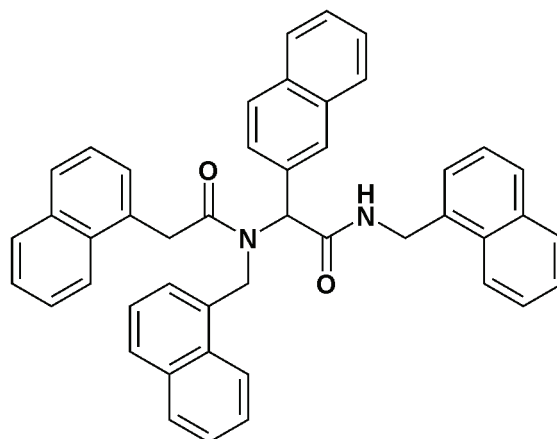
5.3.17 *N*-(Naphthalen-1-ylmethyl)-2-(*N*-(naphthalen-1-ylmethyl)-2-(naphthalen-2-yl)acetamido)-2-(naphthalen-2-yl)acetamid (5q)



5q
C₄₆H₃₆N₂O₂
648.79

Farbloser Feststoff (Smp.: 160 °C, 427 mg, 0.66 mmol, 66 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 3.81 (s, 2 H), 5.25 (m, 4 H), 6.11 (s, 1 H), 7.54 (m, 28 H) - **¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃):** δ 41.5 (CH₂), 42.0 (CH₂), 48.1 (CH), 64.0 (CH), 122.2 (CH), 123.7 (CH), 125.5 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.0 (CH), 129.3 (CH), 130.3 (CH), 131.4 (CH), 132.2 (C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 133.7 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 169.5 (C_{quart}), 173.4 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 649.2 ([M]⁺, 12), 492.0 ([M - (C₁₁H₁₀N)]⁺, 60) - **EA für C₄₆H₃₆N₂O₂ (648.8):** ber.: C 85.16, H 5.59, N 4.32, gef.: C 85.01, H 5.80, N 4.48 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 1641 (s), 1599 (w), 1551 (w), 1508 (w), 1412 (m), 1396 (m), 1379 (m), 1360 (m), 1238 (m), 1192 (m), 1173 (w), 1161 (w), 941 (w), 856 (w), 824 (w), 806 (w), 770 (s), 760 (m), 733 (m), 704 (w), 654 (w) - **UV/VIS (CH₂Cl₂):** $\lambda_{\max}$ (ϵ) 282 nm (15300) - **Emission (CH₂Cl₂):** $\lambda_{\max,em}$ 398 nm - Φ_{rel} = 0.03, Standard Naphthalen Φ_f = 0.23.

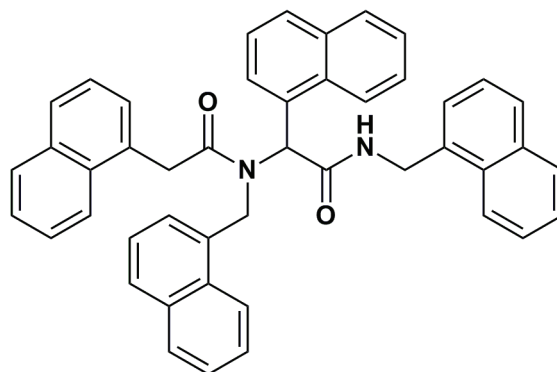
5.3.18 2-(Naphthalen-1-yl)-N-(naphthalen-1-ylmethyl)-N-(2-(naphthalen-1-ylmethylamino)-1-(naphthalen-2-yl)-2-oxoethyl)acetamid (5r)



5r
 $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$
 648.79

Farbloser Feststoff (Smp.: 158 °C, 422 mg, 0.65 mmol, 65 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):** δ 4.02 (q, $^3J = 16.1$ Hz, 2 H), 4.80 (m, 2 H), 5.36 (d, $^3J = 18.4$ Hz, 1 H), 5.14 (d, $^3J = 18.2$ Hz, 1 H), 6.28 (s, 1 H), 6.44 (s, 1 H), 7.49 (m, 28 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 38.7 (CH_2), 41.9 (CH_2), 48.1 (CH_2), 63.9 (CH), 122.2 (CH), 123.5 (CH), 123.6 (CH), 123.9 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 130.4 (CH), 131.3 (CH), 131.4 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 133.9 (C_{quart}), 169.6 (C_{quart}), 173.6 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 649.2 ($[\text{M}]^+$, 10), 492.0 ($[\text{M} - (\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (648.8):** ber.: C 85.16, H 5.59, N 4.32, gef.: C 85.17, H 5.65, N 4.48 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3244 (w), 3047 (w), 3007 (w), 2891 (w), 2359 (w), 1684 (w), 1641 (m), 1599 (w), 1543 (w), 1508 (w), 1473 (w), 1429 (w), 1411 (w), 1396 (w), 1377 (w), 1364 (w), 1305 (w), 1263 (w), 1229 (w), 1192 (m), 1169 (w), 1018 (w), 966 (w), 941 (w), 910 (w), 821 (w), 789 (m), 769 (s), 744 (w), 731 (w), 704 (w), 654 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 283 nm (16200) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 398 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.04$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

5.3.19 2-(Naphthalen-1-yl)-N-(1-(naphthalen-1-yl)-2-(naphthalen-1-ylmethylamino)-2-oxoethyl)-N-(naphthalen-1-ylmethyl)acetamid (5s)

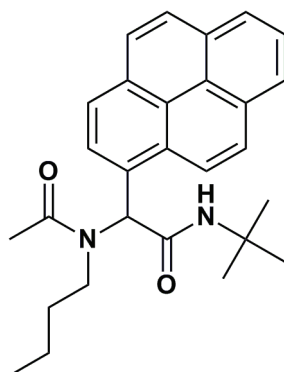


5s

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$
648.79

Farbloser Feststoff (Smp.: 183 °C, 375 mg, 0.58 mmol, 58 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3):** δ 3.97 (d, $^3J = 16.3$ Hz, 1 H), 4.15 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 1 H), 4.84 (dd, $^3J = 14.6$ Hz, $^4J = 4.9$ Hz, 1 H), 5.04 (dd, $^3J = 14.6$ Hz, $^4J = 5.9$ Hz, 1 H), 5.38 (m, 2 H), 6.03 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 1 H), 6.72 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H), 6.84 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1 H), 6.96 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.39 (m, 14 H), 7.55 (m, 2 H), 7.68 (m, 3 H), 7.73 (m, 3 H), 7.80 (m, 2 H), 7.96 (m, 1 H), 8.26 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ 38.5 (CH_2), 47.2 (CH_2), 57.8 (CH_2), 60.4 (C_{quart}), 122.1 (CH), 122.9 (CH), 123.4 (CH), 123.5 (CH), 123.8 (CH), 124.5 (CH), 124.8 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.5 (CH), 129.8 (CH), 130.5 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 132.2 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 133.1 (C_{quart}), 133.5 (C_{quart}), 133.8 (C_{quart}), 170.4 (C_{quart}), 173.5 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 649.2 ($[\text{M}]^+$, 10), 492.0 ($[\text{M} - (\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 100) - **HRMS:** ber. 649.28495, gef. 649.28504 - **EA für $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.17 \text{ Äq. } \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (648.0 + 15.00):** ber.: C 84.35, H 5.69, N 4.20, gef.: C 84.32, H 5.67, N 4.02 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3262 cm^{-1} (w), 2988 (w), 2955 (w), 2920 (w), 2899 (w), 2874 (w), 2361 (w), 17412 (w), 1649 (m), 1636 (m), 1595 (w), 1551 (w), 1510 (w), 1414 (w), 1396 (w), 1379 (w), 1350 (w), 1265 (w), 1231 (m), 1190 (m), 1082 (w), 1045 (w), 773 (s), 733 (w), 677 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 283 nm (62400) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 408 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.10$, Standard Naphthalen $\Phi_{\text{f}} = 0.23$.

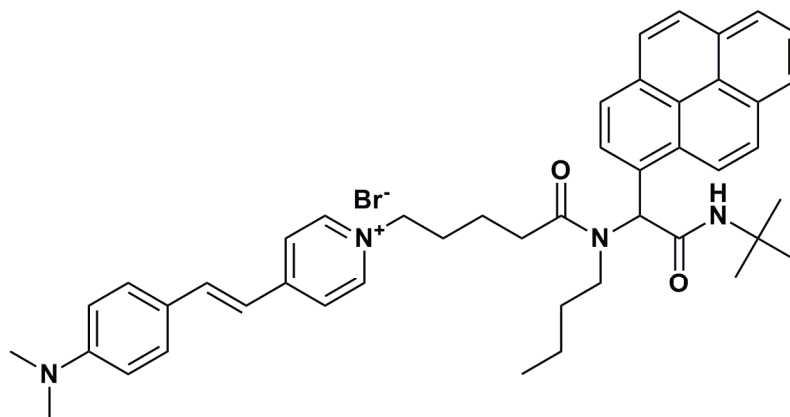
5.3.20 *N*-*tert*-Butyl-2-(*N*-butylacetamido)-2-(pyren-1-yl)acetamid (5t)



5t
 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$
 428.57

Gelblicher Feststoff (Smp.: 200 °C, 186 mg, 0.50 mmol, 50 % Ausbeute) - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.30 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H), 0.71 (m, 2 H), 1.03 (m, 2 H), 1.36 (m, 11 H), 2.22 (s, 3 H), 3.34 (m, 2 H), 5.58 (s, 1 H), 7.10 (s, 1 H), 8.06 (m, 3 H), 8.16 (m, 6 H) - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 13.5 (CH_3), 20.1 (CH_2), 29.1 (CH_3), 31.8 (CH_2), 47.1 (CH_2), 52.2 (C_{quart}), 58.4 (CH), 123.2 (CH), 124.9 (CH), 125.1 (C_{quart}), 125.2 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (C_{quart}), 126.7 (C_{quart}), 127.4 (C_{quart}), 127.7 (CH), 128.5 (C_{quart}), 129.3 (CH), 129.6 (CH), 131.1 (C_{quart}), 131.2 (CH), 131.6 (C_{quart}), 170.5 (C_{quart}), 171.8 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%))**: 429.1 ($[\text{M}]^+$, 12), 356.0 ($[\text{M} - (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})]^+$, 47), 329.0 ($[\text{M} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO})]^+$, 12), 314.0 ($[\text{M} - (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO})]^+$, 100) - **EA für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (428.6)**: ber.: C 78.47, H 7.53, N 6.54, gef.: C 78.28, H 7.46, N 6.56 - **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ 3307 (w), 3221 (w), 3065 (w), 3053 (w), 2960 (w), 2930 (w), 2872 (w), 1678 (s), 1614 (s), 1551 (m), 1510 (w), 1479 (w), 1452 (w), 1427 (m), 1383 (w), 1364 (m), 1342 (w), 1294 (w), 1281 (w), 1258 (m), 1222 (m), 1186 (m), 1144 (w), 1115 (w), 1096 (w), 1038 (w), 939 (w), 860 (s), 845 (m), 824 (m), 789 (w), 770 (w), 743 (w), 720 (m), 706 (w), 683 (w), 637 (w), 621 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2)**: λ_{max} (ϵ) 267 nm (19700), 278 nm (33000), 316 nm (10000), 330 nm (22300), 346 nm (32600) - **Emission (CH_2Cl_2)**: $\lambda_{\text{max,em}}$ 400 nm - $\Phi_{\text{rel}} = 0.14$, Standard Pyren $\Phi_{\text{f}} = 0.32$.

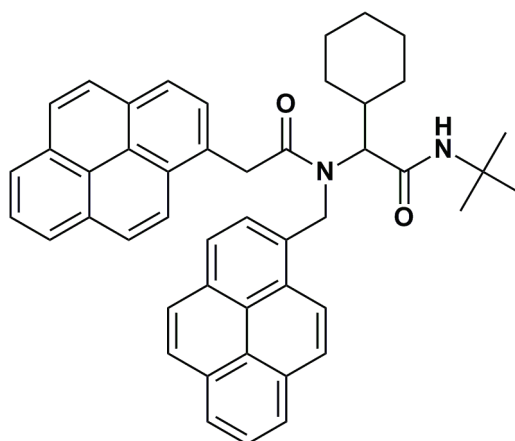
5.3.21 (1-(5-(Butyl(2-(tert-butylamino)-2-oxo-1-(pyren-1-yl)ethyl)amino)-5-oxopentyl)-4-(4-(dimethylamino)styryl)pyridiniumbromid (5u)



5u
C₄₆H₅₃BrN₄O₂
773.84

Roter Feststoff (Smp.: 162 °C, 335 mg, 0.43 mmol, 43 % Ausbeute) - **¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)**: δ 0.89 (m, 5 H), 1.33 (m, 18 H), 3.05 (s, 6 H), 3.27 (m, 3 H), 5.39 (s, 1 H), 6.66 (m, 3 H), 7.48 (m, 5 H), 8.12 (m, 10 H), 8.90 (m, 2 H) - **¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃)**: δ 13.3 (CH₃), 19.9 (CH₂), 21.8 (CH₂), 28.8 (CH₃), 31.1 (CH₂), 31.8 (CH₂), 32.4 (CH₃), 40.3 (CH₂), 46.3 (C_{quart}), 52.0 (CH), 59.3 (CH₂), 112.2 (CH), 116.6 (CH), 122.6 (CH), 122.7 (CH), 124.6 (CH), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 127.1 (CH), 127.4 (CH), 128.3 (CH), 128.4 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 131.0 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 134.5 (C_{quart}), 142.9 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 143.6 (C_{quart}), 143.7 (CH), 152.5 (C_{quart}), 154.2 (C_{quart}), 170.2 (C_{quart}), 173.2 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%))**: 693.4 ([M - Br]⁺, 100) - **HRMS**: ber. 693.41630, gef. 693.41829 - **IR (Film)**: $\tilde{\nu}$ 3437 cm⁻¹ (w), 3202 (w), 3179 (w), 3042 (w), 2955 (w), 2930 (w), 2858 (w), 2814 (w), 2804 (w), 2340 (w), 1672 (w), 1622 (w), 1580 (s), 1549 (m), 1526 (m), 1435 (w), 1418 (w), 1362 (m), 1325 (m), 1258 (m), 1223 (w), 1207 (w), 1159 (s), 1124 (m), 1043 (w), 999 (w), 970 (w), 943 (w), 876 (w), 845 (m), 832 (m), 816 (w), 791 (w), 762 (w), 711 (w), 683 (w), 627 (w) - **UV/VIS (CH₂Cl₂)**: λ_{max} (ϵ) 267 nm (27100), 278 nm (41900), 316 nm (15200), 330 nm (26700), 347 nm (35500), 499 nm (38000) - **Emission (CH₂Cl₂)**: $\lambda_{max,em}$ 600 nm - Φ_{rel} = 0.06 (auf den Pyren-Teil bezogen), Standard Pyren Φ_f = 0.32; Φ_{rel} < 0.01 (auf den Stilbazolium-Teil bezogen), Standard Chininsulfat Φ_f = 0.54.

5.3.22 *N*-tert-Butyl-2-cyclohexyl-2-(2-(pyren-1-yl)-*N*-(pyren-1-ylmethyl)acetamido)acetamid (5v)

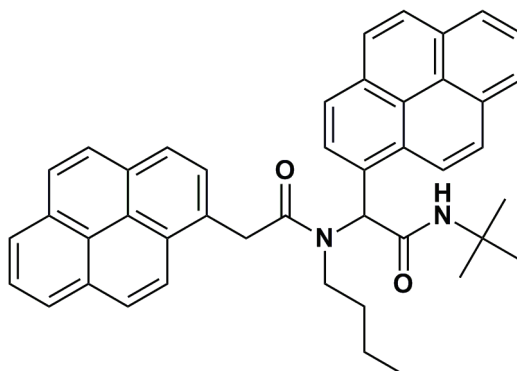


5v

$C_{47}H_{44}N_2O_2$
668.86

Farbloser Feststoff (Smp.: 242 °C, 327 mg, 0.49 mmol, 49 % Ausbeute) - **1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$):** δ 1.15 (m, 14 H), 1.66 (m, 5 H), 2.25 (m, 1 H), 4.14 (d, $^3J = 15.8$ Hz, 1 H), 4.32 (d, $^3J = 15.8$ Hz, 1 H), 4.74 (s, 1 H), 5.49 (d, $^3J = 9.7$ Hz, 2 H), 6.39 (s, 1 H), 7.70 (m, 3 H), 8.06 (m, 15 H) - **^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$):** δ 25.8 (CH_2), 25.9 (CH_2), 26.5 (CH_2), 29.0 (CH_3), 29.5 (CH), 30.2 (CH_2), 37.1 (CH_2), 39.5 (C_{quart}), 51.7 (CH), 121.9 (CH), 123.0 (CH), 123.5 (CH), 124.8 (CH), 124.9 (CH), 125.0 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 126.2 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (C_{quart}), 128.7 (C_{quart}), 128.8 (C_{quart}), 129.3 (C_{quart}), 129.4 (C_{quart}), 130.7 (C_{quart}), 130.75 (C_{quart}), 130.8 (C_{quart}), 130.85 (C_{quart}), 130.9 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 169.0 (C_{quart}), 174.1 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 669.2 ($[M]^+$, 100) - **EA für $C_{47}H_{44}N_2O_2$ (668.9):** ber.: C 84.40, H 6.63, N 4.19, gef.: C 84.36, H 6.76, N 4.43 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3319 cm^{-1} (w), 2961 (w), 2920 (w), 2849 (w), 1678 (w), 1620 (s), 1585 (w), 1545 (w), 1506 (w), 1452 (w), 1435 (w), 1416 (w), 1373 (w), 1367 (w), 1344 (w), 1296 (w), 1273 (w), 1227 (w), 1175 (w), 845 (s), 824 (w), 750 (w), 712 (m), 685 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 267 nm (15900), 278 nm (26900), 316 nm (7900), 330 nm (18400), 346 nm (25500) - **Emission (CH_2Cl_2)** $\lambda_{max,em}$ 500 nm - $\Phi_{rel} = 0.08$, Standard Pyren $\Phi_f = 0.32$.

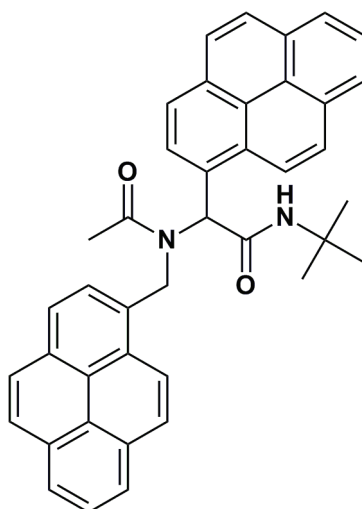
5.3.23 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(*N*-butyl-2-(pyren-1-yl)acetamido)-2-(pyren-1-yl)acetamid (5w)



5w
C₄₄H₄₀N₂O₂
628.80

Gelblicher Feststoff (Smp.: 225 °C, 101 mg, 0.16 mmol, 16 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 0.32 (t, ³J = 14.0 Hz 3 H), 1.26 (m, 2 H), 1.39 (s, 9 H), 1.70 (s, 2 H), 3.52 (m, 2 H), 4.54 (q, ⁴J = 32.12, 2 H), 5.6 (s, 1 H), 7.17 (s, 1 H), 8.13 (m, 22 H) - **¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ 13.09 (CH₃), 19.8 (CH₂), 28.69 (3 CH₃), 31.81 (CH₂), 38.81 (CH₂), 46.44 (CH₂), 51.58 (C_{quart.}), 58.555 (CH), 122.83 (2 CH), 123.32 (2 C_{quart.}), 124.54 (2 C_{quart.}), 125.71 (2 C_{quart.}), 124.79 (CH), 124.86 (CH), 125.01 (CH), 125.11 (CH), 125.16 (C_{quart.}), 125.76 (C_{quart.}), 125.79 (CH), 125.88 (CH), 136.3 (CH), 127.04 (CH), 127.32 (CH), 127.54 (CH), 127.8 (CH), 127.83 (CH), 128.17 (CH), 128.96 (CH), 129.44 (CH), 129.56 (CH), 130.65 (C_{quart.}), 130.71 (C_{quart.}), 130.9 (C_{quart.}), 131.26 (C_{quart.}), 131.37 (C_{quart.}), 131.7 (C_{quart.}), 169.97 (C_{quart.}), 172.11 (C_{quart.}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 629.3 ([M]⁺, 10), 556.0 ([M - (C₄H₁₀N)]⁺, 4) - **HRMS:** ber. 629.31625, gef. 629.31629 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3309 cm⁻¹ (s), 3039 (s), 2956 (s), 2927 (s), 2858 (s), 1728 (s), 1685 (s), 1649 (w), 1622 (s), 1548 (s), 1504 (s), 1450 (s), 1425 (s), 1359 (s), 1271 (m), 1253 (m), 1220 (s), 1211 (s), 1182 (m), 1124 (m), 1105 (s), 1072 (s), 1039 (s), 937 (s), 842 (w), 835 (w), 819 (m), 794 (s), 746 (s), 704 (m), 648 (s), 626 (s) - **UV/VIS (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) 267 nm (18900), 278 nm (34800), 316 nm (9600), 330 nm (21400), 346 nm (29000) - **Emission (CH₂Cl₂):** $\lambda_{max,em}$ 400 nm - Φ_{rel} = 0.07, Standard Pyren Φ_f = 0.32.

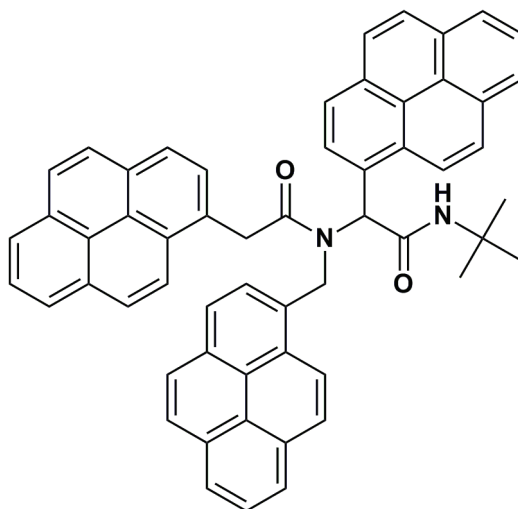
5.3.24 *N*-tert-Butyl-2-(pyren-1-yl)-2-(*N*-(pyren-1-ylmethyl)acetamido)acetamid (5x)



5x
 $C_{41}H_{34}N_2O_2$
 586.72

Farbloser Feststoff (Smp.: 260 °C, 91.0 mg, 0.16 mmol, 16 % Ausbeute) - **$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):** δ 1.40 (s, 9 H), 2.19 (s, 3H), 5.46 (s, 1H), 5.57 (s, 2H), 7.03 – 8.48 (m, 19H) - **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ 22.7 (CH_3), 29.0 (CH_3), 48.0 (CH_2), 52.2 (C_{quart}), 58.1 (CH), 121.8 (CH), 123.0 (CH), 123.1 (CH), 123.2 (CH), 124.1 (CH), 124.2 (CH), 124.4 (CH), 124.5 (CH), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 125.1 125.2 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH) 126.3 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (C_{quart}), 127.6 (C_{quart}), 127.9 (C_{quart}), 128.4 (C_{quart}), 129.1 (C_{quart}), 129.6 (C_{quart}), 130.2 (C_{quart}), 130.6 (C_{quart}), 1307 (C_{quart}), 130.8 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 131.3 (C_{quart}), 131.4 (C_{quart}), 170.5 (C_{quart}), 173.3 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 587.2 ($[\text{M}]^+$, 12) - **EA für $C_{41}H_{34}N_2O_2$ (586.7):** ber. C 83.93, H 5.84, N 4.77, gef.: C 83.73, H 5.87, N 4.65 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3686 (w), 3671 (w), 3312 (w), 3040 (w), 2988 (w), 2968 (w), 2922 (w), 2901 (W9, 2768 (w), 1686 (m), 1618 (m), 1589 (w), 1551 (w), 1470 (w), 1454 (w), 1431 (m), 1408 (w), 1391 (w), 1366 (w), 1337 (w), 1277 (w), 1256 (w), 1227 (w), 1180 (w), 1065 (w), 1053 (w), 1045 (w), 837 (s), 816 (w), 756 (w), 706 (w), 648 (w), 627 (w) - **UV/VIS (CH_2Cl_2):** λ_{max} (ϵ) 267 nm (23600), 278 nm (35000), 317 nm (12400), 331 nm (27700), 348 nm (37400) - **Emission (CH_2Cl_2):** $\lambda_{\text{max,em}}$ 500 nm - Φ_{rel} = 0.07, Standard Pyren Φ_{f} = 0.32.

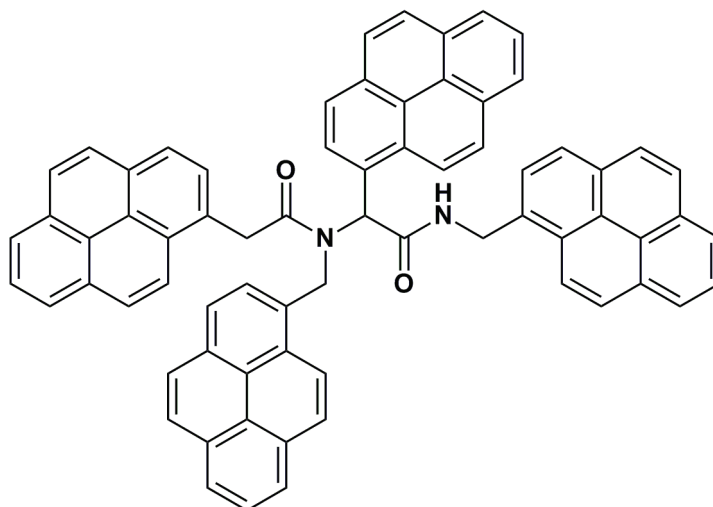
5.3.25 *N*-(*tert*-Butyl)-2-(pyren-1-yl)-2-(2-(pyren-1-yl)-*N*-(pyren-1-ylmethyl)acetamido)acetamid (5y)



5y

C₅₇H₄₂N₂O₂
786.96

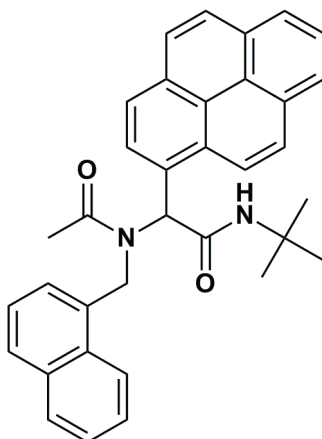
Gelblicher Feststoff (Smp.: 240 °C, 78.7 mg, 0.10 mmol, 10 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 1.44 (s, 9 H), 4.18 (m, 2 H), 5.74 (dt, ⁴J = 69.98, 3 H), 7.17 (d, ⁴J = 7.96, 1 H), 7.71 (m, 27 H) - **¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ 28.75 (3 CH₃), 39.18 (CH₂), 47.38 (CH₂), 52.06 (C_{quart.}), 58.52 (C_{quart.}), 121.56 (3 CH), 122.91 (C_{quart.}), 123.13 (C_{quart.}), 123.91 (C_{quart.}), 124.06 (C_{quart.}), 124.29 (C_{quart.}), 124.67 (C_{quart.}), 124.84 (C_{quart.}), 124.97 (C_{quart.}), 124.97 (C_{quart.}), 125.42 (C_{quart.}), 125.62 (C_{quart.}), 125.71 (CH), 126.13 (CH), 126.53 (CH), 126.79 (3 CH), 126.87 (C_{quart.}), 126.95 (C_{quart.}), 127.41 (4 CH), 127.63 (4 CH), 127.83 (4 CH), 128.22 (2 CH), 128.31 (CH), 128.88 (CH), 128.96 (CH), 129.3 (4 CH), 129.6 (C_{quart.}), 130.04 (C_{quart.}), 130.41 (C_{quart.}), 130.54 (C_{quart.}), 130.71 (C_{quart.}), 131.03 (C_{quart.}), 131.24 (C_{quart.}), 131.39 (C_{quart.}), 131.64 (C_{quart.}), 170.22 (C_{quart.}), 172.68 (C_{quart.}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 787.0 ([M]⁺), 35) - **HRMS:** ber. 787.33191, gef. 787.33222 - **EA für C₅₇H₄₂N₂O₂ • 2 Äq. H₂O (787.0 + 36.20):** ber. C 83.19, H 5.63, N 3.40, gef.: C 83.05, H 5.85, N 3.21 - **IR (Film):** $\tilde{\nu}$ 3307 cm⁻¹ (s), 3041 (s), 2962 (s), 2927 (s), 2870 (s), 1732 (s), 1680 (s), 1633 (s), 1541 (s), 1510 (s), 1454 (s), 1402 (s), 1390 (s), 1363 (s), 1338 (s), 1257 (s), 1244 (s), 1222 (s), 1182 (s), 1095 (s), 1055 (s), 972 (s), 939 (s), 839 (w), 817 (s), 790 (s), 756 (s), 709 (m), 680 (s), 640 (s) - **UV/VIS (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) 267 nm (35000), 278 nm (55500), 318 nm (17700), 331 nm (38600), 348 nm (50000) - **Emission (CH₂Cl₂):** $\lambda_{max,em}$ 500 nm - Φ_{rel} = 0.05, Standard Pyren Φ_f = 0.32.

5.3.26 N-(2-Oxo-1-(pyren-1-yl)-2-(pyren-1-ylmethylamino)ethyl)-2-(pyren-1-yl)-N-(pyren-1-ylmethyl)acetamid (5z)

5z
C₇₀H₄₄N₂O₂
945.11

Gelbes Harz (28.0 mg, 0.03 mmol, 3 % Ausbeute) - **¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆):** δ 4.30 (d, $^3J = 15.1$ Hz, 1 H), 4.66 (d, $^3J = 17.2$ Hz, 1 H), 5.12 (m, 1 H), 5.23 (m, 1 H), 5.76 (s, 1 H), 5.93 (d, $^3J = 18.6$ Hz, 1 H), , 6.05 (d, $^3J = 18.7$ Hz, 1 H), 7.39 (m, 1 H), 7.60 (m, 1 H), 7.66 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.71 (m, 2 H), 7.84 (d, $^3J = 9.0$ Hz, 1 H), 7.90 (m, 3 H), 7.98 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H), 8.16 (m, 24 H), 8.36 (m, 2 H), 8.44 (m, 2 H), 8.54 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 2 H), 9.24 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 1 H) - **MALDI MS (m/z (%)):** 967.4 ([M + Na]⁺, 5), 472.3 ([C₃₅H₂₂NO]⁺, 100) - **UV/VIS (CH₂Cl₂):** $\lambda_{\max}$ (ϵ) 266 nm (47000), 277 nm (74000), 315 nm (22000), 329 nm (49000), 346 nm (65000) - **Emission (CH₂Cl₂):** $\lambda_{\max,em}$ 500 nm - $\Phi_{rel} = 0.10$, Standard Pyren $\Phi_f = 0.32$.

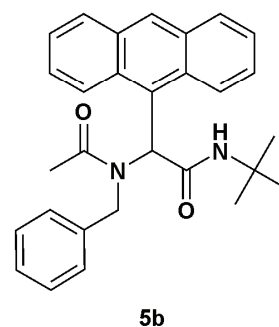
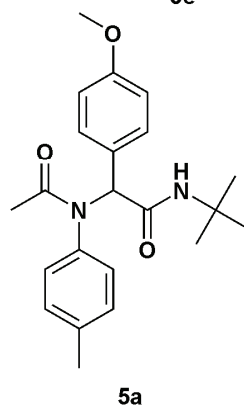
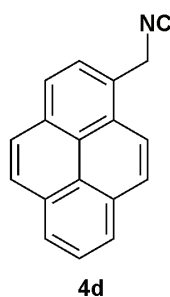
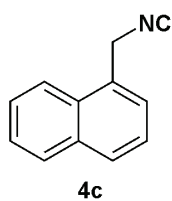
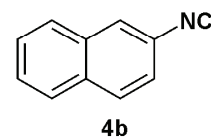
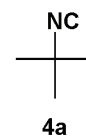
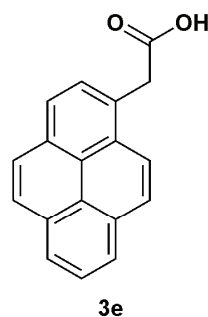
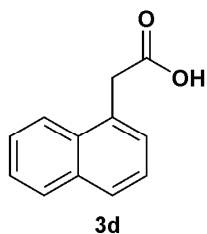
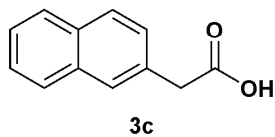
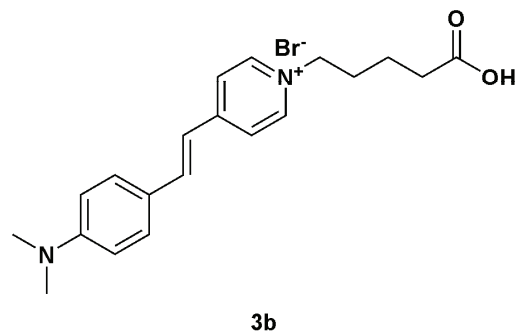
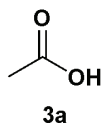
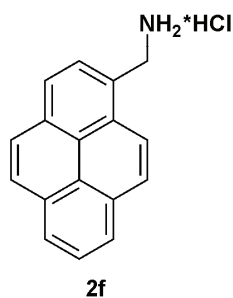
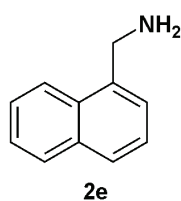
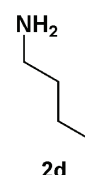
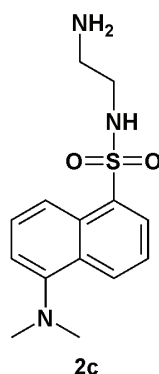
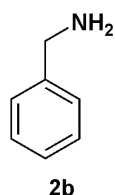
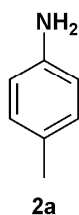
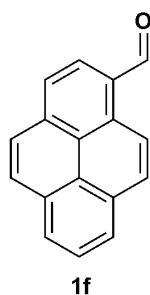
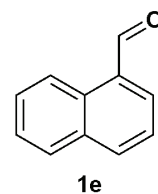
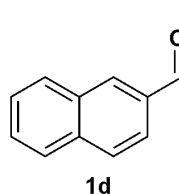
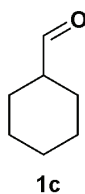
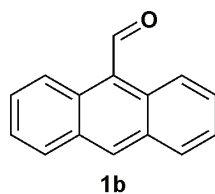
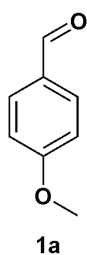
5.3.27 ***N*-tert-Butyl-2-(*N*-(naphthalen-1-ylmethyl)acetamido)-2-(pyren-1-yl)acetamid (5aa)**



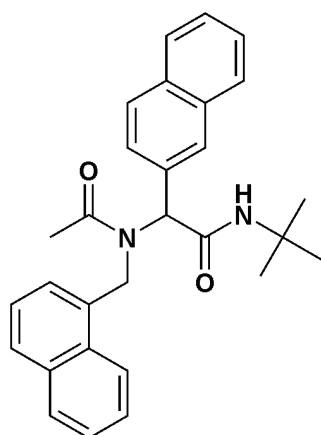
5aa
C₃₅H₃₂N₂O₂
512.64

Gelbliches Harz - (Smp.: 268 °C, 221 mg, 0.43 mmol, 43 % Ausbeute) - **¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ 1.38 (s, 9 H), 2.11 (s, 3 H), 5.34 (s, 2 H), 5.67 (s, 1 H), 6.38 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 1 H), 6.75 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 1 H), 7.03 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.77 (m, 13 H), 8.57 (d, ³*J* = 9.3 Hz, 1 H) - **¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ 22.3 (CH₃), 28.8 (CH₃), 47.7 (CH₂), 52.0 (C_{quart}), 57.9 (CH), 122.1 (CH), 122.7 (CH), 123.2 (CH), 124.4 (CH), 124.5 (CH), 124.7 (CH), 124.8 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.0 (CH), 128.6 (C_{quart}), 128.7 (C_{quart}), 129.0 (C_{quart}), 129.8 (C_{quart}), 130.7 (C_{quart}), 130.9 (C_{quart}), 131.2 (C_{quart}), 131.5 (C_{quart}), 132.0 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 170.4 (C_{quart}), 173.2 (C_{quart}) - **MALDI MS (m/z (%)):** 513.3 ([M]⁺, 25), 440.2 ([M - (C₄H₁₀N)]⁺, 50), 314.4 ([C₂₂H₂₀NO]⁺, 100) - **EA für C₃₅H₃₂N₂O₂ (512.6):** ber. C 82.00, H 6.29, N 5.46, gef.: C 81.78, H 6.03, N 5.47 - **IR (Film)** $\tilde{\nu}$ 3302 (w), 3061 (w), 3044 (w), 2972 (w), 1674 (m), 1614 (s), 1543 (m), 1510 (w), 1479 (w), 1449 (m), 1420 (m), 1391 (w), 1377 (w), 1362 (m), 1348 (w), 1312 (w), 1281 (w), 1256 (m), 1244 (w), 1221 (m), 1184 (m), 1155 (w), 972 (w), 941 (m), 849 (s), 826 (m), 797 (s), 775 (m), 764 (m), 752 (w), 719 (m), 704 (w), 682 (w), 654 (m), 640 (m) - **UV/VIS (CH₂Cl₂):** λ_{max} (ϵ) 268 nm (47700), 279 nm (72300), 317 nm (22000), 331 nm (50200), 347 nm (75400) - **Emission (CH₂Cl₂):** $\lambda_{max,em}$ 398 nm.

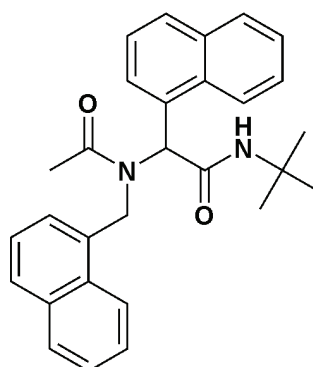
6 Molekülverzeichnis



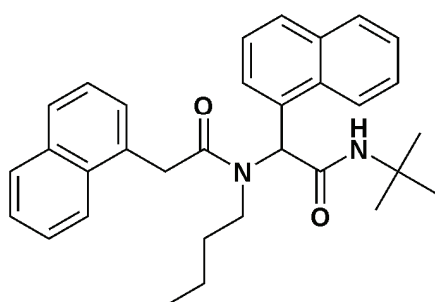




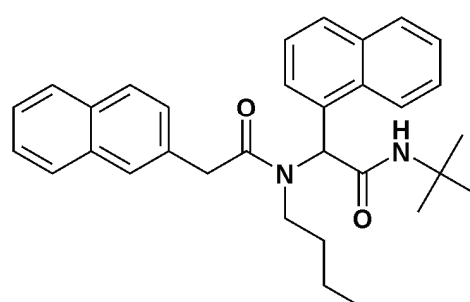
5i



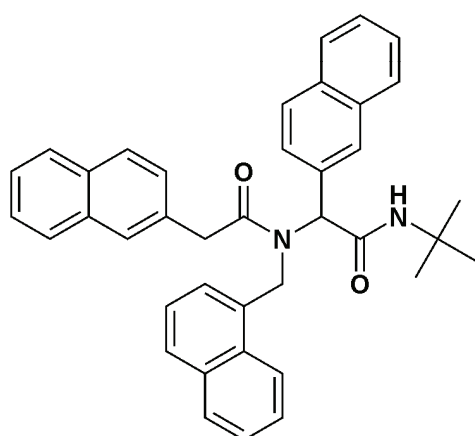
5j



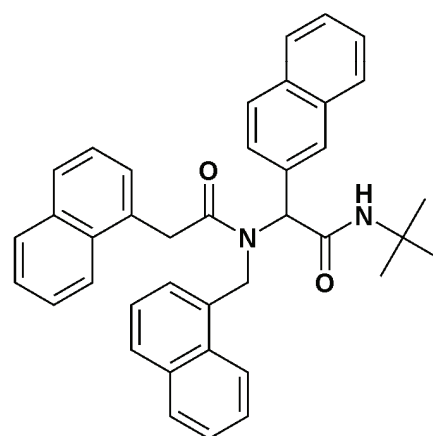
5k



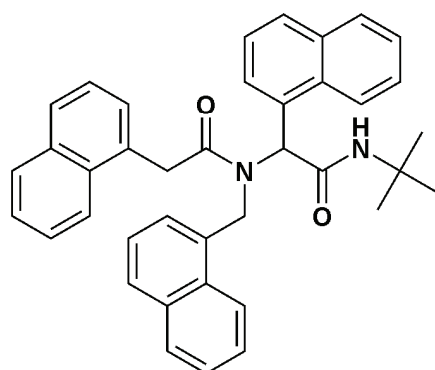
5l



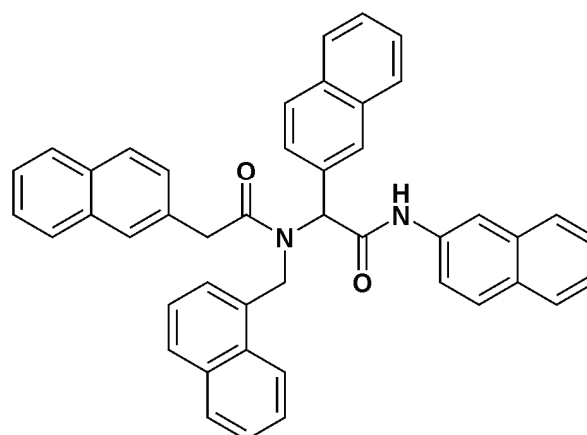
5m



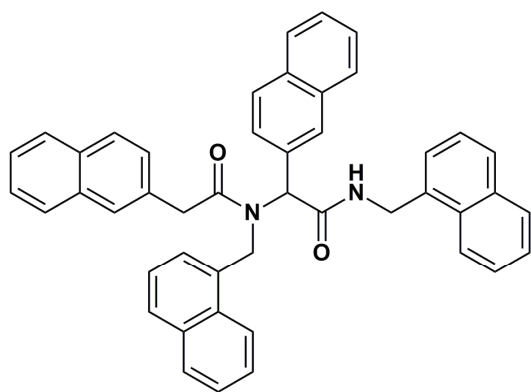
5n



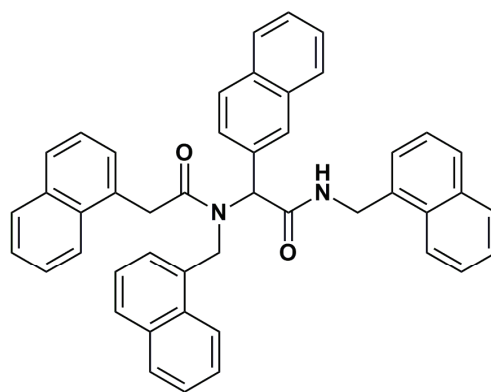
5o



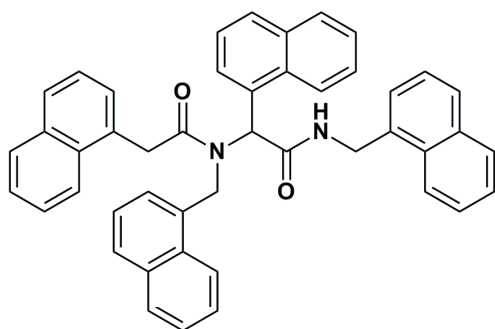
5p



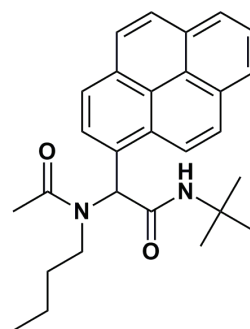
5q



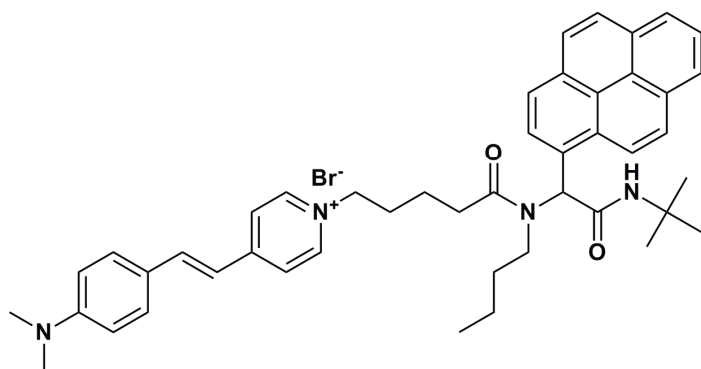
5r



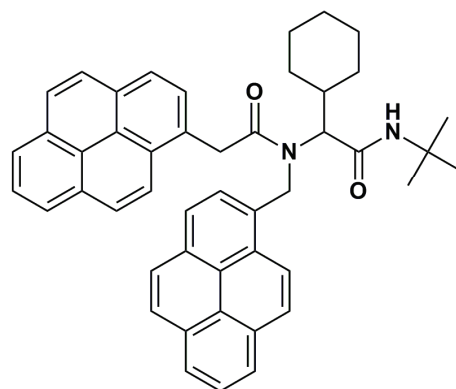
5s



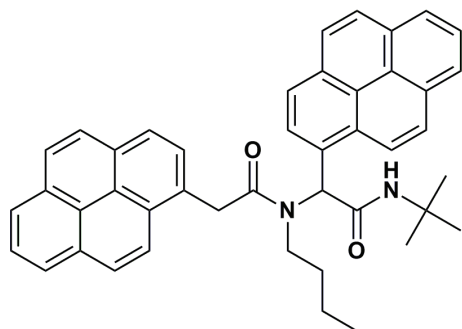
5t



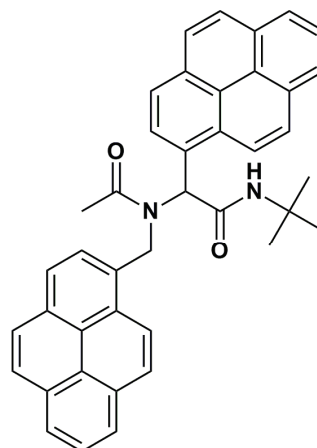
5u



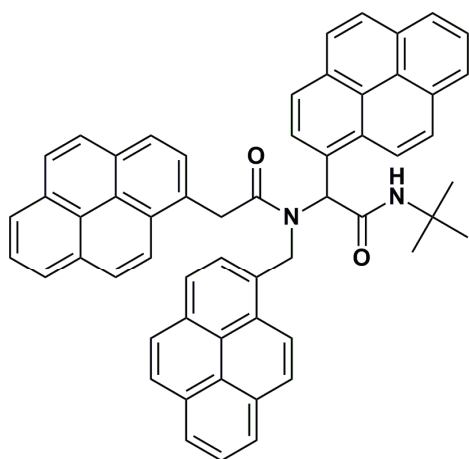
5v



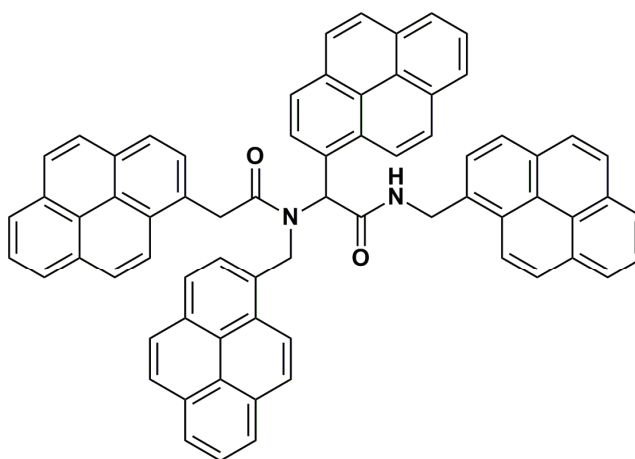
5w



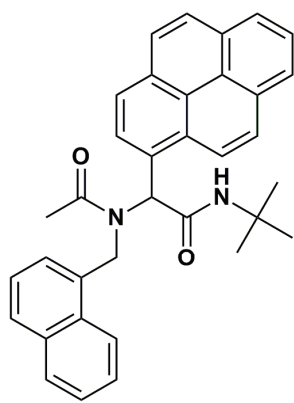
5x



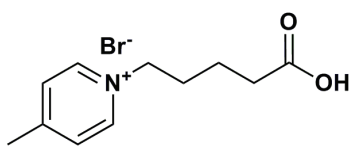
5y



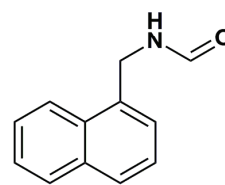
5z



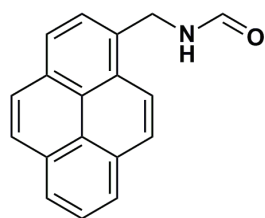
5aa



6a



7a



7b

7 Literaturverzeichnis

- ¹ I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 386-387.
- ² H. Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCHA, Verlag Helvetica Chimica Acta AG, Zürich und Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 3. Auflage **2003**.
- ³ K. Uehara, K. Takagishi, M. Tanaka, *Sol. Cel.* **1987**, 22, 295-301.
- ⁴ a) K. Hübner, *Chemie unserer Zeit* **2006**, 40, 274-275; b) O. Meth-Cohn, M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin*, **1994**, 1, 5-7.
- ⁵ a) B. Valeur, Mrio N. Berberan-Santos, *J. Chem. Ed.* **2011**, 88, 731-738; b) U. Acua, F. Amat-Guerri, P. Morcillo, M. Liras, B. Rodriguez, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3020-3023.
- ⁶ M. Delépine, *J. Chem. Ed.* **1951**, 28, 454-461.
- ⁷ E. Smulders, W. von Rybinski, E. Sung, W. Rähse, J. Steber, F. Wiebel, A. Nordskog, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2002**.
- ⁸ A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2510-2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2474-2499.
- ⁹ a) C.-T. Chen, H. Wagner, W. C. Still, *Science* **1998**, 279, 851-853; b) D. Nilsson, T. Kugler, P.-O. Svensson, M. Berggren, *Sensors and Actuators B* **2002**, 86, 193-197.
- ¹⁰ a) J. Shinar, R. Shinar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 133001/1-133001/26; b) J. A. G. Williams, A. J. Wilkinson, V. L. Whittle, *J. Chem. Soc.: Dalton Trans.* **2008**, 2081-2099; J. G. C. Veinot, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 632-643.
- ¹¹ X. Dang, H. Yi, M. Ham, J. Qi, D. S. Yun, R. Ladewski, M. S. Strano, P. T. Hammond, A. M. Belcher, *Nature Nanotech.* **2011**, 6, 377-384.
- ¹² T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz (Herausg.), *Functional Organic Materials - Syntheses, Strategies and Applications*, Wiley VCH, Weinheim **2007**.
- ¹³ a) G. Jung (Herausg.), *Combinatorial Chemistry - Synthesis, Analysis, Screening*, Wiley VCH, Weinheim **1999**; b) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2437-2488; *Angew. Chem Int. Ed.* **1996**, 35, 2288-2337.

- ¹⁴ a) J. Bereiter-Hahn, K. H. Seipel, M. Voth, J. S. Ploem, *Cell Biochem. Funct.* **1983**, *1*, 147-155; b) J. Bereiter-Hahn, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, *423*, 1-14; c), H. W. Mewes, J. Rafael, *FEBS Lett.* **1981**, *131*, 7-10.
- ¹⁵ G. R. Rosania, J. W. Lee, L. Ding, H.-S. Yoon, Y.-T. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7-10.
- ¹⁶ M.-S. Schiedel, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4813-4816; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4677-4680.
- ¹⁷ K. R. Romines, J. K. Morris, W. J. Howe, P. K. Tomich, M.-M. Horng, K.-T. Chong, R. R. Hinshaw, D. J. Anderson, J. W. Strohbach, S.-R. Tuner S. A. Myszak, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 4125-4130.
- ¹⁸ A. Adronov, , S. L. Gilat, J. M. Fréchet, K. Ohta, F. V. R. Neuwahl, G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1175-1185.
- ¹⁹ R. S. Koefod, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2285-2290.
- ²⁰ J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197-1226.
- ²¹ P. Selvin, *Science* **1992**, *257*, 885-886.
- ²² L. G. Lee, C.-H. Chen, L. A. Chiu, *Cytometry* **1986**, *7*, 508-517.
- ²³ a) M. Kawakami, K. Koya, T. Ukai, N. Tatsuta, A. Ikegawa, K. Ogawa, T. Shishido, L. B. Chen, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3151-3160; b) M. Kawakami, K. Koya, T. Ukai, N. Tatsuta, A. Ikegawa, K. Ogawa, T. Shishido, L. B. Chen, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 130-142.
- ²⁴ K. Takasu, H. Inoue, H.-S. Kim, M. Suzuki, T. Shishido, Y. Wataya, M. Ihara, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 995-998.
- ²⁵ a) D. J. Propper, J. P. Braybrooke, D. J. Taylor, R. Lodi, P. Styles, J. A. Cramer, W. C. J. Collins, N. C. Levitt, D. C. Talbot, T. S. Ganesan, A. L. Harris, *Ann. Oncol.* **1999**, *10*, 923-927; b) C. D. Britten, E. K. Rowinsky, S. D. Baker, G. R. Weiss, L. Smith, J. Stephenson, M. Rothenberg, L. Smetzer, J. Cramer, W. Collins, D. D. Von Hoff, S. G. Eckhardt, *Clin. Cancer Res.* **2000**, *6*, 42-49; c) R. Wadhwa, T. Sugihara, A. Yoshida, H. Nomura, R. R. Reddel, R. Simpson, H. Maruta, S. C. Kaul, *Cancer Res.* **2000**, *60*, 6818-6821.
- ²⁶ C. C. Deocaris, N. Widodo, B. G. Shrestha, K. Kaura, M. Ohtaka, K. Yamasaki, S. C. Kaul, R. Wadhwa, *Cancer Lett.* **2007**, *252*, 259-269.
- ²⁷ Z. Diwu, J. W. Lown, *Pharmac. Ther.* **1994**, *63*, 1-35.

- ²⁸ *Electron Transfer in Chemistry*, Vols. 1-5 (Ed.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- ²⁹ T. Förster, *Ann. Physik* **1948**, 437, 55-75.
- ³⁰ R. P. Haugland, J. Yguerabide, L. Stryer, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1969**, 63, 23-30.
- ³¹ a) L. Stryer, R. P. Haugland, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1967**, 58, 719–726; b) L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem.* **1978**, 47, 819–846.
- ³² H. Zhang, D. M. Rudkevich, *Chem. Comm.* **2007**, 12, 1238–1239.
- ³³ a) T. Förster, *Z. Naturforsch.* **1947**, 2b, 174; b) P. D. Laible, R. S. Knox, T. G. Owens, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 1641–1648.
- ³⁴ D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836-850.
- ³⁵ B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- ³⁶ D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem Neue Folge* **1970**, 69, 183-200.
- ³⁷ Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332–4353.
- ³⁸ S. Nishizawa, Y. Kato, N. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9463-9464.
- ³⁹ H. Nohta, H. Satozono, K. Koiso, H. Yoshida, J. Ishida, M. Yamaguchi, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4199-4204.
- ⁴⁰ a) C. Monahan, J. T. Bien and B. D. Smith, *Chem. Comm.* **1998**, 3, 431–432; b) H.-G. Weinig, R. Krauss, M. Seydack, J. Bendig, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2075–2088.
- ⁴¹ a) H. Yuasa, N. Miyagawa, T. Izumi, M. Nakatani, M. Izumi, H. Hashimoto, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1489-1492; b) H. Yuasa, N. Miyagawa, M. Nakatani, M. Izumi, H. Hashimoto, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 3548-3556.
- ⁴² S.-Y. Moon, N. J. Youn, S. M. Park, S.-K. Chang, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2394-2397.
- ⁴³ B. Schazmann, N. Alhashimy, D. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8607-8614.
- ⁴⁴ H. M. Wang, G. Wenz, *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 2390-2399.
- ⁴⁵ M. T. Albelda, E. Garcia-Espana, L. Gil, J. C. Lima, C. Lodeiro, J. Seixas de Melo, M. J. Melo, A. J. Parola, F. Pina, C. Soriano, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6573-6578.
- ⁴⁶ F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3436-3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3376-3410.

- ⁴⁷ a) J. M. Seminario, J. M. Tour, In *Molecular Electronics - Science and Technology*; A. Aviran, M. Ratner, Eds.; New York Academy of Science: New York, **1998**; b) *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; K. Müllen, G. Wegner, Eds.; Wiley-VCH: New York, **1998**; (c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40-48.
- ⁴⁸ a) J. W. Hong, H. Benmansour, G. C. Bazan, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3186-3192; b) O. Finikova, A. Galkin, V. Rozhkov, M. Cordero, C. Hägerhäll, S. Vinogradov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4882-4893; c) J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4124-4125.
- ⁴⁹ a) M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao, *Nature* **1997**, *389*, 466-469; b) A. K. Tong, S. Jockusch, Z. Li, H.-R. Zhu, D. L. Akins, N. J. Turro, J. Ju, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12923-12924; c) J. Kim, D. T. McQuade, A. Rose, Z. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11488-11489; d) J. M. Serin, D. W. Brousmiche, J. M. J. Frechet, *Chem. Commun.* **2002**, 2605-2607.
- ⁵⁰ a) C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635-9644; b) A. Adronov, A.; J. M. J. Frechet, *Chem. Commun.* **2000**, 1701-1710; c) M.-S. Choi, T. Yamazaki, I. Yamazaki, T. Aida, *Angew. Chem.* **2003**, *116*, 152-160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 150-158.
- ⁵¹ J. Tolosa, E. Diez-Barra, P. Sanchez-Verdu, Julian Rodriguez-Lopez, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4647-4651.
- ⁵² J. A. Bravo, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *11*, 2565-2571.
- ⁵³ a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795-810; b) S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1959-1976; c) B. Champin, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 358-366; d) S. Bonnet, J.-P. Collin, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1207-1217.
- ⁵⁴ a) P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, V. Balzani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1561-1573; b) S. Durot, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10557-10570; c) P. Bodis, M. R. Panman, B. H. Bakker, A. Mateo-Alonso, M. Prato, W. J. Buma, A. M. Brouwer, E. R. Kay, D. A. Leigh, S. Woutersen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1462-1469; d) S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2279-2294.

- ⁵⁵ a) J.-Y. Wang, J.-M. Han, J. Yan, Y. Ma, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3585-3594; b) H. Onagi, J. Rebek, Jr., *Chem. Commun.* **2005**, 4604–4606.
- ⁵⁶ M. E. Gallina, B. Baytekin, C. Schalley, P. Ceroni, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1528-1535.
- ⁵⁷ G. Accorsi, F. Barigelletti, A. Farrán, F. Herranz, R. M. Claramunt, M. Marcaccio, G. Valentí, F. Paolucci, E. Pinilla, M. Rosario Torres, *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *203*, 166–176.
- ⁵⁸ a) P. F. Heelis, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 15; b) W. M. Moore, R. C. Ireton, *Photochem. Photobiol.* **1977**, *25*, 347.
- ⁵⁹ S. H. Kim, J. S. Kim, S. M. Park, S.-K. Chang, *Org. Lett.* **2006**, *8* (3), 371-374.
- ⁶⁰ G. Destriau, *J. Chim. Phys.* **1936**, *33*, 587-625.
- ⁶¹ R.H. Mauch, *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *92*, 589-597.
- ⁶² Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953–1010.
- ⁶³ a) A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **1953**, *50*, 64-68; b) A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **1953**, *50*, 261-267; c) A. Bernanose, *J. Chim. Phys.* **1955**, *52*, 396-400; d) A. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.* **1955**, *52*, 509-518.
- ⁶⁴ a) H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 300–301; b) H. Kallmann, M. Pope, *Nature* **1960**, *186* (4718), 31–33.
- ⁶⁵ a) R. H. Partridge, *U.S. pat.* 3 995 299, 7. Oktober **1975**; b) R. H. Partridge, *Polymer* **1983**, *24*, 733-738.
- ⁶⁶ C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *App. Phys. Lett.* **1987**, *51* (12), 913-915.
- ⁶⁷ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347* (6293), 539–541.
- ⁶⁸ S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2160-2162.
- ⁶⁹ J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6859-6870.
- ⁷⁰ L. Zuppiroli, L. Si-Ahmed, K. Kamaras, F. Nuesch, M. N. Bussac, D. Ades, E. Moons, M. Gratzel, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *11*, 505-512.
- ⁷¹ a) J. Feng, F. Li, W. B. Gao, S. Y. Liu, Y. Liu, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3947-3949; b) M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 7530-7534; c) K. Itano, H. Ogawa, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 636-638; d) A. C. Morteani, P.

- Sreearunothai, L. M. Herz, R. H. Friend, C. Silva, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 247402 1-4.
- ⁷² C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 608-615.
- ⁷³ J. J. M. Halls, J. Cornil, D. A. dos Santos, R. Silbey, D. H. Hwang, A. B. Holmes, J. L. Bredas, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 5721-5727.
- ⁷⁴ a) F. Xiao, Y.N. Xue, Q.Y. Zhang, *Spectrochim. Act. Part A* **2009**, 74, 498–501; b) F. Xiao, Y.N. Xue, Y.X. Pan, Q.Y. Zhang, *Spectrochim. Act. Part A* **2010**, 77, 638–642; c) Z. Wang, Y. Yang, Y. Cui, Z. Wang, G. Qian, *J. All. Comp.* **2012**, 510, L5–L8.
- ⁷⁵ P. Coppo, M. Duati, V. N. Kozhevnikov, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1840-1844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1806-1810.
- ⁷⁶ G. He, D. Guo, C. He, X. Zhang, X. Zhao, C. Duan, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6248-6251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6132-6135.
- ⁷⁷ a) R. Abbel, C. Grenier, M. J. Pouderoijen, J. W. Stouwdam, P. E. L. G. Leclere, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 833-843; b) R. Wang, J. Peng, F. Qiu, Y. Yang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2787-2789.
- ⁷⁸ R. Varghese, H.-A. Wagenknecht, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9307-9310.
- ⁷⁹ S. Park, J. E. Kwon, S. H. Kim, J. Seo, K. Chung, S.-Y. Park, D.-J. Jang, B. Milian Medina, J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14043-14049.
- ⁸⁰ J. Zhu, H. Bienaymé, (Hrsg.), *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH **2005**, 1. Auflage, XIII-XIV.
- ⁸¹ R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown, T. A. Keating, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29 (3), 123-131.
- ⁸² A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1850**, 75, 27-29.
- ⁸³ M. Passerini, L. Simone, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 51, 126-129.
- ⁸⁴ a) F. Asinger, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 377-378; b) F. Asinger, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 413.
- ⁸⁵ M. S. Edenborough, R. B. Herbert, *Nat. Prod. Rep.* **1988**, 5, 229-246.
- ⁸⁶ I. Hagedorn, H. Tonjes, *Pharmazie* **1957**, 12, 567-580; *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 6362c.
- ⁸⁷ W. Rothe, *Dtsch. Med. Wochenschr.* **1954**, 79, 1080.
- ⁸⁸ R. Beiersdorf, W. Ahrens, *Pharmazie* **1953**, 8, 796-801.
- ⁸⁹ R. A. Lewin, *Pacific Science* **1970**, 24, 356-358.

- ⁹⁰ B. J. Burreson, P. J. Scheuer, J. Finer, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *97*, 4763-4764.
- ⁹¹ a) I. Ryu, N. Sonoda, D. P. Curran, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 177-194; b) H. Josien, D. P. Curran, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 8881-8886.
- ⁹² S. Dixon, R. J. Whitby, *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Weinheim, **2003**, 86-109.
- ⁹³ a) W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30-35; b) J. J. L. M. Cornelissen, J. J. J. M. Donners, R. de Gelder, W. S. Graswinckel, G. A. Metselaar, A. E. Rowan, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **2001**, *293*, 676-680.
- ⁹⁴ A. Dömling, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 306-313.
- ⁹⁵ a) I. Ugi, R. Meyr, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 702-703; b) I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 239-248.
- ⁹⁶ D. Launay, S. Booth, I. Clemens, A. Merritt, M. Bradley, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7201-7203.
- ⁹⁷ I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 492-504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 472-484.
- ⁹⁸ H. Zhao, L. Ivic, J. M. Otaki, M. Hashimoto, K. Mikoshiba, S. Firestein, *Science* **1998**, *279*, 237-242.
- ⁹⁹ V. R. Pinney, *U.S. Pat.* 6 352 032, 5. März **2002**.
- ¹⁰⁰ W. Lieke, *Ann. Chem. Pharm.* **1859**, *112* (3), 316-321.
- ¹⁰¹ A. W. Hofmann, *Ann. Chem.* **1867**, *144* (1), 114-120.
- ¹⁰² W. P. Weber, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13* (17), 1637-1640.
- ¹⁰³ J. U. Nef, *Ann. Chem.* **1892**, *270* (3), 267-335.
- ¹⁰⁴ L. El Kaim, L. Grimaud, A. Schiltz, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3024-3026.
- ¹⁰⁵ a) S. E. Whitney, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3058; b) J. C. Hodges, W. C. Patt, C. J. Connolly, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 449.
- ¹⁰⁶ a) R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3505 - 3509; b) E. Crowe, F. Hossner, M. J. Hughes, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8889 - 9000; c) O. Bayh, H. Awad, F. Mongin, C. Hoarau, L. Bischoff, F. Trecourt, G. Queguiner, F. Marsais, F. Blanco, B. Abarca, R. Ballesteros, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5190 - 5196.
- ¹⁰⁷ a) J. C. Hodges, W. C. Patt, C. J. Connolly, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 449 - 452; b) A. Dondoni, T. Dall'Occo, G. Fantin, M. Fogagnolo, A. Medici, P. Pedrini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 258 - 260.

- ¹⁰⁸ S. E. Whitney, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3058-3063.
- ¹⁰⁹ E. Vedejs, L. M. Luchetta, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1011-1014.
- ¹¹⁰ a) M. C. Pirrung, S. Ghorai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11772-11773; b) M. C. Pirrung, S. Ghorai, T. R. Ibarra-Rivera, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4110-4117.
- ¹¹¹ a) T. A. Keating, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2574-2583; b) J. C. Boehm, W. D. Kingsbury, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2307-2314; c) R. J. Linderman, S. Binet, S. R. Petrich, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 336-337. Korrektur: **1999**, *64*, 8058; d) T. Lindhorst, H. Bock, I. Ugi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 74117420-; e) A. L. Kennedy, A. M. Fryer, J. A. Josey, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1167-1170; f) K. Rikimaru, A. Yanagisawa, T. Kan, T. A. Fukuyama, *Synlett.* **2004**, 41-43.
- ¹¹² S. Sadjadi, M. M. Heravi, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2707-2752.
- ¹¹³ K. Kobayashi, D. Iitsuka, S. Fukamachi, H. Konishi, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7523-7526.
- ¹¹⁴ Q. Cai, F. Zhou, T. Xu, L. Fu, K. Ding, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 340-343.
- ¹¹⁵ P. Imming, R. Mohr, E. Müller, W. Overheu, G. Seitz, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 284.
- ¹¹⁶ N. Chéron, R. Ramozzi, L. El Kaïm, L. Grimaud, P. Fleurat-Lessard, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1361-1366.
- ¹¹⁷ O. Mumm, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 886-893.
- ¹¹⁸ a) I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2229-2233; b) C. Faggi, M. Garcia-Valverde, S. Marcaccini, G. Menchi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 788-791; c) A. Barthelon, L. El Kaïm, M. Gizolme, L. Grimaud, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *35*, 5974-5987.
- ¹¹⁹ A. Ilyin, V. Kysil, M. Krasavin, I. Kurashvili, A. V. Ivachtchenko, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9544-9547.
- ¹²⁰ Z. Ma et al., *J. Comb. Chem* **2006**, *8*(5), 696-704.
- ¹²¹ F. Bonnaterre, M. Bois-Choussy, J. Zhu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4351-4354.
- ¹²² a) J. Kolb, B. Beck, M. Almstetter, S. Heck, E. Herdtweck, A. Dömling, *Mol. Diversity* **2003**, *6*, 297; b) J. Kolb, B. Beck, A. Dömling, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6897.
- ¹²³ T.-F. Niu, C. Cai, L. Yi, *Helv. Chim. Act.* **2012**, *95*, 87-99.
- ¹²⁴ B. D. Dorsey et al., *J. Med. Chem.* **1994**, *37* (21), 3443-3451.
- ¹²⁵ K. Lu, T. Luo, Z. Xiang, Z. You, R. Fathi, J. Chen, Z. Yang, *J. Comb. Chem.* **2005**, *7* (6), 958-967

- ¹²⁶ I. Akritopoulou-Zanze, V. Gracias, J. D. Moore, S. W. Djuric, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3421–3423.
- ¹²⁷ G. Piersanti, F. Remi, V. Fusi, M. Formica, L. Giorgi, G. Zappia, *Org. Lett.* **2009**, *11* (2), 417–420.
- ¹²⁸ F. E. Appoh, M. J. Manning, T. J. Gullon, M. A. Hansen, E. C. Bevans, K. D. M. Hogan, C. S. Turner, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, *6*, 359–364.
- ¹²⁹ Q. Lin, J. C. O'Neil, H. E. Blackwell, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4455–4458.
- ¹³⁰ O. E. Vercillo, C. K. Z. Andrade, L. A. Wessjohann, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 205–208.
- ¹³¹ J. Isaacson, Y. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1845–1848.
- ¹³² M. Waki, J. Meienhofer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6075–6082.
- ¹³³ J.M. Haigh, A. Hussain, M. L. Mimmack, C. R. Lowe, *J. Chromatogr. B* **2009**, *877*, 1440–1452.
- ¹³⁴ E. Cohen, *Ann. Rev. Entomol.* **1987**, *32*, 71–93.
- ¹³⁵ A. Plant, P. Thompson, D. M. Williams, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4870–4873.
- ¹³⁶ a) W. L. Jorgensen, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 724–733; b) B. Ganem, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 463.
- ¹³⁷ E. Ruijter, R. Scheffelaar, R. V. A. Orru, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6358–6371; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6234–6246.
- ¹³⁸ C. Kalinski, H. Lemoine, J. Schmidt, C. Burdack, J. Kolb, M. Umkehrer, G. Ross, *Synthesis* **2008**, *24*, 4007–4011.
- ¹³⁹ a) E. H. Chew, J. Lu, T. D. Bradshaw, A. Holmgren, *FASEB J.* **2008**, *22* (6), 2072–2083; b) K. C. Das, C. K. Das, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2000**, *277* (2), 443–447.
- ¹⁴⁰ J. E. Biaglow, Miller R. A, *Cancer Biol. Ther.* **2005**, *4*, 6–13.
- ¹⁴¹ a) S. Kakolyris, A. Giatromanolaki, M. Koukourakis, G. Powis, J. Souglakos, E. Sivridis, V. Georgoulas, K. C. Gatter, A. L. Harris, *Clin. Cancer Res.* **2001**, *7*, 3087–3091; b) J. Raffel, A. K. Bhattacharyya, A. Gallegos, H. Cui, J. G. Einspahr, D. S. Alberts, G. Powis., *J. Lab. Clin. Med.* **2003**, *142*, 46–51.
- ¹⁴² a) S. J. Kim, Y. Miyoshi, T. Taguchi, Y. Tamaki, H. Nakamura, J. Yodoi, K. Kato, S. Noguchi, *Clin. Cancer Res.* **2005**, *11*, 8425–8430; b) J. Wang, M. Kobayashi, K. Sakurada, M. Imamura, T. Moriuchi, M. Hosokawa, *Blood* **1997**, *89*, 2480–2487; c) M. Yamada, A. Tomida, H. Yoshikawa, Y. Taketani, T. Tsuruo, *Clin. Cancer Res.*

1996, 2, 427–432; d) A. Yokomizo, M. Ono, H. Nanri, Y. Makino, T. Ohga, M. Wada, T. Okamoto, J. Yodoi, M. Kuwano, K. Kohno, *Cancer Res.* **1995**, 55, 4293–4296.

¹⁴³ M. Bararjanian, S. Balalaie, B. Movassagh, H. R. Bijanzadeh, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3277–3279.

¹⁴⁴ a) D. A. Horton, G. T. Bourne, M. L. Smythe, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 893–930; b) E. Mishani, C. S. Dence, T. J. McCarthy, M. J. Welch, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 319–322; c) B. M. Kim, B. E. Evans, K. F. Gilbert, C. M. Hanifin, J. P. Vacca, S. R. Michelson, P. L. Darke, J. A. Zugay, E. A. Smini, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1995**, 5, 2707–2712; d) M. T. Wu, T. J. Ikeler, W. T. Ashton, R. S. L. Chang, V.J. Lotti, W. J. Greenlec, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, 3, 2023–2028; e) P. Chaudhary, R. Kumar, A. K. Verma, D. Singh, V. Yadav, A. K. Chhillar, G. L. Sharma, R. Chandra, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 1819–1826.

¹⁴⁵ a) K. Grohe, H. Heitzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1, 29–37; b) B.D. Dorsey, R. B. Levin, S. L. McDaniel, J. P. Vacca, J. P. Guare, P. L. Darke, J. A. Zugay, E. A. Emini, W. A. Schleif, J. C. Quintero, J. H. Lin, I.-W. Chen, M. K. Holloway, P. M. D. Fitzgerald, M. G. Axel, D. Ostovic, P. S. Anderson, J. R. Huff, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 3443–3451; c) D. Askin, K. K. Eng, K. Rossen, R. M. Purick, K. M. Wells, R. P. Volante, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 673–676; e) K. Rossen, S. A. Weissman, J. Sagar, R. A. Reamer, D. Askin, R. P. Volante, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6419–6422.

¹⁴⁶ a) C. Marti, E. M. Carreira, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 12, 2209–2219; b) C. V. Galliford, K. A. Scheidt, *Angew. Chem.* **2007**, 38, 5326–5336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8748–8758; c) B. M. Trost, M. K. Brennan, *Synthesis* **2009**, 18, 3003–3025.

¹⁴⁷ a) P. P. Graczyk, *J. Med. Chem.* **2007**, 50, 5773–5779; b) J. J.-L. Liao, *J. Med. Chem.* **2007**, 50, 409–424; c) M. E. Noble, J. A. Endicott, L. N. Johnson, *Science* **2004**, 303, 1800–1805; d) D. B. Mendel, A. D. Laird, B. D. Smolich, R. A. Blake, C. Liang, A. L. Hannah, R. M. Shaheen, L. M. Ellis, S. Weitman, L. K. Shawver, J. M. Cherrington, *Anti-Cancer Drug Des.* **2000**, 15, 29–41; e) C. Le Tourneau, C.; Raymond, E.; Faivre, S. *Ther. Clin. Risk Manage.* **2007**, 3, 341–348.

¹⁴⁸ (a) R. Yanada, S. Obika, Y. Kobayashi, T. Inokuma, M. Oyama, K. Yanada, Y. Takemoto, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1632–1642; b) A. Pinto, L. Neuville, J. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3602–3605; c) T. Miura, T. Toyoshima, Y. Takahashi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2009**, 11, 2141–2143; d) W. Erb, L. Neuville, J. Zhu, *J. Org.*

Chem. **2009**, *74*, 3109-3115; e) A. Teichert, K. Jantos, K. Jarms, A. Studer, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3477-3480; f) A. Andreani, S. Burnelli, M. Granaiola, M.; A. Leoni, A. Locatelli, R. Morigi, M. Rambaldi, L. Varoli, M. W. Kunkel, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6922-6924; g) W.-M. Dai, J. Shi, J. Wu, *Synlett.* **2008**, 2716-2720; h) W. R. Bowman, H. Heaney, B. M. Jordan, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6657-6660; i) D. M. D'Souza, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Angew. Chem.* **2004**, *117*, 156-161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 153-158; j) R. Yanada, S. Obika, T. Inokuma, K. Yanada, M. Yamashita, S. Ohta, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6972-6975; k) R. Yanada, S. Obika, M. Oyama, Y. Takemoto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2825-2828; l) R. Shintani, T. Yamagami, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4799-4801; m) A. Pinto, L. Neuville, P. Retaillean, J. Zhu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4927-4930; n) A. Pinto, L. Neuville, J. Zhu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3355-3359; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3291-3295; o) S. Tang, P. Peng, P. Zhong, J.-H. Li, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5476-5480; p) K. Hirao, N. Morii, T. Joh, S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6243-6246; q) J. H. Park, E. Kim, Y. K. Cheng, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4719-4721; r) S. Kamijo, Y. Sasaki, C. Kanazawa, T. Schusseler, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7718-7721; s) T. Miura, Y. Takahashi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1743-1745; t) T. Miura, Y. Takahashi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5075-5077; u) M. R. Fielding, R. Grigg, C. H. Urch, *Chem. Commun.* **2000**, 2239; v) S. Kamijo, Y. Sasaki, C. Kanazawa, T. Schusseler, Y. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7718-7721; w) S. T. Miura, Y. Takahashi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1743-1745; x) T. Miura, Y. Takahashi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5075-5077.

¹⁴⁹ M. Bararjanian, S. Balalaie, F. Rominger, B. Movassagh, H. R. Bijanzadeh, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2806-2812.

¹⁵⁰ H. Quast, S. Aldenkortt, B. Freudenreich, P. Schafer, M. Hagedorn, J. Lehmann, K. Banert, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1659-1666.

¹⁵¹ H. Bock, I. Ugi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 385-389.

¹⁵² H. Kunz, W. Pfrengle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 651-652.

¹⁵³ G. F. Ross, E. Herdtweck, I. Ugi, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 6127-6133.

¹⁵⁴ I. Ugi, F. K. Rosendahl, F. Bodesheim, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *666*, 54-61.

¹⁵⁵ a) I. Ugi, F. K. Rosendahl, F. Bodesheim, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *666*, 54-61; b) N. Kreutzkamp, K. Lämmerhirt, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 394-395; *Angew. Chem.*

Int. Ed. **1968**, 7, 372-373; c) G. Opitz, A. Griesinger, H. W. Schubert, *Justus Lieb. Ann. Chem.* **1963**, 665, 91-101; d) G. Opitz, W. Merz, *Justus Lieb. Ann. Chem.* **1963**, 652, 158-162; e) R. Neidlein, *Arch. Pharm.* **1965**, 298, 491-497; f) R. Neidlein, *Arch. Pharm.* **1964**, 297, 589-592; g) R. Neidlein, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, 3, 382.

¹⁵⁶ H. Bienaymé, K. Bouzid, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2735-2738.

¹⁵⁷ a) I. Ugi, F. K. Rosendahl, F. Bodesheim, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 666, 54-61; b) K. M. Short, B. W. Ching, A. M. M. Mjalli, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7489-7492.

¹⁵⁸ a) D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 878-893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 789-804; b) G. Opitz, W. Merz, *Justus Lieb. Ann. Chem.* **1962**, 652, 163-175; c) N. Kreutzkamp, K. Lämmerhirt, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 394-395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 372-373; d) D. S. Matteson, R. A. Bailey, *Chem. Ind.* **1967**, 191-198.

¹⁵⁹ e) I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 386; f) I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 267-268.

¹⁶⁰ a) H. Groß, J. Gloede, I. Keitel, D. Kunath, *J. Prakt. Chem.* **1968**, 37, 192-199; b) T. A. Keating, R. W. Armstrong, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 867-871; c) E. Haslinger, *Monatsh. Chem.* **1978**, 109, 749-750.

¹⁶¹ G. B. Arrowsmith, G. H. Jeffery, A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2072-2078.

¹⁶² R. Todesco, J. Gelan, H. Martens, J. Put, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7304-7312.

¹⁶³ H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68, 141-142.

¹⁶⁴ Z. Qing, P. Audebert, G. Clavier, R. Meallet-Renault, F. Miomandre, J. Tang, *New J. Chem.* **2011**, 35, 1678-1682.

¹⁶⁵ D. F. Eaton, *Pure & Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107-1114.

¹⁶⁶ Hu et al., *Chin. Chem. Lett.* **2006**, 17 (3), 333-336.

¹⁶⁷ a) C. Lagrost, D. Carrie, M. Vaultier, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 745-752; b) I. A. Profatilova, A. A. Bumber, I. E. Tolpygin, V. P. Rybalkin, T. N. Gribanova, I. E. Mikhailov, V. A. Bren, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, 75, 1774-1781; c) C. V. Stevani, S. M. Silva, W. J. Baader, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4037-4046; d) M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9709-9714; e) R. L. Donkers, F. Maran, D. D. M. Wayner, M. S. Workentin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7239-7248; f) R. Dietz, M. E. Peov, *Trans. Faraday Soc.*

1966, 62, 3535-3542; g) C. Sato, K. Kikuchi, K. Okamura, Y. Takahashi, T. Miyashi, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16925-1693; h) I. Al-Ansari, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 593-599.

¹⁶⁸ F. J. Dekker, N. J. de Mol, M. J. E. Fischer, R. M. J. Liskamp, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 1241-1244.

¹⁶⁹ R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874-922.

¹⁷⁰ S. A. Martin-Brown, Y. Fu, G. Saroja, M. M. Collinson, D. A. Higgins, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 486-494.

¹⁷¹ N. Agorastos, L. Borsig, A. Renard, P. Antoni, G. Viola, B. Spingler, P. Kurz, R. Alberto, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3842-3852.

¹⁷² Organikum, 21. Auflage, H. G. O. Becker, R. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**.

¹⁷³ H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.

¹⁷⁴ S. Hamai, F. Hirayama, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 83-89.

¹⁷⁵ J. Bramhall, *Biochemistry* **1986**, 25, 3479-3489.

¹⁷⁶ N. Nijegorodov, R. Mabbs, *Spectrochim. Act. A* **2001**, 57, 1449-1462.

¹⁷⁷ Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, I. B. Berlman, Academic Press, N.Y, **1971**.

¹⁷⁸ W. Sun, H. Bandmann, T. Schrader, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7701-7707.

¹⁷⁹ Lars Schneider *Dissertation* **2001**, Universität Düsseldorf.