

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Hemithioindigo-basierte molekulare Motoren und deren
supramolekulare Anwendungen**

Kerstin Sabine Grill

(geb. Hoffmann)

aus

Traunstein, Deutschland

2023

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Henry Dube betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

Traunreut, den 07.02.2023

Kerstin Grill

Dissertation eingereicht am: 07.02.2023

1. Gutachter: Prof. Dr. Henry Dube

2. Gutachter: Prof. Dr. Konstatin Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am: 17.03.2023

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Henry Dube* bedanken. Vielen Dank, dass ich auf so einem fantastischen und abwechslungsreichen Forschungsgebiet arbeiten durfte, für deine „Schubser“, wann immer sie nötig waren und das unerschütterlich entgegenbrachte Vertrauen während der gesamten Laborzeit und darüber hinaus. Ich habe die offenen Diskussionen stets sehr geschätzt und bin mir sicher, dass du noch viele Studenten mit deiner Leidenschaft für Forschung anstecken wirst. Danke, dass ich Teil der Reise und der „AK Dube family“ sein durfte!

Ein großer Dank gilt auch dem *Fonds der Chemischen Industrie*, welcher die ersten 2 Jahre meiner Doktorarbeit und Forschungsergebnisse in Form eines Chemiefonds Stipendiums (Do 199/53) unterstützt hat.

Ich möchte mich recht herzlich bei allen *Professoren des Prüfungskomitees* für ihre Zeit und das Interesse an dieser Arbeit bedanken, allen voran dem Zweitgutachter *Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff*.

Von Herzen bedanken möchte ich mich auch bei der *Analytikabteilung* des Departments. Danke an *Dr. David Stephenson*, *Claudia Ober* und *Petra Keilholz* sowie *Sonja Breitenstein* für all die nervenaufreibende Stunden vor dem NMR-Gerät und eure Engelsgeduld mit mir und meinen Motoren. Danke an *Sonja Kosak* für die Messung der EI-Spektren, ihren immer gefüllten Süßigkeitenkorb und die netten Schwätzchen zwischendurch. Danke an *Dr. Peter Mayer* für die hervorragende Arbeit beim Messen und Lösen all meiner Kristallstrukturen und den vielen Versuchen, bei denen es ein Kristall hätte sein sollen. Danke an *Susi Ebert* und *Robert Eicher* für die Messung der Elementaranalysen. In diesem Zusammenhang möchte ich außerdem *Carrie Louis* für die Betreuung des NMR-Gerätes im 4. Stock danken, für die Unterstützung, wann immer es schnell gehen musste und die rettenden Anrufe bei allen „Schatzis“, wenn einmal wieder die queue gelöscht war.

Vielen Dank an alle *Kooperationspartner*, die zum Erfolg dieser Arbeit und den daraus entstandenen Publikationen beigetragen haben. Ich danke *Dr. Florian Rott*, *Dr. Sven Oesterling* und *Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle* (Theoretische Femtochemie, Department Chemie, LMU) sowie *Prof. Dr. Eberhard Riedle* (BioMolekulare Optik, Department Physik, LMU) und ganz besonders *Dr. Roland Wilcken* für den unermüdlichen Einsatz und die produktive Zusammenarbeit. Meinen Dank aussprechen möchte ich auch *Dr. Alexander Riss*, *Dr. Knud Seufert* und *Prof. Dr. Wilhelm Auwärter* (Oberflächen- und Grenzflächenphysik, Department Physik E20; TUM) für die Messungen am STM und die daraus entstandenen glamour shots der Motoren. Der zweimonatige Exkurs ins Leben eines Oberflächenphysikers haben mir sehr viel Spaß gemacht und ich durfte wahnsinnig viel von euch lernen!

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Praktikanten *Johannes Singer*, *Bernadette Willibald*, *Marleen Bérouti* und *Laura Köttner*. Danke für eure harte Arbeit und das entgegengebrachte Vertrauen. Euch betreuen zu dürfen, hat mir sehr viel Spaß gemacht und auch ich durfte an dieser Aufgabe wachsen.

Aufrichtig bedanken möchte ich mich auch bei *Frau Sattler* für ihren 10-Finger-Schreibkurs an der LMU im WS 2018/19. Danke, dass ich diese Arbeit nicht im „Adler-such-System“ verfassen musste!

Und nun zu meinen lieben *Kollegen* aus dem *AK Dube*, die so viel mehr als nur PhD-Mitstreiter waren:

Dr. Manuel Güntner möchte ich für die Betreuung meines F-Praktikums danken, aus dem letztlich sogar eine Publikation entstanden ist und durch welches ich den *AK Dube* erst kennenlernen durfte.

Dr. Monika Schildhauer danke ich dafür, dass Sie meinen sprichwörtlichen Fuß in der Tür gepackt und reingezogen hat. Danke, dass ich meine Masterarbeit unter deinen Fittichen machen und auch später so wahnsinnig viel von dir lernen durfte. Mit dir hat sich der Laboralltag nie wie Arbeit angefühlt. Danke auch für all die Bouldersessions, Läufe mit und ohne Hindernissen, Musicalerlebnisse, Dancebattles, kulinarischen Schmankerl und ein Lachen an jedem einzelnen Tag. Monikarr – **gogong** – es war mir eine Ehre!

Ein großes Dankeschön auch an *Dr. Ludwig Huber*, der mir (wie ein wahrer König) erlaubt hat auf sein Forschungsthema aufzuspringen. Ich hätte mir keinen reibungsloseren Start wünschen können. Danke für die großartige Zusammenarbeit im Zuge dieser Publikation und darüber hinaus.

Danken möchte ich weiterhin *Dr. Edgar Uhl* meinem absolut besten Boulderbuddy. Danke, dass du mich jede Woche in deinem roten Flitzer mitgenommen hast, für das gemeinsame Tüfteln an so mancher harten Route und für deine Geduld bei „Nur noch ein Mal..“. Ich habe die Abende immer sehr genossen und so konnte auch ein Montag zum schönsten Tag der Woche werden. Auf das wir mit 60 noch den Westen unsicher machen mögen!

Ich bedanke mich bei *Dr. Christian Petermayer* für all seine Reparaturen, die den Laden technisch am Laufen gehalten haben, und seine immer hilfsbereite Art. Danke auch für dein besonderes Kunstwerk zur Hochzeit. Es hat einen Ehrenplatz im Fotoalbum. Ich habe selten so eine verrückte Persönlichkeit getroffen wie dich. Du hast meinen Horizont definitiv erweitert!

Dem Mann mit den wohl coolsten Socken im AK, *Dr. Thomas Bartelmann*, möchte ich für all die lustigen Mittagsrunden, sein ansteckendes Lachen und das beste Kichererbsencurry ganz Münchens danken. Du weißt nicht nur, wie man einen Kaffee ordentlich verfeinert, sondern auch Doktor- & Weihnachtsfeiern twerkt ähhh.. rockt!

Esteban, T-Bän, Estebonita, Tebaño Estebonanza, Lästeban, Thumsi-Brumsi, Fiesteban, Gossibän, Südban, TC-Ban, Lab.dont.Gottloben!!!, 07.Ban.Ereben..... (*Dr. Stefan Thumser*) danke ich für seine Unterstützung in allen quantenchemischen Lebens- und Glaubensfragen und den morgendlichen Kaffeeklatsch. Ein Gespräch mit deiner Beteiligung war immer ein Abenteuer, was verquere Wendungen anging und mit Sicherheit von Lachen begleitet! Danke für die vielen SCHILDHAUER, die du uns beschert hast!

Dr. Aaron Gerwien, danke ich für all seine „Oh Maaaaaann“ und „sorryyyyyy“, die den Laboralltag so oft erheitert haben, sowie seinen ansteckenden Arbeitsgeist! Mit dir zu diskutieren hat immer Spaß

gemacht. Ich freue mich, dass wir den Weg von der Erstvorlesung bis zum Endboss gemeinsam bestreiten durften.

Vielen lieben Dank auch an *Nicolai Bach*, meinem Cocktail partner in crime, für all die liebenswerten Augenroller und die musikalischen Leckerbissen an den bullshit Freitagen.

„Schnäuzelchen“ *Benjamin Regen-Pregizer* danke ich für seinen sprühenden, wienerisch angehauchten Charme und dafür, dass er stets für jeden Spaß zu haben war. Mit dir zusammenzuarbeiten war immer unkompliziert und entspannt. Du warst ein super bench-Kollege! Schön, dass wir uns kennenlernen durften.

Laura Köttner sage ich Danke für ihre liebenswerte Art, die spaßige Zeit innerhalb und außerhalb des Labors und all unsere Telefonate. Du bist mir sehr ans Herz gewachsen und ich habe mich wahnsinnig über deinen Entschluss eines PhDs in dieser Bande gefreut.

Ich bedanke mich auch bei *Florian Kink* und *Dr. Sandra Wiedbrauk* für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und *Fabien Kohl* für die gute, wenn auch leider nur kurze Zusammenarbeit.

Ein besonderer Dank gilt allen, die sich bei der Korrekturlesung dieser Arbeit beteiligt haben, *Nadine Hoffmann*, *Laura Köttner*, *Nicolai Bach*, *Benjamin Regen-Pregizer*, *Fabien Kohl*, *Maximilian Sacherer*, *Lili Reissenweber*, *Manuel Valentin* und *Verena Josef*. Insbesondere möchte ich mich bei allen Erlangenern für die Unterstützung bedanken, obwohl wir uns teils wirklich nur virtuell kennenlernen konnten.

Danke lieber *AK Dube*, für all die gemeinsamen Unternehmungen, spaßigen Mittagsrunden und legendären Feiern. Ihr wart das beste Team, dass man sich nur vorstellen kann! Ich wünsche euch allen von Herzen beruflich wie privat alles Gute und hoffe wir bleiben in Kontakt.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei *Elisabeth Weiss* bedanken, die mir nicht nur ein Dach über dem Kopf, sondern ein wahres Zuhause geschenkt hat. Die Zeit bei dir und unserer quality times werde ich immer im Herzen tragen.

Zuletzt danke ich meiner Familie, allen voran meinen Eltern *Simone* und *Josef Hoffmann* sowie meinen Großeltern *Margarete* und *Jakob Hoffmann*, die mich mein ganzes Leben lang liebevoll begleitet und unterstützt haben und deren finanzielle Hilfe das alles erst möglich gemacht hat.

Danke an meine Schwiegermutter *Agnes* und *Wolfgang Grill* für das beste Büro der Welt, eine (fast) immer offene (Balkon-)Türe und die willkommenen Abwechslungen in Form eines kurzen Ratsches oder Kaffees während der unendlich langen Schreibphase.

Bei meiner Schwester *Nadine Hoffmann* bedanke ich mich für all die gemeinsamen Kochabende, Citytouren und Unternehmungen. Ich bin sehr dankbar für die vielen Momente, die wir nach deinem

Studienstart in München wieder miteinander teilen durften. Du hast es auch bald geschafft und ich bin stolz auf dich!

Florian Grill, ohne dich an meiner Seite wäre ich vermutlich durchgedreht. Danke, dass du knapp 10 Jahre Wochenendbeziehung mit mir durchgestanden hast, für deine Geduld während jeder noch so unausstehlichen Laune von mir in der darauffolgenden Schreibphase und für all deine Unterstützung in Form von aufbauenden Worten oder tatkräftiger Art, um mir den Rücken im Alltag freizuhalten. Das Türschild *Familie Dr. Grill* ist damit mehr als verdient. Ich liebe dich!

In liebevoller Erinnerung an

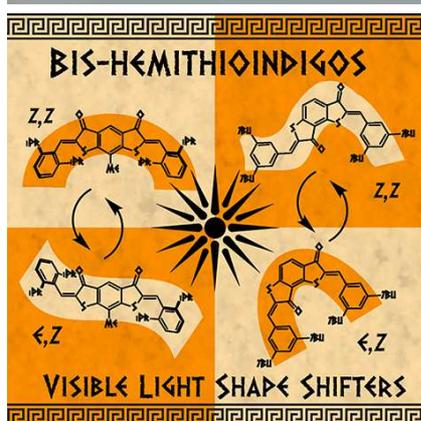
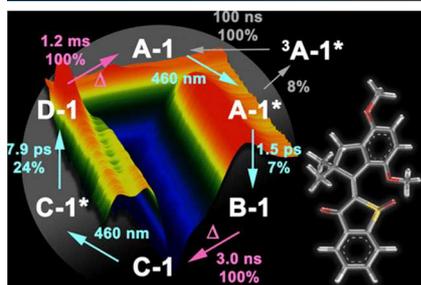
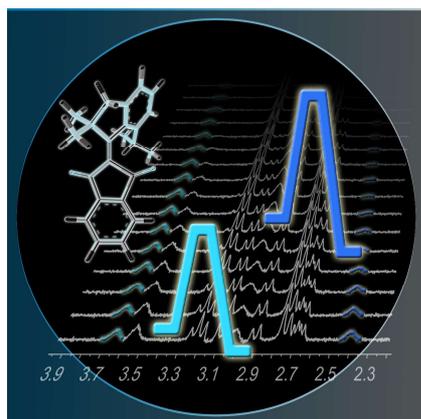
Elisabeta Găvăgină

am reușit

„Denn Gott hat eine Zeit gesetzt für jedes Ding und jedes Werk“

Kohelet 3,1

Publikationsliste



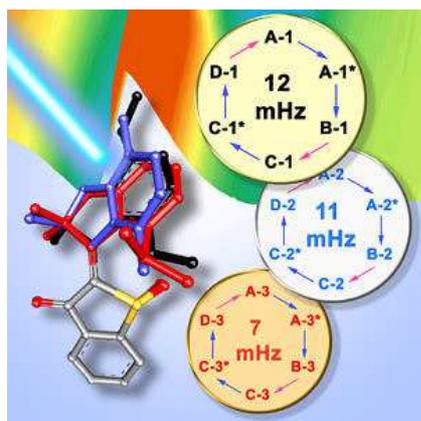
L. A. Huber, K. Hoffmann, S. Thumser, N. Böcher, P. Mayer, H. Dube*, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14728-14731. **Direct Observation of Hemithioindigo-Motor Unidirectionality.** (doi: 10.1002/ange.201708178); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 14536-14539. (doi: 10.1002/anie.201708178) Gehighlightet in *Synfacts* **2018**, *14*, 0080 (doi: 10.1055/s-0036-1591087) und *Laborpraxis* **2017**, *41*, 34-35.

R. Wilcken⁺, M. Schildhauer⁺, F. Rott⁺, L. A. Huber, M. Guentner, S. Thumser, K. Hoffmann, S. Oesterling, R. de Vivie-Riedle, E. Riedle, H. Dube*, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5311-5318. **Complete Mechanism of Hemithioindigo Motor Rotation.** (doi: 10.1021/jacs.8b02349)

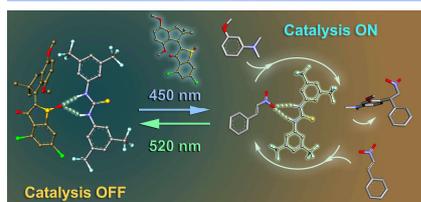
⁺ haben gleichermaßen zur Publikation beigetragen

K. Hoffmann, P. Mayer, H. Dube*, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1979-1983. **A Hemithioindigo Molecular Motor for Metal Surface Attachment.** (doi: 10.1039/C8OB02424C)

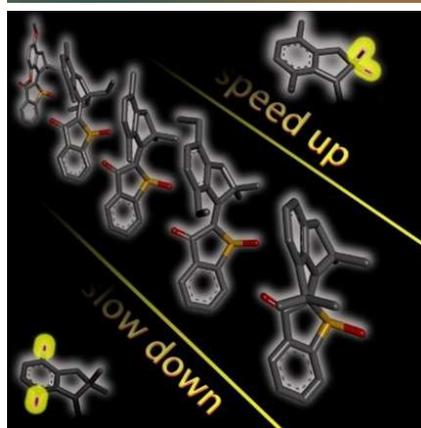
K. Hoffmann, M. Guentner, P. Mayer, H. Dube*, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1244-1252. **Symmetric and Nonsymmetric Bis-Hemithioindigos - Precise Visible Light Controlled Shape-Shifters.** (doi: 10.1039/C9QO00202B)



R. Wilcken, L. Huber, K. Grill, M. Guentner, M. Schildhauer, S. Thumser, E. Riedle, H. Dube, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 13507. **Tuning the Ground and Excited State Dynamics of Hemithioindigo Molecular Motors by Substituents.** (doi: 10.1002/chem.202003096)



K. Grill, H. Dube*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19300–19307. **Supramolecular Relay-Control of Organocatalysis with a Hemithioindigo-based Molecular Motor.** (doi: 10.1021/jacs.0c09519) Gehighlightet in *Spotlights*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18999–19000. (doi: 10.1021/jacs.0c11521)



L. A. Huber, S. Thumser, K. Grill, D. Voßiek, N. N. Bach, P. Mayer, H. Dube*, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10758. **Steric Effects on the Thermal Processes of Hemithioindigo Based Molecular Motor Rotation.** (doi: 10.1002/chem.202100950R2)

Die Titelbilder der Publikationen werden mit Genehmigung gezeigt. Das Copyright © obliegt den in den Referenzen angegebenen Journalen.

Beiträge

- ^[I] *Dr. Ludwig Huber* Entwicklung der alternativen Syntheseroute für sterisch anspruchsvolle molekulare Motoren
- ^[II] *Niklas Böcher* Synthese und Analytik von **7**, **8** und **10**
- ^[III] *Dr. Aaron Gerwien* Bereitstellung von 1-(2,2-Dibromovinyl)-4-methoxybenzol (als Edukt für die Synthese von **79**)
- ^[IV] *Dr. Stefan Thumser* Quantenchemische Berechnungen zu Motor **5** im Grundzustand
- ^[V] *Dr. Peter Mayer* Messung aller kristallographischer Daten sowie deren Strukturlösung
- ^[VI] *Dr. Roland Wilcken* Transiente Messungen von Motor **1** und **5**
- ^[VII] *Dr. Florian Rott* Theoretische Berechnungen des Energieprofils von Motor **1** im angeregten Zustand
- ^[VIII] *Dr. Edgar Uhl* Entwicklung der optimierten Kondensationsmethode zur Herstellung von HTI-Derivaten mit BCl₃ als *Lewis*-Säure
- ^[IX] *Marleen Bérouti* IR und Verbesserung der Ausbeute von **38** und **39**; Smp. und EA von **38**; Analytik und Verbesserung der Ausbeute von **40** und **41**; Synthese und Analyse sowie Versuche zur Katalysekontrolle von **36** und **37**
- ^[X] *Dr. Alexander Riss* Unterstützung bei den STM-Messungen von **42**
- ^[XI] *Dr. Knud Seufert* Unterstützung bei den STM-Messungen von **42**; STM-Messungen von **43**
- ^[XII] *Bernadette Willibald* Elementaranalyse von **23**
- ^[XIII] *Dr. Manuel Güntner* Erstmalige Synthese, Kristallisation und HRMS (EI⁺) von **53** und **56**
- ^[XIV] *Prof. Dr. Henry Dube* Synthese von **55**

Abkürzungsverzeichnis

2-PrOH	2-Propanol
A	Absorption [a.u.]
a.u.	willkürliche Einheit (<i>engl. arbitrary unit</i>)
Äquiv.	Äquivalent
ber.	berechnet
BPin	Pinakolatodiboron
bpy	Bipyridin
br	breit
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
ca.	circa
CCM	Modus konstanten Tunnelstroms bei Rastertunnelmikroskopie (<i>engl. Constant-Current-Mode</i>)
CD	Circulardichroismus (<i>engl. Circular Dichroism</i>)
CHM	Modus konstanter Höhe bei Rastertunnelmikroskopie (<i>engl. Constant-Height-Mode</i>)
COSY	2D-homonuklear korreliertes NMR-Spektrum basierend auf ^1H - ^1H -Kopplungen über mehrere Bindungen (<i>engl. Correlated Spectroscopy</i>)
d	Duplett
<i>d</i>	Schichtdicke [cm]
d. h.	das heißt
DADS	Abnahme-Differenz-Spektren (<i>engl. Decay-Associated Difference Spectra</i>)
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DMAP	Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
<i>E</i>	Elektronenenergie
EA	Elementaranalyse
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss (<i>engl. enantiomeric excess</i>)
EI ⁺	Elektronenstoßionisation

<i>engl.</i>	englische Übersetzung
ESA	Absorption des angeregten Zustands (<i>engl. Excited State Absorption</i>)
Et	Ethyl
Et ₃ N	Triethylamin
EtOAc	Ethylacetat
exp.	experimentell
FC	<i>Franck-Condon</i>
GCMS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (<i>engl. Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>)
gef.	gefunden
GGW	Gleichgewicht
<i>grc.</i>	altgriechische Übersetzung
GSB	Grundzustandsbleichung (<i>engl. Ground State Bleach</i>), fehlende Grundzustandsabsorption
hept	Heptett
HMBC	2D-heteronuklear korreliertes NMR-Spektrum mit Kopplungen (¹ H- ¹³ C) über mehrere Bindungen (<i>engl. Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>)
HOMO	Höchstgelegenes besetztes Molekülorbital (<i>engl. Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>engl. High Performance Liquid Chromatography</i>)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (<i>engl. High Resolution Mass Spectrometry</i>)
HSQC	2D-heteronuklear korreliertes NMR-Spektrum mit Kopplungen (¹ H- ¹³ C) über eine Bindung (<i>engl. Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>)
HTI	Hemithioindigo
<i>i</i> Hex	<i>iso</i> -Hexan
IP	Isosbestischer Punkt
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	Interkombination (<i>engl. Intersystem Crossing</i>)
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion [s ⁻¹]
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
kat.	katalytisch
KD	Konische Durchschneidung
konfig.	konfiguriert
konz.	konzentriert
KO <i>t</i> Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat

l	flüssiger Aggregatzustand (<i>engl. liquid</i>)
lat.	lateinische Übersetzung
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Niedrigstgelegenes unbesetztes Molekülorbital (<i>engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
m	medium (<i>engl. medium</i>)
m	Multipllett
M	Molar [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
m-	meta-
m/z	Masse/Ladung
Max	Maximum
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
Min	Minimum
mind.	mindestens
mM	Millimolar [$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$]
[M] ⁺	Molekülion
[M + H] ⁺	Quasi-Molekülion
NaOMe	Natriummethanolat
nBuLi	n-Butyllithium
nHept	n-Heptan
ⁿ J(X,Y)	Kopplungskonstante [Hz] über n Bindungen (n = 2, 3, 4, 5) zwischen den Kernen X und Y ((X,Y) = (H,H), (C,F))
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>engl. Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (<i>engl. Nuclear Overhauser Effect</i>)
NOESY	2D-homonuklear korreliertes NMR-Spektrum basierend auf ¹ H- ¹ H-Wechselwirkungen zwischen koppelnden Kerndipolen über räumliche Nähe (<i>engl. Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy</i>)
o-	ortho-
OMBE	organische Molekularstrahlepitaxie (<i>engl. Organic Molecular Beam Epitaxy</i>)
OMe	Methoxy
p-	para-
p.a.	analysenrein (<i>lat. pro analysi</i>)
PD	photoinduzierte Zersetzung (<i>engl. Photodegradation</i>)
PEG	Polyethylenglykol

ppm	Millionstel (<i>engl. parts per million</i>)
PSS	Photostationärer Zustand (<i>engl. Photo Stationary State</i>)
<i>puriss</i>	reinst (Stoffgehalt mind. 99 %)
<i>purum</i>	rein (Stoffgehalt mind. 97 %)
q	Quartett
R_f	Retentionsfaktor
<i>s</i>	stark (<i>engl. strong</i>)
s	Singulett
S_n	Singulettzustand des Grundzustands ($n = 0$), 1. angeregten Zustands ($n = 1$), 2. angeregten Zustands ($n = 1$), etc.
S.	Seite
SAM	Selbstorganisierende Monoschicht (<i>engl. Self-Assembled Monolayer</i>)
Sdp.	Siedepunkt [$^{\circ}\text{C}$]
Smp.	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>engl. Scanning Tunneling Microscope</i>)
SURMOF	metallorganische Gerüstverbindung verankert auf einer Oberfläche (<i>engl.: Surface-anchored Metal-Organic Frameworks</i>)
t	Triplett
<i>t</i>	Zeitpunkt
<i>T</i>	Temperatur
TA	transiente Absorption
<i>t</i> BuOH	<i>tert</i> -Butylalkohol
THF	Tetrahydrofuran
TOC	Inhaltsverzeichnis (<i>engl. Table Of Content</i>)
T_{Tiegel}	Tiegeltemperatur beim Aufdampfen einer Probe auf eine metallische Oberfläche mittels OMBE im Rastertunnelmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum (<i>engl. Ultra High Vacuum</i>)
UV/Vis	ultravioletter und sichtbarer Teil des elektromagnetischen Spektrums (<i>engl. Ultraviolet/Visible</i>)
ÜZ	Übergangszustand
V	Volumen
<i>V</i>	Potential
<i>vs</i>	sehr stark (<i>engl. very strong</i>)
<i>vw</i>	sehr schwach (<i>engl. very weak</i>)
<i>w</i>	schwach (<i>engl. weak</i>)
XPhos	Dicyclohexyl[2',4',6'-tris(propan-2-yl)[1,1'-biphenyl]-2-yl]phosphan
z. B.	zum Beispiel

Sonderzeichen:

δ	chemische Verschiebung [ppm]
ΔG	Gibbs-Energieunterschied, freier Enthalpieunterschied [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] bzw. [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]
ΔG^\ddagger	Gibbs-Aktivierungsenergie, freie Aktivierungsenthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] bzw. [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]
ε	molarer Absorptionskoeffizient [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
ε_{Max}	molarer Absorptionskoeffizient [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] am Absorptionsmaximum
λ	Wellenlänge [nm]
Ψ	Wellenfunktion
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
∞	Unendlich

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	1
2	Einleitung	3
2.1	Einführung in die Photochemie.....	3
2.1.1	Licht und dessen Wechselwirkung mit Materie	3
2.1.2	Photochemische Reaktionen	9
2.1.3	Photoschalter	12
2.2	Molekulare Maschinen.....	16
2.2.1	Definition und Designprinzipien.....	16
2.2.2	Lichtbetriebene Rotationsmotoren	19
2.2.3	Anwendungen – von Oberflächen bis Katalyse	22
2.3	Hemithioindigo (HTI).....	31
2.3.1	Eigenschaften von HTI.....	31
2.3.2	HTI als molekularer Motor	36
3	Methylierter HTI-Motor – Substitution am Indanon-Teil.....	41
3.1	Einführung und Zielsetzung	41
3.2	Synthese	43
3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	53
3.3.1	Konformationsanalyse.....	53
3.3.1.1	DFT-optimierte Geometrien.....	54
3.3.1.2	Trennung stabiler Isomere.....	54
3.3.1.3	Konformation im Festkörper – Röntgenkristallstrukturanalyse.....	56
3.3.1.4	Konformation in Lösung – NMR-Charakterisierung und thermische Stabilität der Doppelbindung und des Sulfoxids	59
3.3.2	Photophysikalische Eigenschaften	73
3.3.2.1	Absorptionsverhalten – Molare Absorptionskoeffizienten und Circular dichroismus.....	73
3.3.2.2	Schaltverhalten – PSS und Quantenausbeute.....	76
3.3.3	Motoranalyse.....	79
3.3.3.1	Tiefemperatur-Untersuchungen	81

3.3.3.2	NMR-Spektren	87
3.3.3.3	Energieprofil des Grundzustands	91
3.3.4	Vergleich des methylierten Motors 5 mit dem ersten HTI-Motor 1	94
3.3.4.1	Motorfunktion und Energieprofil im Grundzustand	94
3.3.4.2	Transiente Messungen und Energieprofil im angeregten Zustand.....	95
3.4	Zusammenfassung und Ausblick	113
4	Chlorierte HTI-Motoren – Substitution am Thioindigo-Teil	117
4.1	Einführung und Zielsetzung	117
4.2	Synthese	118
4.3	Ergebnisse und Diskussion.....	126
4.3.1	Konformationsanalyse.....	126
4.3.1.1	Konformation im Festkörper – Röntgenkristallstrukturanalyse.....	127
4.3.1.2	Konformation in Lösung – NMR-Charakterisierung und thermische Stabilität der Doppelbindung.....	130
4.3.2	Photophysikalische Eigenschaften	146
4.3.3	Motoranalyse.....	153
4.3.3.1	Tieftemperatur-Untersuchungen	154
4.3.3.2	Energieprofil des Grundzustands	159
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	165
5	Supramolekulare Organokatalysekontrolle.....	169
5.1	Einführung und Zielsetzung	169
5.2	Ergebnisse und Diskussion.....	171
5.2.1	Bindungsstudien	171
5.2.1.1	Bindungsgeometrie.....	172
5.2.1.2	Bindungsstärke und Bindungsstöchiometrie	177
5.2.1.3	Photochemische Bindungskontrolle	187
5.2.2	Katalysekontrolle	192
5.2.2.1	Konzept der Katalysekontrolle.....	192
5.2.2.2	Modellreaktion – <i>Michael Addition</i>	193
5.2.2.3	Katalyseeinfluss der reinen Motorisomere A-19 und C-19	194

5.2.2.4	Photochemische Katalysekontrolle	198
5.2.3	Modularität der Katalysekontrolle	206
5.2.3.1	Squaramid-Katalysator.....	207
5.2.3.2	Alternative Motoren	214
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	219
6	HTI-basierte molekulare Motoren für metallische Oberflächen	223
6.1	Einführung und Zielsetzung	223
6.2	Synthese	225
6.3	Ergebnisse und Diskussion.....	233
6.3.1	Konformationsanalyse.....	233
6.3.1.1	Konformation im Festkörper – Strukturmodell auf einer metallischen Oberfläche.....	234
6.3.1.2	Konformation in Lösung – NMR-Charakterisierung und thermische Stabilität der Doppelbindung.....	238
6.3.2	Photophysikalische Eigenschaften	257
6.3.3	Motoranalyse.....	262
6.3.3.1	Tiefemperatur-Untersuchungen	263
6.3.3.2	Energieprofil des Grundzustands	265
6.3.4	Oberflächen-Messungen mittels STM	268
6.3.4.1	Aufdampfen HTI-basierter Motoren auf metallische Oberflächen.....	268
6.3.4.2	Oberflächenmotor 42 auf Ag(111).....	271
6.3.4.3	Oberflächenmotor 42 auf Au(111).....	279
6.3.4.4	Oberflächenmotor 43	283
6.4	Zusammenfassung und Ausblick	288
7	Experimenteller Teil.....	293
7.1	Materialien	293
7.1.1	Chemikalien und Lösemittel	293
7.1.2	Lichtquellen.....	293
7.2	Methoden.....	294
7.2.1	Gewichtsbestimmung	294
7.2.2	Trockenes Arbeiten unter Schutzgas.....	294

7.2.3	Chromatographie.....	294
7.2.3.1	Dünnschichtchromatographie (DC)	294
7.2.3.2	Säulenchromatographie.....	294
7.2.3.3	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).....	295
7.2.4	Schmelzpunktbestimmung	295
7.2.5	Elementaranalysen (EA)	295
7.2.6	Röntgenkristallstrukturanalysen.....	295
7.2.7	Massenspektrometrie.....	295
7.2.7.1	Gaschromatographie gekoppelte Massenspektren (GCMS)	295
7.2.7.2	Hochauflösende Massenspektren (HRMS)	296
7.2.8	Spektroskopie.....	296
7.2.8.1	¹ H- und ¹³ C-Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	296
7.2.8.2	Infrarotspektroskopie (IR).....	297
7.2.8.3	UV/Vis-Spektroskopie	297
7.2.8.4	CD-Spektroskopie	299
7.2.8.5	Transiente Absorptionsspektroskopie (TA)	300
7.2.9	Rastertunnelmikroskopie (STM).....	300
7.2.10	Isomerisierungsstudien.....	304
7.2.10.1	Bestrahlungsstudien mittels UV/Vis-Spektroskopie und isosbestische Punkte ...	304
7.2.10.2	Bestrahlungsstudien mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie und Bestimmen des PSS..	305
7.2.10.3	Tiefemperatur-Isomerisierungsstudien mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	306
7.2.10.4	Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie.....	307
7.2.10.5	Berechnung thermischer Barrieren (ΔG^\ddagger) und Energieunterschiede (ΔG).....	307
7.2.10.6	Quantenausbeute	312
7.2.11	Bindungsstudien.....	314
7.2.11.1	Bestimmung der Bindungskonstanten und Bindungsstöchiometrie.....	315
7.2.11.2	Bindungsstöchiometrie mittels Job Plot.....	320
7.2.12	Katalyseexperimente	321
7.2.13	Quantenchemische Berechnungen	325
7.3	Synthesevorschriften	327

7.3.1	Moleküle dieser Arbeit.....	327
7.3.2	Andere erfolgreiche Synthesen	364
8	Röntgenkristallstrukturdaten	395
9	xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien.....	407
10	Literaturverzeichnis.....	425

1 Zusammenfassung

Diese Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung Hemithioindigo-basierter molekularer Motoren und deren supramolekularen Anwendungen. Es wird der Rotationszyklus HTI-basierter Motoren analysiert und bewiesen, Einflüsse von Substituenten auf das System untersucht und erstmals der Einsatz HTI-basierter Motoren zur supramolekularen Kontrolle einer Katalysereaktion sowie auf metallischen Oberflächen beschrieben. Die Arbeit gliedert sich im Wesentlichen in vier Teile (Kapitel 3–6). Detaillierte Zusammenfassungen sind am Ende der jeweiligen Kapitel zu finden.

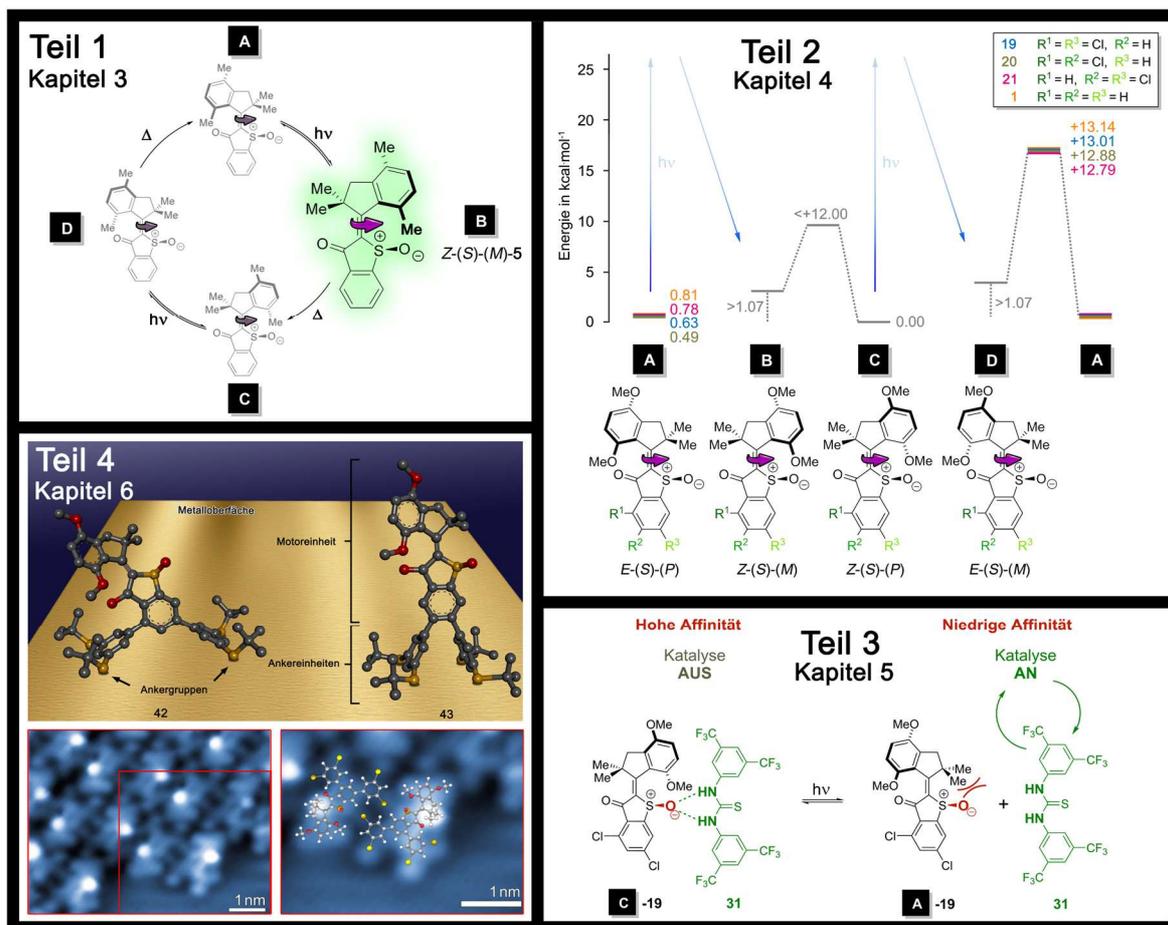


Abbildung 1 Collage bestehend aus ausgewählten Bildern der vier Hauptkapitel 3–6 dieser Arbeit.

Der erste Teil (Kapitel 3) beschäftigt sich mit der Synthese und Analyse eines sterisch anspruchsvollen methylierten HTI-Motors **5**. Das am Indanon-Teil modifizierte Derivat sollte im Gegensatz zur Pionierarbeit von *Güntner et al.* die spektroskopische Beobachtung aller vier Zustände des postulierten Rotationszyklus erlauben. Durch die Modifikation sollte die verantwortliche thermische Barriere angehoben und so der Rotationszyklus HTI-basierter Motoren bewiesen werden. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass mit **5** ein signifikanter Anstieg der betreffenden Barriere erzielt werden konnte, wenn auch nicht ausreichend, nachdem das **B** Isomer für Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie weiterhin unsichtbar bleibt. Mithilfe transienter Messungen, die aus einer Kooperation mit Physikern der Arbeitsgruppe *Riedle* stammen, werden die photochemischen und thermischen Prozesse eingehend studiert und der

Rotationszyklus belegt. In Kombination mit quantenchemischen Rechnungen und durch den direkten Vergleich mit den Daten des ersten HTI-basierten Motors **1** von *Güntner et al.* werden in diesem Kapitel Substitutionseffekte aufgezeigt und tiefe Einblicke in mechanistische Details gegeben.

Der nächste Teil der Arbeit (Kapitel 4) konzentriert sich auf die Substitution am Thioindigo-Teil. Er beschreibt die Herstellung und Charakterisierung dreier unterschiedlich dichlorierter HTI-Motoren, wobei Derivat **19** im Zentrum der Untersuchungen steht. In diesem Abschnitt werden Einflüsse der Substitution auf die photophysikalischen Eigenschaften HTI-basierter Motoren und deren Rotationszyklus beleuchtet. Dabei wird deutlich, dass die elektronenziehenden Reste lediglich vernachlässigbare Effekte in der Absorption und Stabilität der Strukturen mit sich bringen. Die Motorfunktion wird nicht beeinträchtigt und das Energieprofil bleibt im Grunde unberührt, sodass chlorierte Motorderivate interessante Ausgangsmaterialien für weitere Funktionalisierungen darstellen.

Im dritten Teil (Kapitel 5) finden HTI-Motoren erstmals Anwendung bei der supramolekularen Kontrolle von Organokatalysereaktionen. Das Bindungsverhalten zwischen dem chlorierten HTI-Motor **19** und *Schreiners* Thioharnstoff-Katalysator **31** wird eingehend analysiert. Es wird der große Affinitätsunterschied zwischen den *E*- und *Z*-konfigurierten Motorisomeren **A-19** und **C-19** aufgezeigt, was eine lichtgesteuerte Regulation der Menge an freiem Katalysator in Lösung ermöglicht. Daran anknüpfend wird in diesem Kapitel veranschaulicht, wie sich eine mit **31** katalysierte *Michael Addition* unter Zusatz der Isomere von **19** verhält und photoinduziert steuern lässt. Anhand erfolgreicher Regulation weiterer modifizierter Systeme, bestehend aus einem anderen Harnstoff analogen Squaramid Katalysator oder gesteuert durch andere HTI-Motorderivate, wird die große Stärke dieser Form der Katalysekontrolle, nämlich die Modularität und Flexibilität des Systems, demonstriert.

Der letzte Teil der Arbeit (Kapitel 6) befasst sich mit dem erstmaligen Einsatz HTI-basierter molekularer Motoren auf metallischen Oberflächen. Im Zuge dessen wird die Synthese und Charakterisierung der beiden Oberflächenmotoren **42** und **43** vorgestellt. Dabei werden neuartige Ankereinheiten mit sulfidischen Ankergruppen eingeführt. Vorbereitend wird das Verhalten in Lösung untersucht, wobei deutlich wird, dass die Ankereinheiten weder einen nennenswerten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften noch die Motorfunktion ausüben. Anhand hochauflösender Aufnahmen des Rastertunnelmikroskops werden erste Einblicke in das Verhalten von HTI-Motoren auf metallischen Oberflächen, wie Gold und Silber, gegeben. Im Fokus der Untersuchungen stehen hierbei das Aufbringen auf die Oberfläche, die Einflussnahme auf die Verankerung sowie das Verständnis der strukturellen Anordnungen.

So werden im Rahmen dieser Arbeit bedeutende Fortschritte festgehalten, die zur Implementierung von HTI-basierten molekularen Motoren beigetragen haben. Die erzielten Ergebnisse stellen das große Potential dieser Motorenklasse heraus und lassen in Zukunft vielfältige und interessante Einsatzmöglichkeiten erwarten, die vom Bereich der Photopharmakologie bis hin zu Anwendungen in Materialwissenschaften reichen könnten.

2 Einleitung

2.1 Einführung in die Photochemie

2.1.1 Licht und dessen Wechselwirkung mit Materie

Seit Anbeginn der Zeit wird der Mensch von Licht angezogen und fasziniert. Bis in die Neuzeit hinein war jedoch unklar, was Licht tatsächlich ist und auch heute noch lässt sich die Natur des Lichtes nur schwer begreifen. Unser heutiges Verständnis dieses Phänomens basiert auf dem sogenannten Welle-Teilchen-Dualismus und geht unter anderem auf *Christiaan Huygens* zurück. Im 17. Jahrhundert entwickelte er das Wellenmodell, nach welchem sich Licht ähnlich einer Wasserwelle bewegt.^[1] Zur selben Zeit vertrat *Isaac Newton* die Ansicht, dass Licht aus kleinsten Teilchen, sogenannten Korpuskeln bestehen muss, welche sich geradlinig ausbreiten.^[2] Bis ins 19. Jahrhundert hinein war sich die Wissenschaft uneins über die Richtigkeit der Modelle. Zahlreiche Versuche belegten den Teilchen- und ebenso viele andere den Wellencharakter des Lichts.^[3] Beide Modelle erlaubten gewisse optische Phänomene, wie beispielsweise Beugung (Wellentheorie) oder Reflexion (Teilchentheorie) zu verstehen, konnten jedoch zeitgleich andere Aspekte des Lichts nicht beschreiben. 1864 erkannte *James Clerk Maxwell* dann, dass es sich bei Licht um elektromagnetische Strahlung, also gekoppelte elektrische und magnetische Felder handelt. Schließlich forderte Albert Einstein die Entwicklung einer Theorie, welche die konkurrierenden Ansätze miteinander vereint. Zusammen mit der Quantenhypothese von *Max Planck* wurde der Grundstein für die Quantenphysik gelegt und Licht als elektromagnetische Strahlung beschrieben, die weder ausschließlich als Teilchen noch als Welle, sondern als Quantenobjekt zu betrachten ist. Licht ist diesem Verständnis zufolge eine „Welle“, die in kleinen Stößen, sogenannten Quanten, ausgesandt wird und im Vakuum mit konstanter Geschwindigkeit c propagiert.^[4] Mathematisch beschreiben lässt sich dieser Zusammenhang wie folgt:

$$E_{\text{photon}} = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} \qquad \text{Gleichung 1}$$

mit E_{photon} = Energie eines Lichtquants

h = Plancksches Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s)

ν = Frequenz

c = Lichtgeschwindigkeit ($\sim 3 \cdot 10^8$ m/s)

λ = Wellenlänge

Gleichung 1 besagt, dass die Energie E eines Lichtquants, auch Photon genannt, direkt proportional zur Frequenz der Welle ν und damit indirekt proportional zu dessen Wellenlänge λ ist. Dies bedeutet, je kürzer die Wellenlänge, desto höher die zugehörige Energie der elektromagnetischen Strahlung.^[5]

Die Begrifflichkeit Licht beschreibt im engeren Sinne nur den für das menschliche Auge sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung. Dieser befindet sich in etwa in einem Wellenlängenbereich von 380–780 nm. Das elektromagnetische Spektrum umfasst jedoch mehrere Größenordnungen und reicht von kurzwelligen, energiereichen Gammastrahlen mit Wellenlängen von wenigen Picometern bis hin zu langwelligen, energiearmen Radiowellen, deren Wellenlänge mehrere Kilometer betragen kann.^[6] Abbildung 2 gibt einen Überblick über die verschiedenen Bereiche des elektromagnetische Spektrums und die zugehörigen Wellenlängen der Strahlung.

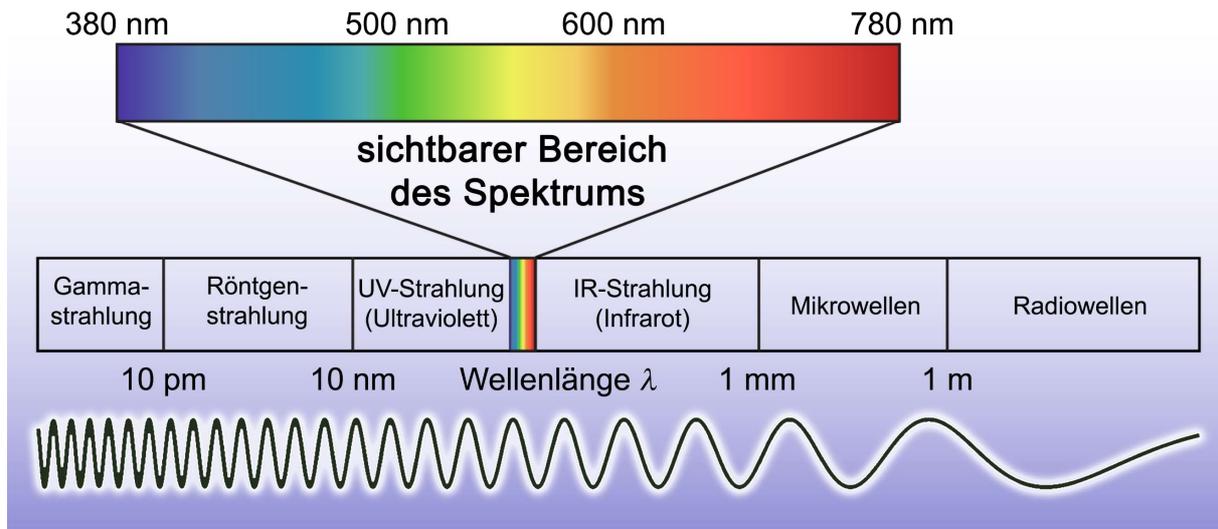


Abbildung 2 Überblick über das elektromagnetische Spektrum und Abschätzung der zugehörigen Wellenlängen λ .

Elektromagnetische Strahlung kann auf unterschiedliche Art und Weise mit Materie in Wechselwirkung treten. Diese Interaktionen umfassen beispielsweise Reflexion, Streuung und Brechung, aber auch optische Aktivität sowie Absorption. Letzteres Phänomen bildet die Grundlage für den Forschungsbereich der Photochemie.

Bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung findet im Wesentlichen eine Interaktion zwischen einem Photon und einem Molekül statt.^[5] Die Energie des Lichtquants wird dabei auf ein Valenzelektron des Moleküls übertragen. Es gelangt dadurch in einen elektronisch angeregten Zustand. Die Energie des angeregten Moleküls kann nach Gleichung 2 als Summe der Energie des Moleküls im Grundzustand und der Energie des Photons aufgefasst werden kann.

$$E_f = E_i + E_{\text{Photon}} = E_i + h \cdot \nu \quad \text{Gleichung 2}$$

mit E_f = finale Energie des Moleküls (angeregter Zustand)
 E_i = initiale Energie des Moleküls (Grundzustand)
 E_{Photon} = Energie des Photons

Quantenmechanisch lässt sich das Phänomen der Absorption in guter Näherung mithilfe der *Schrödingergleichung* und der zeitabhängigen Störungstheorie beschreiben.^[7] Der Grundzustand eines Moleküls kann vereinfacht als Eigenwertgleichung in Form der zeitunabhängigen *Schrödingergleichung* dargestellt werden.

$$\hat{H}_0 \Psi_i = E_i \Psi_i \quad \text{Gleichung 3}$$

mit \hat{H}_0 = zeitunabhängiger Hamiltonoperator
 Ψ_i = zeitunabhängige Wellenfunktion
 E_i = Energieeigenwert

Der zeitunabhängige Hamiltonoperator \hat{H}_0 beschreibt dabei sämtliche Wechselwirkungen des Systems im Grundzustand. Die Absorption eines Photons kann als zeitabhängige Störung dieses Systems aufgefasst werden. Der Einfluss des elektromagnetischen Feldes der Strahlung wird mit Hilfe eines Störoperators \hat{H}' des Hamiltonoperators beschrieben. Die Wellenfunktion wird dadurch zur Funktion der Zeit.

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\Psi(x, t) = E\Psi(x, t) \quad \text{Gleichung 4}$$

mit \hat{H}' = Störoperator
 $\Psi(x, t)$ = zeitabhängige Wellenfunktion
 E = Energieeigenwert

Die neue zeitabhängige Wellenfunktion lässt sich aus der Linearkombination des Grundzustandes und aller anderen möglichen Zustände mithilfe eines zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $a_k(t)$ ermitteln. $a_k(t)$ zeigt dabei direkt proportionales Verhalten zum Quadrat des Übergangsdipolmoments und skaliert daher mit der Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen einem Photon und dem Molekül, wie Gleichung 5 beschreibt.^[8]

$$a_k(t) \sim \left(\int \phi_i \hat{\mu} \phi_f d\tau_e \int S_i S_f d\tau_S \int \theta_i \theta_f d\tau_N \right)^2 \quad \text{Gleichung 5}$$

Elektronisches Übergangsmoment
 Spin-Überlappungsintegral
 Franck-Condon-Faktor

mit $a_k(t)$ = Entwicklungskoeffizient
 ϕ_i / ϕ_f = Raumorbitalfunktion des angeregten Elektrons im initialen / finalen Zustand
 $\hat{\mu}$ = Dipolmoment Operator
 S_i / S_f = Spinorbitalfunktion des angeregten Elektrons im initialen / finalen Zustand
 $\theta_i \theta_f$ = Kernwellenfunktion im initialen / finalen Zustand

Das Übergangsdipolmoment setzt sich in Näherung aus drei Termen zusammen, dem elektronischen Übergangsmoment, dem Spin-Überlappungsintegral und dem *Franck-Condon*-Faktor. Ersterer Term beschreibt Symmetrie und Überlappung zwischen den Orbitalen des Grundzustands (initialer Zustand) und des angeregten Zustands (finaler Zustand). Zweiter Term wird durch die zugehörigen Spinzustände vor und nach Absorption definiert. Letzterer Term berücksichtigt den Einfluss der Kernschwingungen im Zuge des Anregungsprozesses, welcher nach dem *Franck-Condon*-Prinzip „senkrecht“, also ohne Änderung der Kernabstände zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand, erfolgt. Ist ein Term des Übergangsdipolmoments sehr klein oder verschwindet gar, geht die Übergangswahrscheinlichkeit gegen null. Solch eine Anregung wird als verbotener Übergang bezeichnet. Wichtige Regeln hierfür sind: Das *Laporte*-Verbot, das Elektronenübergänge zwischen Zuständen gleicher Parität ausschließt, das Spin-Verbot, welches Übergänge zwischen verschiedenen Spin-Multiplizitäten verbietet und die Überlappungs-Regel, nach der Übergänge zwischen lokalisierten n-Zuständen und delokalisierten π^* -Zuständen nicht erlaubt sind. Da sich all diese Regeln auf Näherungen stützen, führen in der Praxis verschiedene Einflüsse, wie Symmetrierniedrigung, Spin-Bahn-Kopplung, Beimischung anderer Elektronenzustände etc. häufig dazu, dass verbotene Übergänge dennoch in sehr geringem Maße beobachtet werden können.^[7,9–11]

Mit diesem Hintergrundwissen lässt sich das Absorptionsspektrum von Molekülen nun besser verstehen. Abbildung 3 verdeutlicht bildlich den Zusammenhang zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit und der Absorption und zeigt die photochemische Anregung eines Moleküls anhand des Energiediagramms und des zugehörigen beobachtbaren UV/Vis-Absorptionsspektrums.

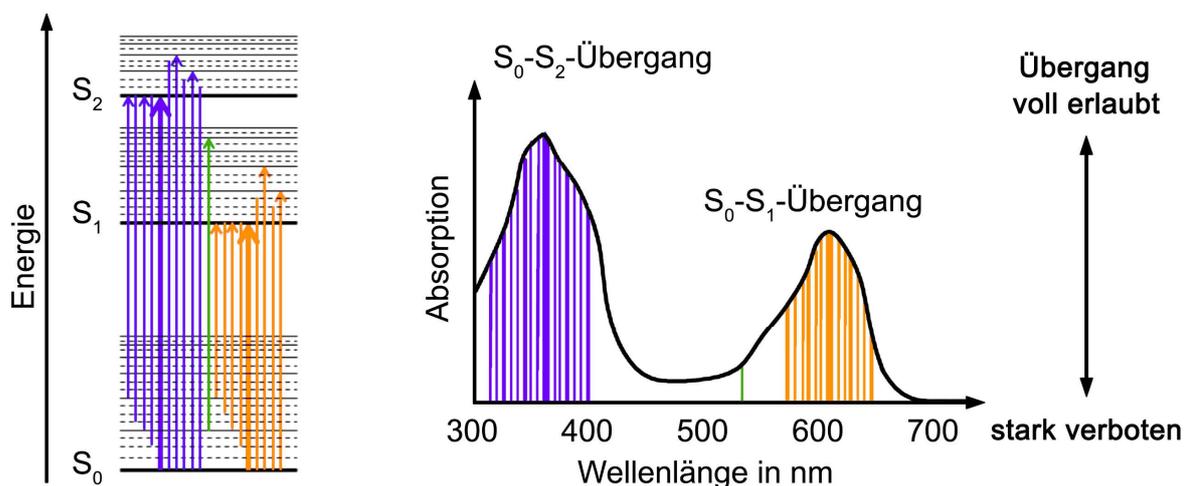


Abbildung 3 Beispielhafte Darstellung der photochemischen Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand (S_0) in elektronisch angeregte Zustände (S_1 und S_2) in Form des Energiediagramms (links) und des zugehörigen UV/Vis-Absorptionsspektrums (rechts). Die Intensität der Absorption skaliert mit der Übergangswahrscheinlichkeit ausgedrückt als voll erlaubter oder stark verbotener Übergang.

Die Intensität der Absorption eines Moleküls ist wellenlängenabhängig. Je nach Energie der elektromagnetischen Strahlung würde eine Absorption, abhängig vom Ausgangszustand (unterschiedliche Rotations- und Vibrationszustände des Grundzustands) in unterschiedliche elektronisch angeregte Zustände führen. Je größer der Betrag des zugehörigen Übergangsdipolmoments des Anregungsprozesses ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen Photon und Molekül, also einer Absorption und Übergang in diesen angeregten Zustand. Voll erlaubte Übergänge resultieren demzufolge in intensiver Absorption passender Wellenlängen, wohingegen stark verbotene Übergänge zu keinen Absorptionen führen.

Befindet sich ein Molekül nun in einem elektronisch angeregten Zustand, ist eine Vielzahl verschiedener Prozesse möglich. Häufig führen diese durch Abgabe der überschüssigen Energie letztlich zurück in den ursprünglichen elektronischen Grundzustand. Dabei kann zwischen strahlungslosen und strahlenden Prozessen unterschieden werden. Abbildung 4 zeigt ein Jabłoński-Diagramm und gibt einen Überblick über die möglichen Relaxationspfade nach photochemischer Anregung.^[12–14]

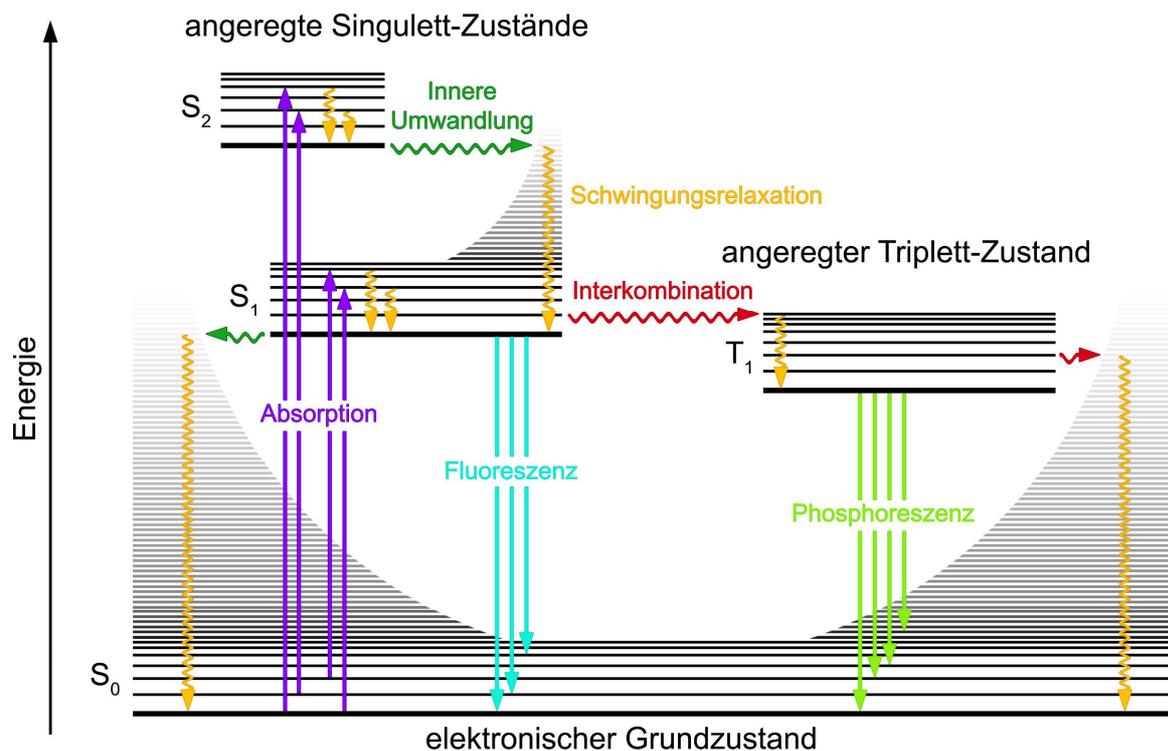


Abbildung 4 Schematische Darstellung photophysikalischer Prozesse (gerade Pfeile) sowie strahlungsloser Umwandlungen (gewellte Pfeile) in Form eines Jabłoński-Diagramms. Gezeigt werden Absorption (lila), Fluoreszenz (türkis), Phosphoreszenz (hellgrün), innere Umwandlung (dunkelgrün), Schwingungsrelaxation (gelb) sowie Interkombination (rot).

Bei der Schwingungsrelaxation (siehe Abbildung 4 gelb gewellte Pfeile) handelt es sich um eine strahlungslose Desaktivierung zwischen verschiedenen Schwingungszuständen eines elektronischen Zustands. Im Zuge der Relaxation wird die überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie an niedrigere Translations-, Rotations- und Schwingungszustände abgegeben. Die kinetische Energie kann

dabei im selben Molekül verbleiben oder auf benachbarte Teilchen übertragen werden. Der Prozess verläuft relativ schnell in einem Bereich von 10^{-14} – 10^{-11} s und findet daher häufig direkt im Anschluss an die photochemische Anregung statt.^[15]

Gibt es einen starken Überlapp zwischen den Schwingungszuständen zweier elektronischer Zustände gleicher Spin-Multiplizität (Singulett-Singulett) kann das angeregte Valenzelektron strahlungslos in den Schwingungszustand des niedriger gelegenen elektronischen Zustands übergehen. Dieser Prozess wird als innere Umwandlung (siehe Abbildung 4 grün gewellte Pfeile) bezeichnet. Von dort erfolgt mittels Schwingungsrelaxation eine weitere Desaktivierung. Die innere Umwandlung verläuft ähnlich schnell, wie die Schwingungsrelaxation (10^{-14} – 10^{-11} s). Besonders in biomolekularen Systemen stellen die beiden gekoppelten Prozesse einen wichtigen Desaktivierungspfad dar, um die Anregungsenergie einfallender Strahlung in ungefährliche Wärme umzuwandeln. Nach diesem Prinzip funktioniert beispielsweise die Photoprotektion der Haut durch Melanin.

Eine andere Möglichkeit, überschüssige Energie aus dem System zu entfernen und so in einen elektronisch niedrigen Zustand zu relaxieren, ist über Emission eines Photons. Geschieht diese Art der strahlenden Desaktivierung aus einem angeregten Singulett-Zustand, wird sie als Fluoreszenz bezeichnet (siehe Abbildung 4 türkise gerade Pfeile). Fluoreszenz ist ein vergleichsweise langsamer Relaxationspfad im Zeitregime von 10^{-9} – 10^{-7} s. In der Regel wird dieser Prozess lediglich aus S_1 beobachtet, wobei je nach Übergangswahrscheinlichkeit eine Relaxation in unterschiedliche tiefergelegene Vibrationszustände des S_0 erfolgt. Die Energie der emittierten Photonen entspricht dabei genau dem Energieunterschied zwischen den jeweiligen Vibrationszuständen, ist jedoch stets kleiner als die des Photons, das zur initialen Anregung absorbiert wurde.

Obwohl die Auswahlregeln in der Theorie einen Übergang zwischen elektronischen Zuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität verbieten, kann dieser Prozess im angeregten Zustand dennoch beobachtet werden. Grund hierfür ist der Einfluss diverser vibronischer Faktoren. Sie führen dazu, dass sogenannte Interkombinationen (siehe Abbildung 4 rot gewellte Pfeile) zu schwach erlaubten Übergängen werden können. Durch die geringe Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Singulett und Triplett Schwingungszuständen handelt es sich bei der Interkombination um den langsamsten der strahlungsfreien Prozesse, der im Bereich von 10^{-8} – 10^{-3} s abläuft.

Nach Interkombination kann die Relaxation aus einem angeregten Triplett-Zustand über unterschiedliche Prozesse erfolgen. Einen direkten strahlenden Desaktivierungspfad stellt die Phosphoreszenz dar. Analog zur Fluoreszenz wird die Relaxation zurück in den Grundzustand durch Emission eines Photons mit entsprechender Energie erreicht, jedoch ändert sich bei Phosphoreszenz dabei die Spin-Multiplizität (T_1 - S_0). Aufgrund der Spinumkehr handelt es sich erneut um einen nominal verbotenen Übergang, weshalb dieser Prozess sehr langsam im Zeitregime von 10^{-4} – 10^{-1} s abläuft. Alternativ kann über erneute Interkombination aus einem Triplett- in einen Singulett-Zustand zurückgekehrt werden. Abhängig von der Energielandschaft des Moleküls kann es hierbei möglich sein,

direkt in S_0 zu wechseln und über Schwingungsrelaxation eine Desaktivierung zu erreichen oder zurück in einen angeregten Singulett-Zustand zu gelangen und somit über „verzögerte Fluoreszenz“ oder weitere Prozesse in S_0 zu relaxieren.

Neben einer Rückkehr zurück in den ursprünglichen Grundzustand des Moleküls können durch die erhöhte Reaktivität im angeregten Zustand aber auch diverse andere chemische Umwandlungen sogenannte photochemische Reaktionen ablaufen.

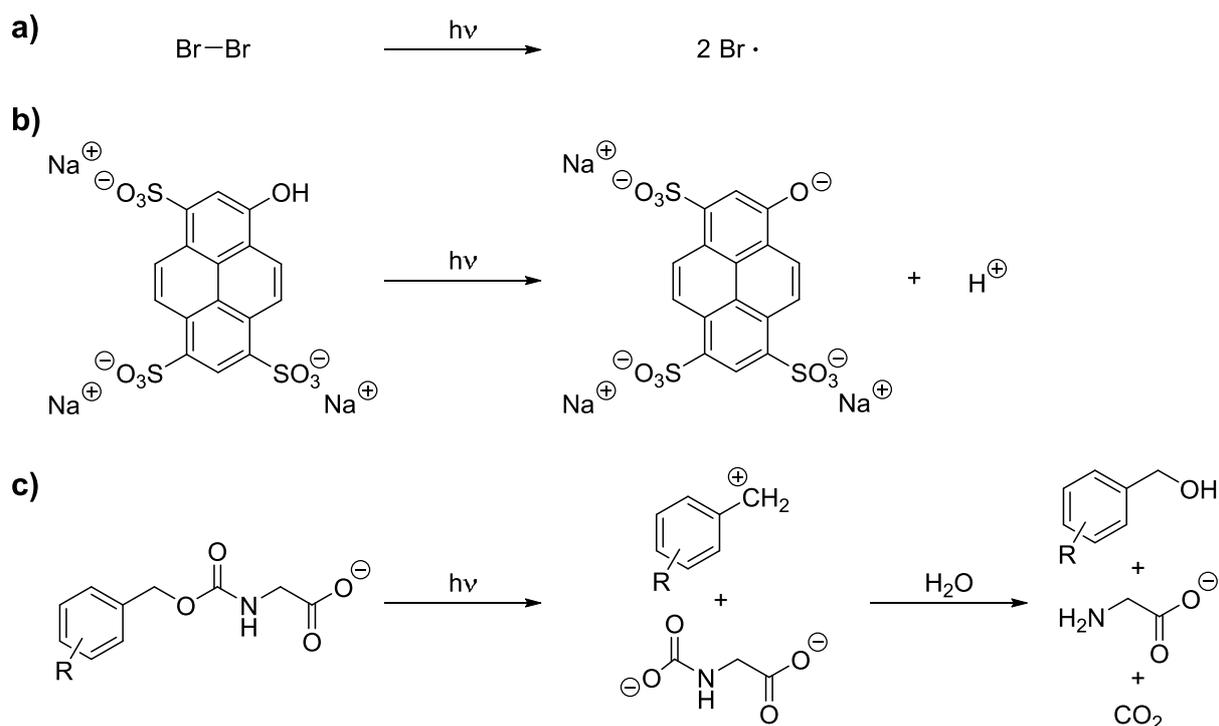
2.1.2 Photochemische Reaktionen

Unter photochemischen Reaktionen versteht man im Allgemeinen chemische Umwandlungen, die mittels Licht initiiert werden. Wie mehr als 8 Millionen Treffer auf *Scifinder.org* zu dieser Reaktionsklasse zeigen, ist Licht als Stimulus äußerst interessant.^[16] Es erlaubt Aktivierung ohne Stoffeintrag ins System, eine hohe zeitliche und räumliche Auflösung sowie präzise Regulation der Energiemenge über Wellenlänge und Dauer der Belichtung, um nur ein paar Heraushebungsmerkmale zu nennen.

Nachfolgend werden einige bekannte photochemische Reaktionen vorgestellt, wobei diese in drei übergeordnete Kategorien unterteilt werden sollen.^[17-19]

- I) Photodissoziationen
- II) Photoreaktionen mit anderen Molekülen / Teilchen
- III) Intramolekulare Photoreaktionen

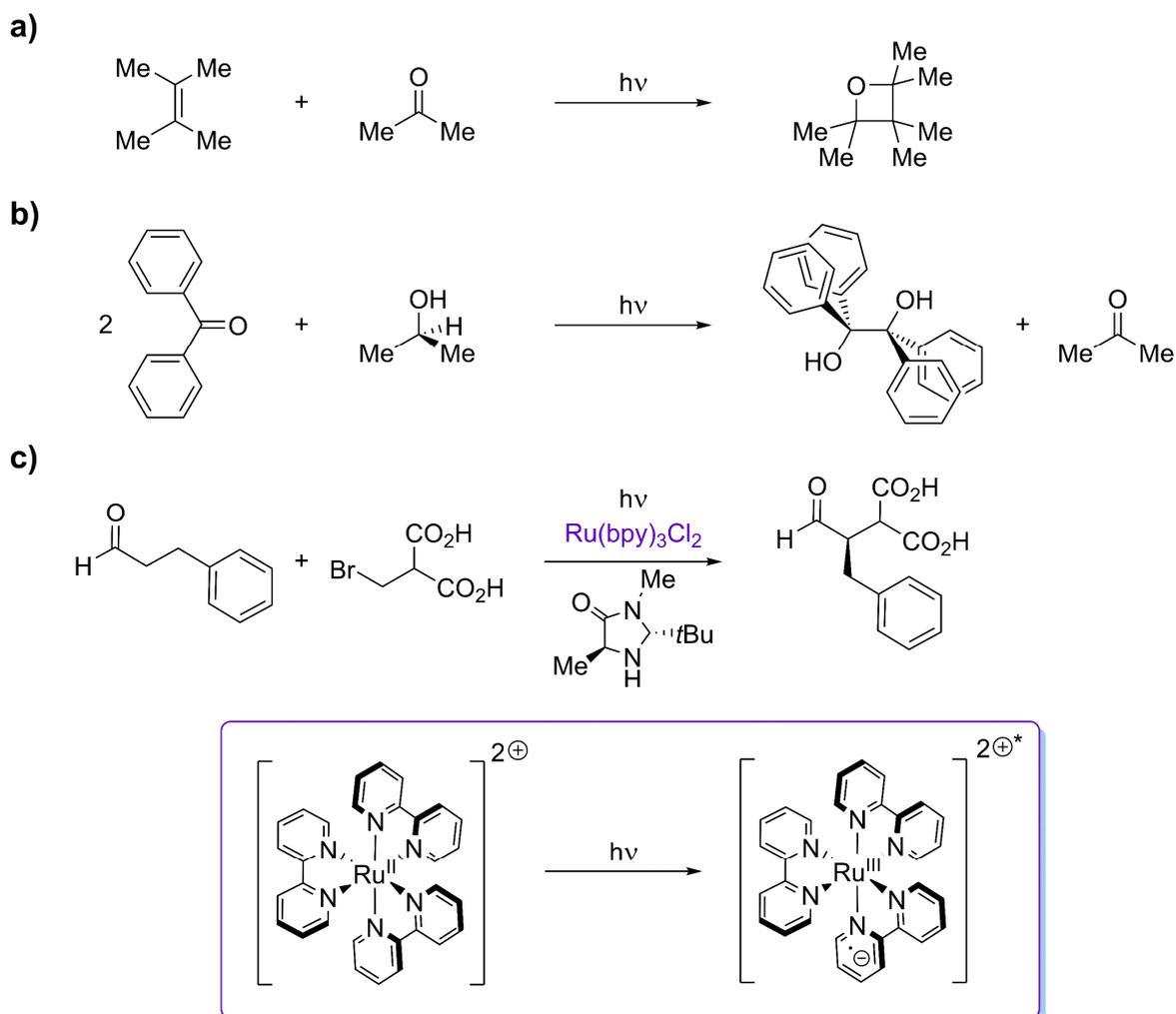
Bei Photodissoziationen führt die Anregung durch Licht zu einer Bindungsspaltung in den Molekülen. Diese kann sowohl homo- als auch heterolytisch erfolgen und dabei atomare oder molekulare Fragmente freisetzen. Schema 1 zeigt drei bekannte Reaktionsbeispiele: Die homolytische Bindungsspaltung des Elementmoleküls Brom zu Bromradikalen; die heterolytische Photodissoziation der Photosäure Pyranin zum entsprechenden Anion der Säure und einem Proton; sowie die Abspaltung der photolabilen Schutzgruppe von *Barltrop et al.*, wodurch der Alkohol als zuvor geschützte Gruppe freigesetzt wird und Glycin unter Kohlenstoffdioxidentwicklung zurückbleibt.^[20-22]



Schema 1 Beispielreaktionen zu Photodissoziationen. **a)** Homolytische Spaltung von elementarem Brom.^[20] **b)** Heterolytische Abstraktion eines Protons bei der Photosäure Pyranin.^[21] **c)** Heterolytische Abspaltung einer photolabilen Schutzgruppe mit anschließendem Zerfall dieser.^[22]

Entstehen bei homolytischer Bindungsspaltung Radikale (siehe Schema 1 **a**)) bedingt deren hohe Reaktivität diverse Anschlussreaktionen. Häufig laufen diese in Form von Kettenreaktionen, wie beispielsweise im Falle der Knallgasreaktion, der Photohalogenierung von Alkanen oder der radikalischen Polymerisation ab.^[23] Aufgrund der Orthogonalität des Stimulus Licht im Vergleich zu klassischen, chemisch oder thermisch induzierten Reaktionen stellen die oben gezeigten Photodissoziationen äußerst interessante Umsetzungen dar. So finden diese unter anderem auch als unkonventionelle Reaktionen in Totalsynthesen oder in Form sogenannter *Photocages* in biomolekularen Systemen praktische Anwendungen.^[22,24,25]

Zu der Gruppe der Photoreaktionen mit anderen Molekülen oder Teilchen zählen beispielsweise photoinduzierte nukleophile Additionen, wobei es sich bei diesen genauer beschrieben zumeist um Photocycloadditionsreaktionen handelt. Auch Photooxidations- bzw. -reduktionsreaktionen und damit die Klasse der Photoredox-Katalysatoren lassen sich der Gruppe der Photoreaktionen unterordnen. Schema 2 zeigt stellvertretend für die beschriebenen Umsetzungen: Die bekannte *Paternò-Büchi*-Reaktion, eine [2+2]-Cycloaddition zur Bildung von viergliedrigen Oxetan-Ringen aus einem Alken und einer Carbonyl-Komponente; die Photoreduktion von Benzophenon zu Benzopinakol unter Oxidation von 2-Propanol zu Aceton; sowie die asymmetrisch α -Alkylierung eines Aldehyds nach *MacMillan et al.* mittels eines Ruthenium-basierten Photoredox-Katalysators und eines chiralen Imidazolidinon Organokatalysators.^[26–29]

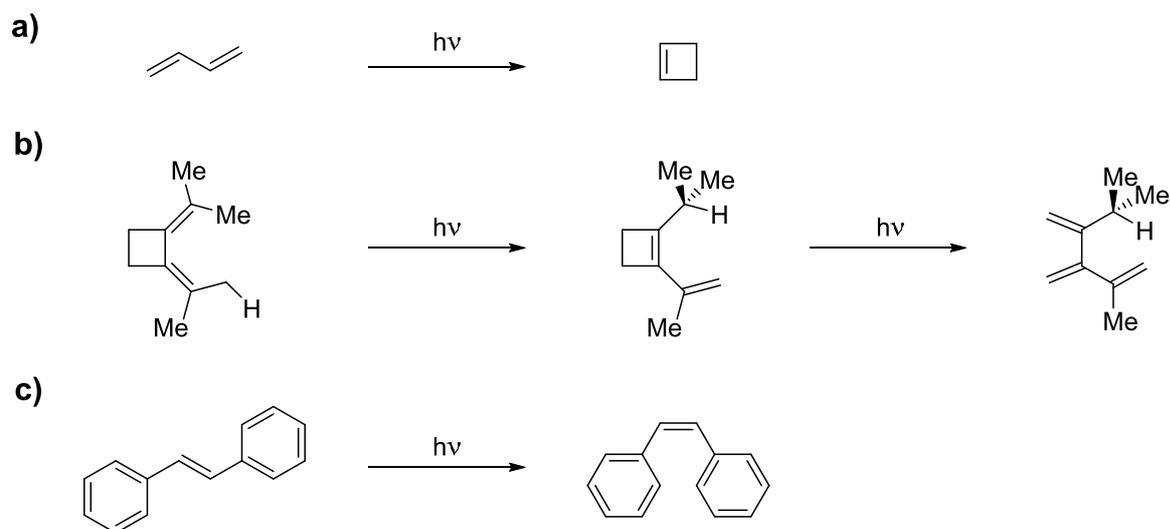


Schema 2 Beispiele zu Photoreaktion unter Beteiligung weitere Moleküle oder Teilchen. **a)** *Paternò-Büchi* Photoaddition.^[26] **b)** Photoreduktion von Benzophenon.^[27] **c)** *MacMillans* Kombination aus Photoredox- und enantioselektiver Enamine-Organokatalyse. Die lichtinduzierte Aktivierung des Ruthenium-Komplexes ist violett umrahmt gezeigt.^[28,29]

Besonders an den Photoreaktionen ist, dass eigentlich unbesetzte Molekülorbitale des Grundzustands, wie das LUMO (*engl. lowest unoccupied molecular orbital*), im Zuge der Absorption populiert werden. Für die Dauer des angeregten Zustandes können diese dann als HOMO (*engl. highest occupied molecular orbital*) in der Reaktion fungieren. Dadurch ergeben sich außergewöhnliche Eigenschaften der angeregten Verbindungen und es werden Produkte zugänglich, die auf thermischem Wege teils so nicht gebildet werden könnten.

Selbiges gilt auch für intramolekulare Photoreaktionen, wie Electrocyclisierungen oder sigmatrope Umlagerungen. Als Beispiele sind in Schema 3 die electrocyclische Ringschlussreaktion von Butadien zu Cyclobuten, sowie die sigmatrope [1,5]-Umlagerung eines Protons im Tetramethylallendimer mit anschließender electrocyclischer Ringöffnung gezeigt.^[30,31] Ebenfalls zu den intramolekularen Photoreaktionen zählen *E/Z*-Isomerisierungen homo- und heteronuklearer Doppelbindungen.

Stellvertretend für diese Reaktionen soll die in Schema 3 dargestellte Isomerisierung von Stilben stehen.^[32]



Schema 3 Beispiele zu intramolekularen Photoreaktionen a) Electrocyclisierung von Butadien.^[30] b) Sigmatrope [1,5]-H-Umlagerung und electrocyclische Ringöffnung im Tetramethylallenedimer.^[31] c) *E/Z*-Isomerisierung von Stilben.^[32]

In der Regel handelt es sich bei intramolekularen Photoreaktionen um Gleichgewichtsreaktionen. Eine Rückisomerisierung kann durch Bestrahlung mit Licht oder aus thermodynamischen Gründen erfolgen.^[5,33] Diese besondere Eigenschaft, verschiedene Zustände eines Moleküls mittels externer Stimuli adressieren zu können, ließ ein eigenes Forschungsgebiet um sogenannte Photoschalter entstehen.^[34] Das nachfolgenden Kapitel soll einen kurzen Überblick über diese Molekülklasse geben.

2.1.3 Photoschalter

Ein Photoschalter ist ein Molekül, das mittels Licht reversibel zwischen zwei oder mehreren Zuständen „hin- und hergeschaltet“ werden kann.^[34] Abhängig von der Art der Photoreaktion ergeben sich dadurch genau definierte strukturelle sowie elektronische Änderungen im System. Mit diesen Variationen gehen häufig distinkte Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren der Zustände einher. Verschiebt sich das Absorptionsmaximum der entstehenden Spezies in Bezug auf das der thermodynamisch günstigsten Ausgangsverbindung bathochrom, also zu längeren, energieärmeren Wellenlängen hin, spricht man von positiver Photochromie. Eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kürzeren, energiereicheren Wellenlängen wird als inverse oder negative Photochromie bezeichnet.^[35] Wünschenswert sind möglichst große Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren eines photoschaltbaren Systems und ein geringer Überlapp dieser, um möglichst selektiv die einzelnen Zustände adressieren und akkumulieren zu können. Für eine große Effektivität sind weiterhin hohe molare Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Zustände sowie Quantenausbeuten der Photoprozesse (Details siehe Kapitel 7.2.10.6) erstrebenswert.^[36,37]

Wird ein Photoschalter mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt, gelangt das Molekül in den angeregten Zustand. Von dort kann es über diverse Relaxationsprozesse zurück in den ursprünglichen Grundzustand gelangen (siehe Abbildung 4) oder eine Photoreaktion eingehen (siehe auch Kapitel 2.3.1). Durch die fortdauernde Bestrahlung kann nun auch das neu entstandene Produkt Licht absorbieren und ebenfalls photochemisch reagieren. Abhängig von den oben beschriebenen Faktoren, Absorption und Quantenausbeute, stellt sich also ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion im Photosystem ein, das als sogenannter photostationärer Zustand (*eng. photostationary state*, PSS) bezeichnet wird. Praktisch lassen sich diese wellenlängenspezifischen PSS anhand ihrer konstanten strukturellen Zusammensetzungen erkennen und begreifen.

Wird die Lichtquelle ausgeschaltet, strebt das System wieder danach die thermodynamisch günstigste Form einzunehmen. In welchem Ausmaß und wie schnell jedoch diese thermische Relaxation stattfindet, ist abhängig vom Energieunterschied der Zustände ΔG und der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Umwandlung (Details siehe Kapitel 7.2.10.5). Ist ΔG^\ddagger gering findet bei 23 °C eine merkliche thermische Rückreaktion statt und der Photoschalter zählt zur Klasse der T-Typen (thermisch). Bei einer hohen thermischen Barriere zwischen den verschiedenen Formen eines photoschaltbaren Systems handelt es sich um bistabile Zustände und die Strukturen können als stabil bei 23 °C betrachtet werden. Eine signifikante Rückreaktion bei 23 °C ist dann ausschließlich photochemisch erreichbar und der Photoschalter gehört der Klasse der P-Typen (photochemisch) an.^[35–38]

Ein wichtiges Qualitätsmerkmal für Photoschalter ist deren Lebensdauer gemessen an Schaltzyklen. Ein solcher Zyklus besteht aus photochemischen Umwandlung eines Photoschalters in dessen zugehörige geschaltene Form sowie dessen thermische oder photochemische Rückreaktion zum Ausgangszustand. Obwohl es sich dabei idealerweise um reversible und zerstörungsfreie Prozesse handeln sollte, führen diverse irreversible Nebenreaktionen wie beispielsweise Photodegradierungen, Cyclisierungsreaktionen oder Dimerisierungen zum Verlust einer Fraktion photoschaltbarer Moleküle. Akkumuliert über mehrere Schaltzyklen nimmt daher die Leistung des Systems ab.^[35,37]

Nachfolgend werden einige ausgewählte Photoschalter gezeigt, deren Schaltersysteme auf Electrocyclisierungsreaktionen und *E/Z*-Isomerisierungen basieren.^[33,34,39–50]

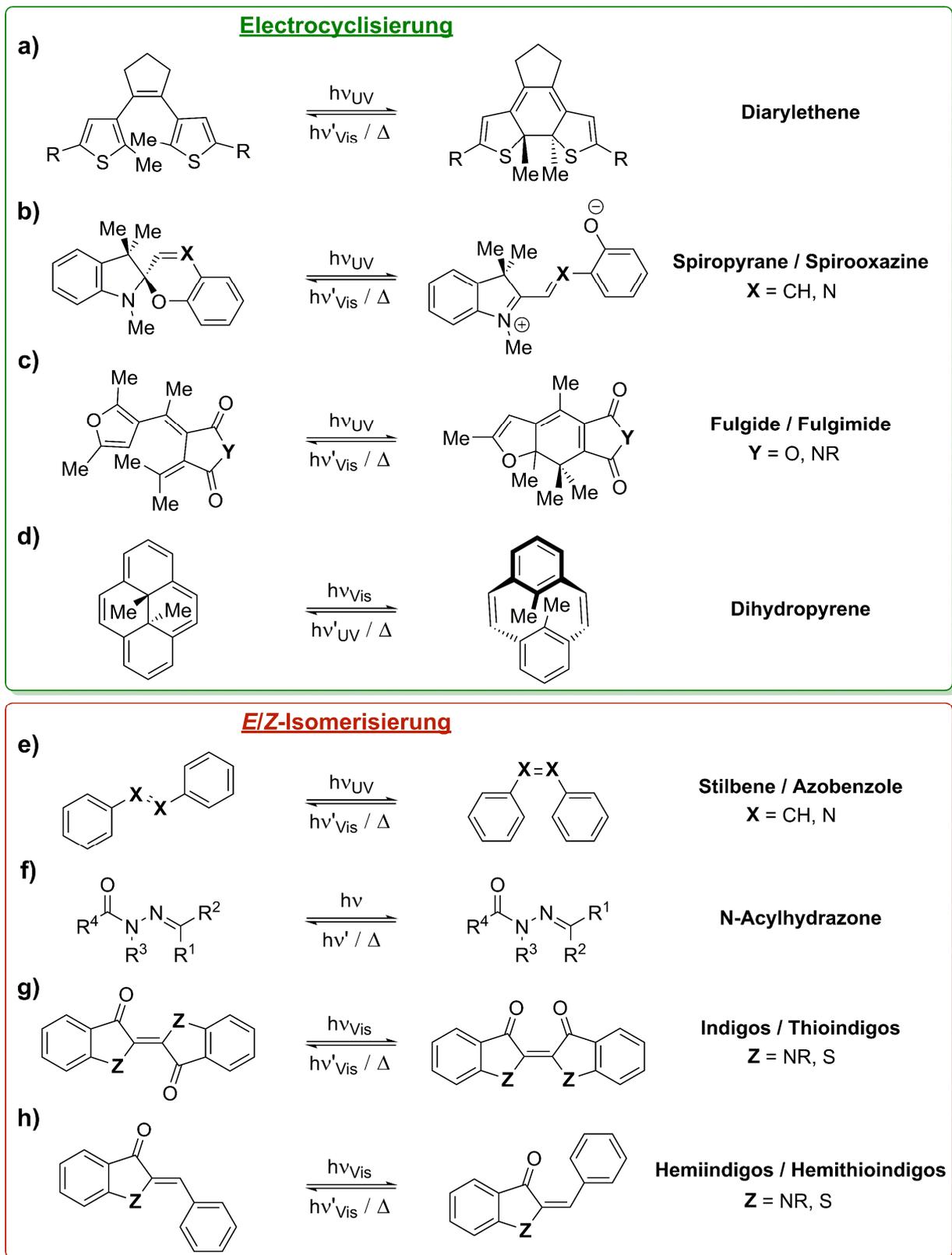


Abbildung 5 Überblick über verschiedene Arten von Photoschaltern basierend auf Electrocyclisierungsreaktionen (a – d) grün umrahmt) und E/Z-Isomerisierungen (e – h) rot umrahmt). Die thermodynamisch günstigeren Konformationen sind jeweils links dargestellt. Bei den Wellenlängen zur Photoisomerisierung wird zwischen UV-Strahlung ($h\nu_{UV}$) und Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums ($h\nu_{Vis}$) unterschieden.^[33,34,39–50]

Zu beachten ist, dass hier lediglich die Grundgerüste der Chromophore dargestellt sind. Die Photoschalter lassen sich vielfältig funktionalisieren und ihre Eigenschaften dadurch je nach Ziel der Anwendung anpassen.^[37,43,51–53] Neben den gezeigten sind viele weitere Modifikationen und Kombinationen dieser Einheiten bekannt, wie Systeme basierend auf Auronen, Indirubinen, oder Iminothioindoxylen.^[42,54–57] Zudem gibt es zahlreiche weitere Chromophore, die als Photoschalter Anwendung gefunden haben. Hierzu zählen beispielsweise Norbonadiene, Dihydroazulene, Spirodihydroindolizine oder Rhodanine.^[37,58–60, 344] Auch bekannt sind Photoschalter die auf anderen Mechanismen als Electrocyclisierungen oder *E/Z*-Isomerisierungen beruhen. So basieren die Umwandlungen von polyaromatischen Verbindungen wie Anthracen oder polycyclischen Quinonen auf Cycloadditions- oder Protonentransferreaktionen.^[35,44,61]

Photoschalter sind aufgrund ihrer vielfältigen, mit Licht veränderbaren Eigenschaften interessante molekulare Werkzeuge für eine Vielzahl an Anwendungen. Da sie sich prinzipiell auch auf Oberflächen oder in Festkörpern einsetzen lassen, hat diese Molekülklasse großes Potential auf dem Gebiet funktioneller Materialien gezeigt.^[62–65] Die teils ausgeprägten energetischen Unterschiede zwischen den Zuständen machen Photoschalter zu vielversprechenden Kandidaten hinsichtlich Energiespeicher.^[61,66] Die Verwendung von energiearmem roten Licht für eine Isomerisierung macht einige Vertreter attraktiv für einen Einsatz in der Photopharmakologie.^[67] Durch Verknüpfung mehrerer photoschaltbarer Einheiten lassen sich sogar noch komplexere Systeme gestalten, die dadurch für optische Datenspeicherung interessant werden.^[68,69] Erst kürzlich gelang der Gruppe *Dube* die Synthese und Charakterisierung eines Photoschalters auf Hemithioindigo (HTI) Basis, der mit nur einer photoisomerisierbaren Doppelbindung sogar acht verschiedene Zustände einnehmen kann.^[70] Nicht zuletzt stellen photoschaltbare Chromophore interessante Bausteine für molekulare Maschinerie dar.

2.2 Molekulare Maschinen

Passenderweise wurde gerade zu Beginn dieser Doktorarbeit, im Herbst 2016, der Nobelpreis in Chemie an *Jean-Pierre Sauvage*, *Fraser J. Stoddart* und *Ben L. Feringa* für ihre Pionierarbeit auf dem Gebiet der synthetischen molekularen Maschinen verliehen.^[71-73]

2.2.1 Definition und Designprinzipien

Eine molekulare Maschine ist definiert als Anordnung einer distinkten Anzahl an molekularen Komponenten, die in der Lage ist unter Energiezufuhr mechanische Arbeit zu verrichten. Die einzelnen Bestandteile des Systems sind dabei relativ zueinander beweglich und ermöglichen durch deren koordiniertes Zusammenspiel eine Funktion. Die Triebkraft kann thermischer, chemischer oder elektromagnetischer Natur sein.^[71,74,75]

Sämtliche lebenden Organismen dieser Erde nutzen molekulare Maschinerie. Bekannte Vertreter aus der Biologie sind Motorproteine wie Myosin, Dynein oder Kinesin. Sie sind für die Muskelkontraktion, Bewegung der Geißeln oder den Transport innerhalb der Zelle verantwortlich. Auch ATPasen oder das Ribosom stellen als essenzielle Bestandteile des Energiestoffwechsels und der Proteinsynthese eindrucksvolle Beispiele dar.^[76,77] Obwohl der Vergleich von molekularen Maschinen mit Maschinerie unserer makroskopischen Welt naheliegend ist, muss beachtet werden, dass auf molekularer Ebene völlig andere physikalische Gesetzmäßigkeiten gelten. Während hier Begriffe der klassischen Mechanik wie Reibung oder Trägheit ohne Bedeutung sind, muss gegen die *Brownsche Molekularbewegung* angekämpft werden. Unter diesen Bedingungen eine kontrollierte, gerichtete Bewegung auszuführen, gleicht dabei „Schwimmen in Melasse“ oder „Fortbewegen in einem Hurrikan“, um es in den einprägsamen Worten von *Astumian* auszudrücken.^[78] Synthetisch eine molekulare Maschine zu konstruieren, braucht daher ein cleveres Design. Als Vorbild kann das makroskopische Funktionsprinzip einer Ratsche dienen.^[79] Es müssen Voraussetzungen geschaffen werden, die trotz ungerichteter Impulse die übergeordnete Bewegung in eine Vorzugsrichtung steuern. Prinzipiell stehen dazu zwei unterschiedliche Herangehensweisen zur Verfügung, die in Abbildung 6 schematisch erklärt werden.^[80,81]

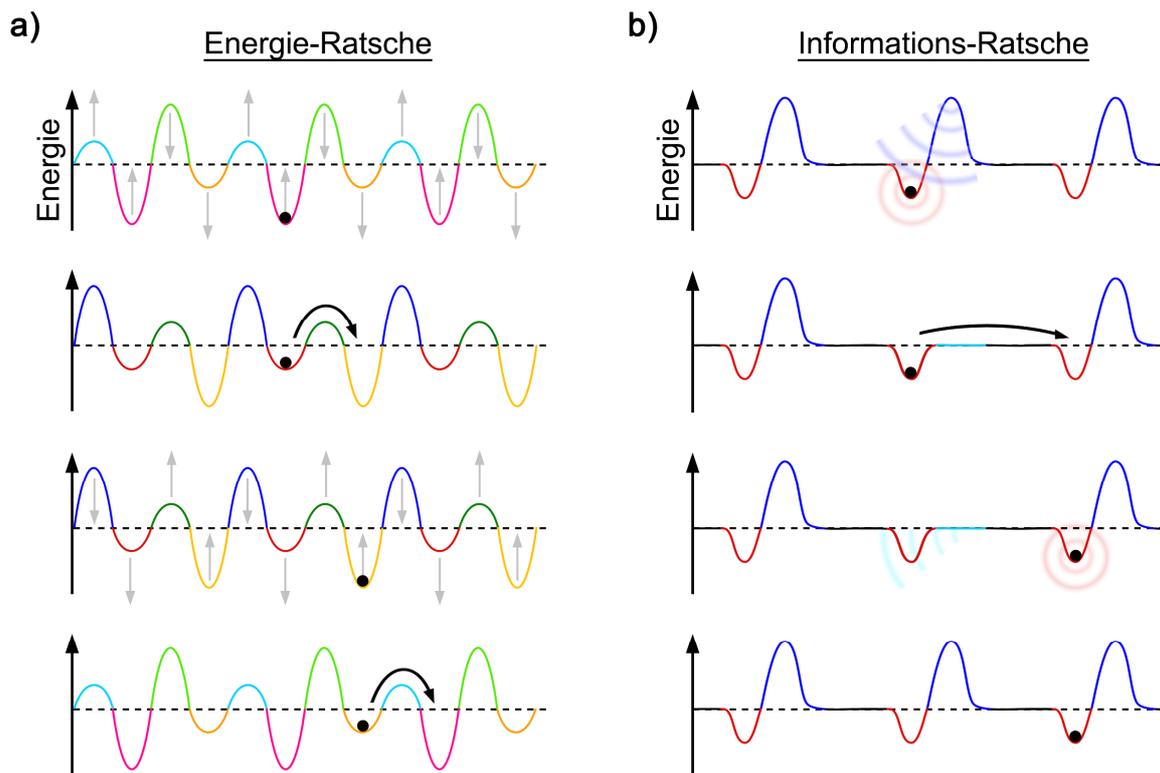


Abbildung 6 Funktionsprinzip verschiedener Ratschenmechanismen **a)** Energiediagramm einer Energie-Ratsche. Definiertes, zyklisches Anheben und Senken der Extrema (graue Pfeil) erzeugt einen Energiegradienten, dem die Bewegung folgt.^[82] **b)** Energiediagramm einer Informations-Ratsche. Selektive Manipulation der Barrieren in Abhängigkeit von der Position auf der Hyperpotentialfläche (Information) resultiert in einer gerichteten Bewegung.^[78]

Die Energie-Ratsche (siehe Abbildung 6 **a**)) macht sich für die Bewegung einen Energiegradienten zunutze. Dieser wird über stetige Veränderung der Energielandschaft aufrechterhalten, indem die relativen Energien der Minima und Maxima zueinander durch einen Stimulus vertauscht werden. Da stets die Position des thermodynamischen Minimums über die geringste Barriere angestrebt wird, resultiert eine kontinuierliche, gerichtete Bewegung.^[82] Bei der Informationsratsche (siehe Abbildung 6 **b**)) gibt es keinen Energiegradienten, der die Bewegung in eine Vorzugsrichtung steuert. Alle Minima der Energielandschaft sind äquivalent zueinander und würden daher gleichermaßen wahrscheinlich besetzt werden. Allerdings verhindern hohe Barrieren zwischen diesen einen unkontrollierten Übergang. Die Position auf der Hyperpotentialfläche stellt eine essenzielle Information dar. In Abhängigkeit dieser lassen sich Barrieren absenken und eine Population des benachbarten Minimums wird möglich. In Folge der veränderten Lage auf der Energielandschaft wird die Barriere wieder angehoben und eine Rückreaktion verhindert. Wiederholend entsteht so eine gerichtete Bewegung.^[78] Praktisch konnten beide Ratschenmechanismen bereits erfolgreich zur Konstruktion molekularer Maschinen angewendet werden. Bekannt sind vor allem Systeme auf Basis von Rotaxanen oder Catenanen.^[83–88]

Eine wichtige Klasse molekularer Maschinen stellen molekulare Motoren dar.^[89] Sie können eigenständig als molekulare Maschine fungieren oder als Bauteil eines größeren Systems zu deren Funktion beitragen. Molekulare Motoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der Lage sind ihre gerichtete Bewegung zyklisch zu wiederholen, sodass sie ein System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht bringen können. Die ausgeführte Bewegung kann dabei translatorisch oder rotatorisch erfolgen.^[74] Besser verständlich wird die Definition molekularer Motoren, wenn deren Funktionsweise im Vergleich zu molekularen Schaltern betrachtet wird. Abbildung 7 stellt das Modell eines Schalters dem eines Rotationsmotors gegenüber.

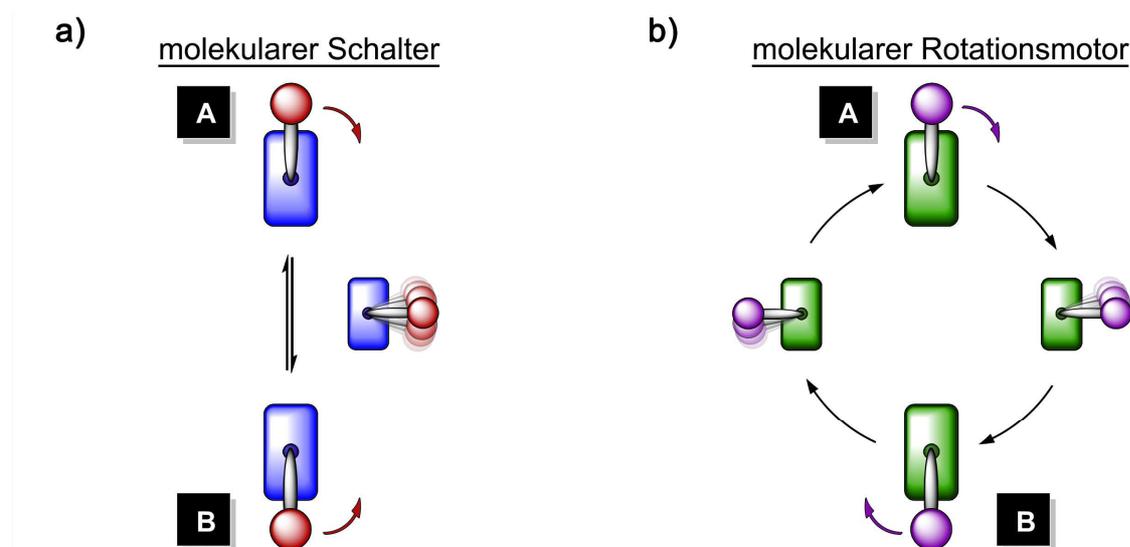


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines molekularen a) Schalters und b) Rotationsmotors. A und B kennzeichnen die verschiedenen Zustände. Die farbigen Pfeile verdeutlichen die Bewegungsrichtungen der Kugel im Vergleich zum Korpus als Bezugspunkt.

Beide gezeigten Systeme sind in der Lage auf molekularer Ebene mechanische Arbeit zu verrichten. Auf progressive Art und Weise kann dies jedoch nur der molekulare Motor. Beim molekularen Schalter (siehe Abbildung 7 a)) sind die beiden Zustände A und B über eine Gleichgewichtsreaktion miteinander verbunden. Nach dem Prinzip der *mikroskopischen Reversibilität* erfolgt die Bewegung für Hin- und Rückreaktion auf derselben Trajektorie lediglich in entgegengesetzte Richtungen. Aus diesem Grund wird die geleistete mechanische Arbeit durch die Rückkehr in den Ausgangszustand nichtig gemacht. Anders verhält es sich beim Rotationsmotor (siehe Abbildung 7 b)). Das designbedingte Brechen der *mikroskopischen Reversibilität* führt zu unterschiedlichen Pfaden für Hin- und Rückreaktion zwischen den Zuständen A und B. Im Zuge einer 360°-Rotation kehrt der Motor in seinen Ausgangszustand zurück, ohne dieselbe Bewegungsbahn zu beschreiben und so die geleistete mechanische Arbeit rückgängig zu machen. Wiederholen dieser unidirektionalen Bewegung entfernt das System von seinem thermodynamischen Gleichgewicht. Ein molekularer Schalter beschreibt ein System demnach lediglich als Funktion seiner Zustände, während der Motor zudem die Trajektorie der Bewegung in die Beschreibung einschließt.^[74,81,87]

2.2.2 Lichtbetriebene Rotationsmotoren

Der erste molekulare Rotationsmotor wurde im Jahre 1999 von der Gruppe *Feringa* entwickelt. Die Drehbewegung ist lichtbetrieben und basiert auf photoinduzierter *E,Z*-Isomerisierung in einem chiral überfrachteten Alken.^[90]

Konkret setzt sich das Motorsystem aus zwei identisch aufgebauten, teils hydrierten Phenanthrenen zusammen, die über eine zentrale C,C-Doppelbindung miteinander verknüpft sind. In α -Position zu dieser *cis*- bzw. *trans*-konfigurierten Doppelbindung tragen beide Phenantrene jeweils (*R*)-konfigurierte Methylgruppen. Diese können eine axiale oder äquatoriale Orientierung im Ringsystem einnehmen. Sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülhälften verhindern eine planare Struktur und führen zu (*P*)- bzw. (*M*)-helikaler Anordnung dieser. Aus der Kombination aller Stereoinformationen resultieren vier energetisch unterschiedliche Zustände, die sich in definierter Reihenfolge ineinander umwandeln lassen und so eine gerichtete 360°-Rotation erzeugen. Abbildung 8 zeigt die Strukturen und den Rotationszyklus des Motorsystems im Detail.

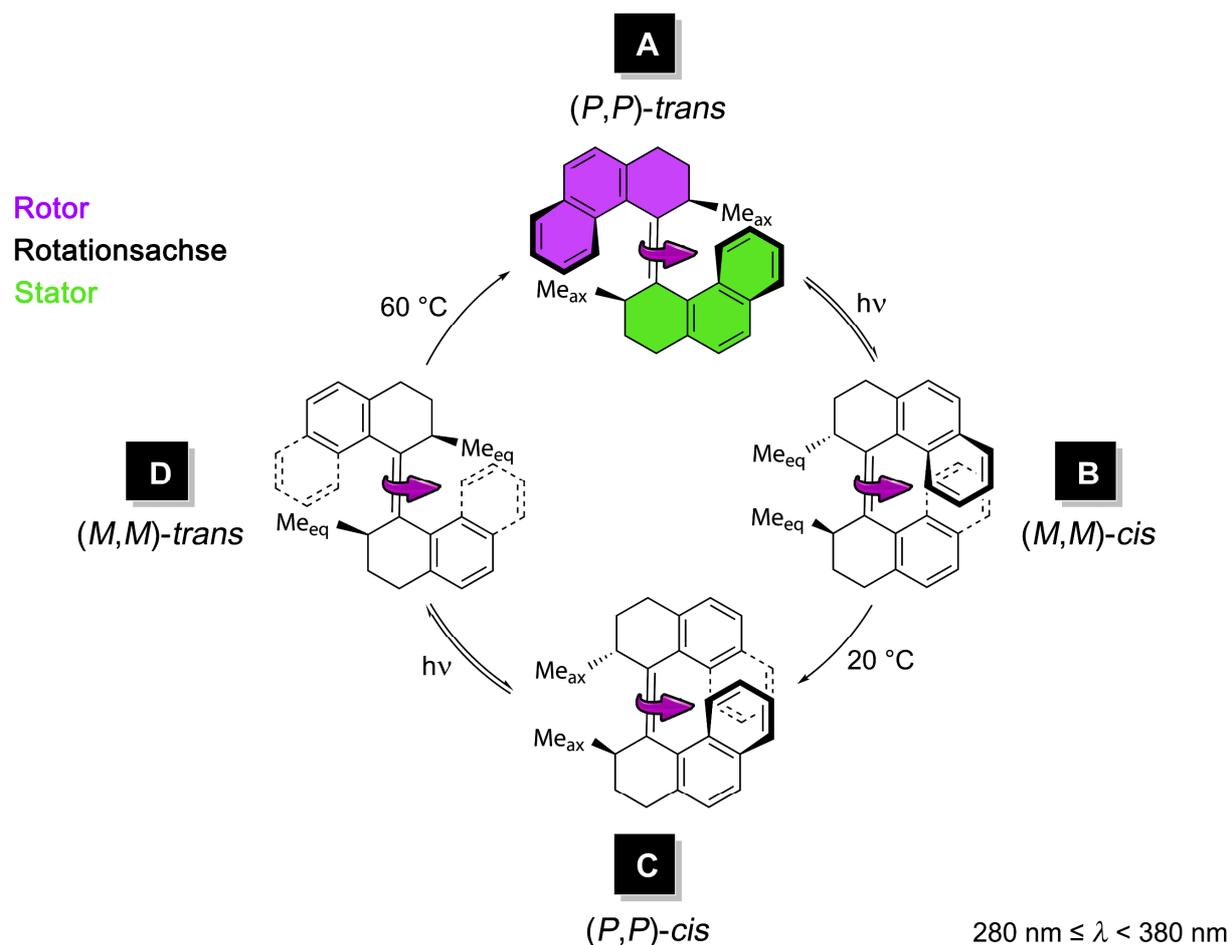


Abbildung 8 Rotationszyklus des ersten lichtbetriebenen molekularen Rotationsmotors, entwickelt von der Arbeitsgruppe *Feringa*. Photochemische und thermische Schritte wechseln sich bei der Umwandlung von $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ ab. Es wird eine 360°-Drehung des Rotors (lila) um den Stator (grün) generiert. Lila Pfeile kennzeichnen die Drehrichtung um die C,C-Doppelbindung als Rotationsachse des Systems.^[90]

Wird eine Molekülhälfte als Fixpunkt (Stator) betrachtet, lässt sich die Bewegung der zweiten Molekülhälfte (Rotor) als 360°-Rotation um diesen beschreiben. Ausgehend vom thermodynamisch stabilsten Zustand **A** ((*P,P*)-*trans*) wird durch Bestrahlung mit UV-Licht ($280 \text{ nm} \leq \lambda < 380 \text{ nm}$) die zentrale Doppelbindung isomerisiert und das metastabile Isomer **B** ((*M,M*)-*cis*) erzeugt. Durch thermisch induzierte Helixinversion (20 °C) wird **B** in das stabilere, ebenfalls *Z*-konfigurierte Isomer **C** ((*P,P*)-*cis*) überführt. Im Zuge dieser beiden Schritte wird der Rotor betrachtet vom Stator ausgehend um 180° im Uhrzeigersinn um diesen gedreht. Nach selbigem Prinzip generiert eine weitere Photoisomerisierung aus **C** das metastabile Isomer **D** ((*M,M*)-*trans*), dessen thermisch induzierte Helixinversion (60 °C) die gerichtete 360°-Rotation vollendet und den Ausgangszustand **A** wiederherstellt. Die Unidirektionalität der Drehbewegung wird zum einen durch die Geometrie der Strukturen gewährleistet, denn die präorganisierte, helikale Anordnung diktiert über welchen Molekülhalbraum eine Bewegung des Rotors in den Photoschritten stattfindet. Zum anderen sichert die energetische Anordnung der diastereomeren Zustände die Rotation in ausschließlich eine Richtung. Durch lichtinduzierte Isomerisierung der Doppelbindung wird stets eine thermodynamisch ungünstige Struktur mit äquatorialer Orientierung der Methylgruppen in beiden Molekülhälften generiert. Thermische Helixinversion überführt diese ungünstigen Zustände in die jeweils stabileren Strukturen gleicher Doppelbindungskonfiguration mit axial orientierten Methylgruppen. Während es sich bei den photochemischen Schritten um Gleichgewichtsreaktionen handelt, die in beide Richtungen ablaufen, brechen die thermischen Umwandlungen die *mikroskopische Reversibilität* und verhindern durch den signifikanten Stabilitätsunterschied der Zustände eine Rückreaktion. Für eine kontinuierliche 360°-Drehung muss eine Bestrahlung des Systems mit UV-Licht ($280 \text{ nm} \leq \lambda < 380 \text{ nm}$) oberhalb von 60 °C stattfinden.^[90]

Die Gruppe *Feringa* entwickelte ihr Motorsystem in den folgenden Jahren stetig weiter. Inspiriert von dieser Pionierarbeit berichteten bald auch weitere Arbeitsgruppen von molekularen Motoren und schufen Systeme auf Basis anderer Chromophore. Abbildung 9 gibt einen Überblick über verschiedene Arten von lichtbetriebenen Rotationsmotoren.^[91]

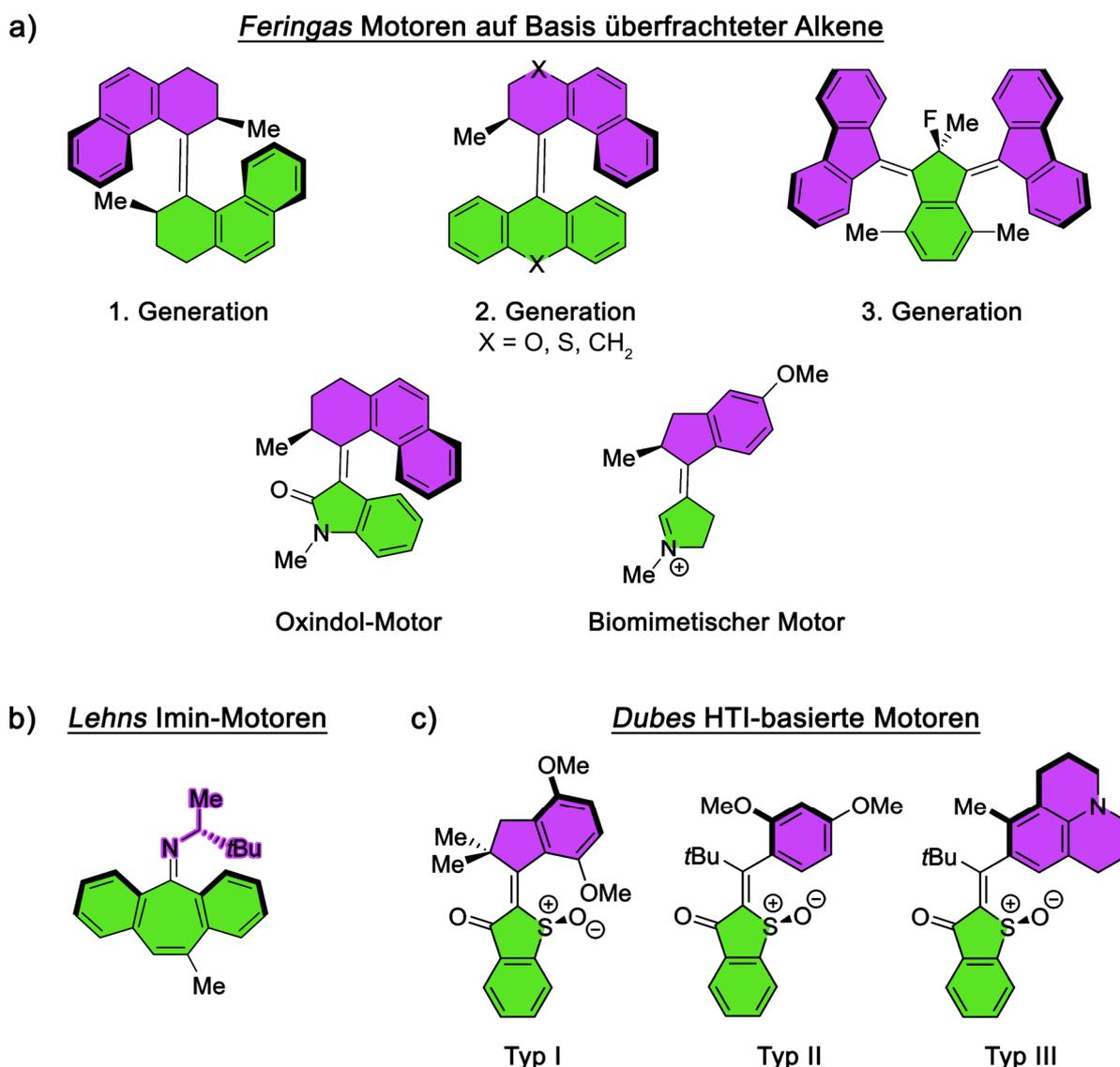


Abbildung 9 Überblick über verschiedene Arten von lichtbetriebenen molekularen Motoren mit farblich gekennzeichneten Stator- (grün) und Rotor-Teilen (lila).^[91] a) *Feringa* Motoren 1., 2. und 3. Generation auf Basis überfrachteter Alkene. Oxindol-Motor und biomimetischer Indanylidopyrrolin-Motor sind als Beispiele 2. Generation gezeigt. b) *Lehns* Imin-basiertes Motordesign c) *Dubes* HTI-Motoren Typ I–III.

Die 2. Generation von *Feringa* Motoren besitzt einen unsymmetrischen Molekülaufbau und nur ein Stereozentrum am Rotor-Teil. Durch verschiedenste Modifikationen gelang es erfolgreich die Rotationsgeschwindigkeiten zu beeinflussen, das schädliche, energiereiche UV-Licht durch energieärmeres Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums als Antriebsquelle zu ersetzen oder sogar die Drehrichtung umzukehren. Bekannt sind inzwischen zahlreiche Vertreter, darunter auch Oxindol-basierte Motoren oder biomimetische Strukturanaloga mit Indanylidopyrrolin als Grundgerüst, um einige Beispiele zu nennen.^[92–95] Motoren der 3. Generation enthalten lediglich noch ein Pseudostereozentrum, das die Rotationsrichtung für gleichzeitig zwei Rotor-Teile vorgeben kann.^[96] Die große Ähnlichkeit zu Rädern verbunden über eine Achse, wie sie in zahlreichen Fahrzeugen unserer

makroskopischen Welt vorkommen, macht diese Motoren zu außerordentlich interessanten Bauteilen für größere molekulare Maschinerien.

Seit 2006 forscht die Arbeitsgruppe *Lehn* an unidirektionalen Rotationsprozessen auf Imin-Basis.^[50] Die Drehbewegung dieser Molekülklasse beruht auf photochemischer Isomerisierung einer C,N-Doppelbindung. Je nach Strukturdesign kann in Kombination mit thermischer Inversion der helikalen Anordnung oder des Stickstoffzentrums ein Rotationszyklus bestehend aus vier oder zwei Umwandlungsschritten beobachtet werden.^[97,98]

Die Gruppe *Dube* implementierte molekulare Motoren mit Hemithioindigo (HTI) als Grundgerüst.^[99,100] Details zum ersten HTI-Motor aus dem Jahre 2015 und zur Funktionsweise molekularer Motoren des Typs I sind in Kapitel 2.3.2 zu finden. Mit der Weiterentwicklung zu HTI-Motoren des Typs II und III gelang es der Gruppe *Dube* rein Photonen betriebene Systeme zu generieren und sogar die Auffassung des Motorprinzips an sich zu erweitern.^[101,102] Denn anders als bei den bisher beschriebenen Rotationsmotoren finden bei diesen Molekülklassen Drehungen um zwei Achsen innerhalb des Systems statt. Der Rotor folgt daher zwar keiner klassischen kreisförmigen Laufbahn, beschreibt in Summe aber dennoch eine gerichtete, zyklisch wiederholbare Bewegung.

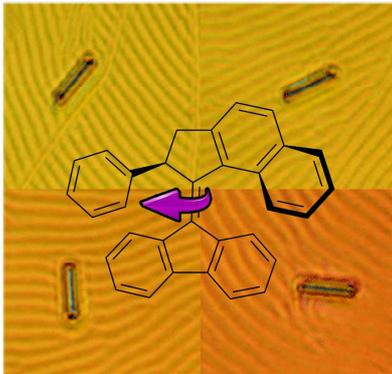
Neben vielen Modifikationen der in Abbildung 9 gezeigten Motorstrukturen existieren auch einige bislang nur quantenchemisch beschriebene Systeme. Bekannte Beispiele stammen aus den Forschungsgruppen von *Filatov* oder *Durbeej*.^[103–109] Oftmals sind diese theoretischen Motoren synthetisch schwer zugänglich oder deren Bewegung experimentell noch nicht greifbar. Quantenchemische Rechnungen zeigen jedoch auf, wohin die Reise gehen kann und unterstützen dabei neue Strukturen und Mechanismen zu entwickeln und zu verstehen.^[110]

2.2.3 Anwendungen – von Oberflächen bis Katalyse

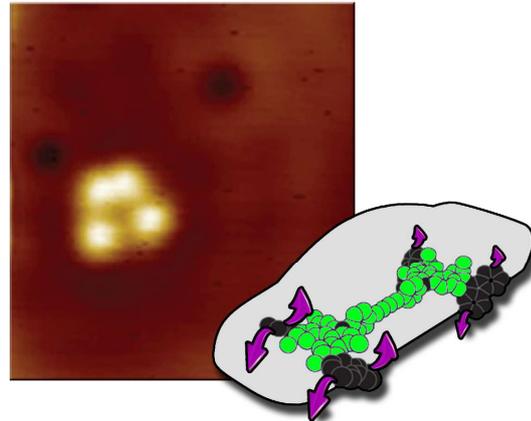
Ziel bei der Konstruktion molekularer Maschinen ist es letztlich ihre Funktionen in Form von verrichteter Arbeit nutzen zu können und in Nanotechnologie einsetzen zu können. Als besondere Herausforderung hat sich in diesem Zusammenhang erwiesen, ihre Funktionalität auch in größeren supramolekularen Systemen, verschiedensten Medien oder unter ungewöhnlichen Umgebungsbedingungen zu erhalten.^[111]

Die Nutzung molekularer Maschinerie auf Oberflächen ist für praktische Anwendungen sehr attraktiv. Sie verspricht Zugang zu neuen funktionellen Materialien sowie eine Möglichkeit individuelle Bewegungen einzelner Moleküle in eine gleichgerichtete, kooperative Bewegung umzuwandeln. Abbildung 10 zeigt ausgewählte Beispiele *Feringas* molekularer Motoren auf Oberflächen. Es soll ein kleiner Überblick über herausragende Errungenschaften im Zuge der Implementierung von molekularen Motoren auf Oberflächen geben werden.

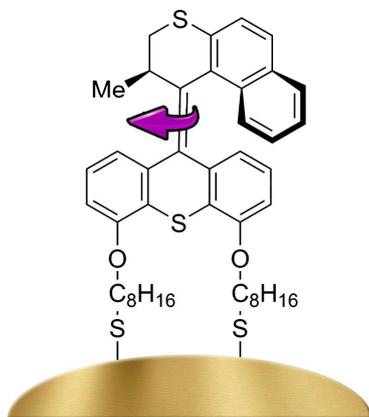
a) Rotationsübertragung auf einen Glasstab



b) Nanoauto



c) Motor auf Goldpartikel



d) Modifikation der Benetzbarkeit

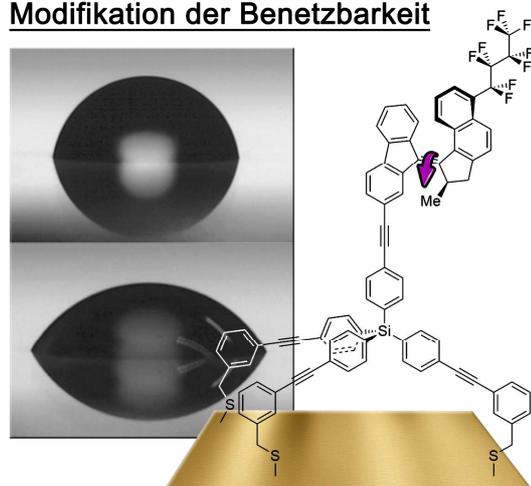


Abbildung 10 Oberflächenanwendungen von Feringas molekularen Motoren. a) Übertragung der lichtinduzierten Bewegung auf einen mikroskopischen Glasstab durch einen Flüssigkristall-Film mit 1 Gew.-% molekularer Motoren. Nachgedruckte Aufnahmen des rotierenden Glasstabs Copyright © 2006 Nature Publishing Group.^[112] b) Nanoauto mit vier verbundenen Rotor-Teilen bewegt sich mittels elektronischer Anregung über eine Cu(111)-Oberfläche. Nachgedrucktes STM-Bild des Nanoautos Copyright © 2011 Nature Publishing Group.^[113] c) Lichtinduzierte Rotation molekularer Motoren kovalent verknüpft mit Goldpartikeln.^[114,115] d) Modifikation der Benetzbarkeit einer Goldoberfläche durch Rotation eines darauf verankerten fluorinierten Motorderivates. Nachgedruckte Aufnahmen des Wassertropfens Copyright © 2014 American Chemical Society.^[116]

Im Jahre 2006 gelang es Eelkema et al. die Drehbewegung auf molekularer Ebene auf ein mikroskopisches Objekt zu übertragen (siehe Abbildung 10 a)). Sie betteten molekulare Motoren (1 Gew.-%) in einen cholesterischen Flüssigkristall-Film ein, die in der Lage waren die helikale Anordnung des Films zu beeinflussen. Strukturelle Änderungen der Motoren im Zuge der photochemischen und thermischen Umwandlungen induzierte Reorganisationen im Flüssigkristall, die

zu Rotationen im bzw. gegen den Uhrzeigersinn führten. So konnte ein Glasstab mit der 10.000-fachen Größe des molekularen Motors auf dem Film zur Rotation gebracht werden.^[112]

Inspiziert vom ersten Nanoauto der Gruppe *Tour* entwickelten *Kudernac et al.* 2011 ein „motorisiertes“ Nanoauto auf der Basis von *Feringa* Motoren (siehe Abbildung 10 **b**).^[117] Die molekulare Karosserie dieses Modells stellt den Stator für vier daran gekoppelten Rotor-Teile dar, die als Räder fungieren. Das Nanoauto ist so konzipiert, dass die Struktur eine entgegengesetzte Rotation der Räder links und rechts des Stators erzeugt. Mittels elektronischer Anregung konnte so eine geradlinige, direktionale Bewegung über eine Cu(111)-Oberfläche erzielt werden. Anzumerken ist, dass starke elektronische Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche eine lichtinduzierte Fortbewegung dieses Nanoautos unmöglich machen.^[113]

2005 wurden molekulare Rotationsmotoren erstmals kovalent mit einer Metalloberfläche verknüpft (siehe Abbildung 10 **c**). *Van Delden et al.* statteten dazu einen Motor mit zwei Alkan-Thiol-Ankereinheiten aus. Während die Thiole als sulfidische Ankergruppen dienten, sorgten die Alkanketten für eine elektronische Entkopplung von der Oberfläche. So gelang es die lichtinduzierte Rotation molekularer Motoren auf Goldnanopartikeln zu ermöglichen und das unter kaum veränderten photophysikalischen Eigenschaften des Motorsystems.^[114,115] Durch Anpassung der Ankersysteme folgten Assemblierungen molekularer Motoren auf zahlreichen weiteren metallischen Oberflächen und auch Quarz. Über Variationen in der Position der Ankereinheiten konnten unterschiedliche Orientierungen der Rotationsachse zur Oberfläche erreicht werden (vergleiche Abbildung 10 **c**) und **d**).^[118,119]

Mithilfe eines zusätzlich funktionalisierten Oberflächen-Motors gelang es im Jahre 2014 schließlich Materialeigenschaften durch Rotation zu beeinflussen (siehe Abbildung 10 **d**). *Chen et al.* entwickelten einen Oberflächen-Motor mit einem Silicium-basierten tripodalen Ankersystem und funktionalisierten den Rotor-Teil dessen mit einer hydrophoben Perfluorbutylgruppe. Sie konnten die Motorfunktion einer selbstorganisierenden Monoschicht (*engl. Self-Assembled Monolayer, SAM*) dieses Motors auf einer Goldoberfläche erfolgreich nachweisen. Die parallele Ausrichtung der Rotationsachse zur Oberfläche hatte zur Folge, dass die hydrophobe Gruppe im Zuge eines Rotationszykluses unterschiedlich stark exponiert wurde. Untersuchungen anhand eines Wassertropfens zeigten, dass sich so die Benetzbarkeit der Oberfläche änderte, also lichtgesteuert kontrollieren ließ.^[116]

Ein weiteres Beispiel für die Modifikation von Materialeigenschaften gelang kürzlich *Jiang et al.*. Sie betteten einen molekularen Motor in einen sogenannten SURMOF (*engl. Surface-anchored Metal-Organic Framework*), einen hochporösen metallorganischen Film, ein. Im Zuge der 360°-Rotation wurden die Kavitäten des Materials durch den molekularen Motor unterschiedlich stark ausgefüllt, sodass eine lichtgesteuerte Adsorption sowie Desorption von Gastmolekülen beobachtet werden konnte.^[120]

Obwohl in Polymergele keine solch hohe Ordnung wie in bzw. auf Festkörpern vorherrscht, konnten molekulare Maschinen auch in diesem Medium für interessante Funktionalisierungen eingesetzt werden.^[121] Die Gruppe um *Giuseppone* nutzte eine geschickte Kombination aus einem molekularen Motor und einem Photoschalter, um die Größe eines Polymergeles mittels Licht zu verändern.^[122,123] Abbildung 11 gibt einen Überblick über die molekularen Einheiten des Systems und das Funktionsprinzip.

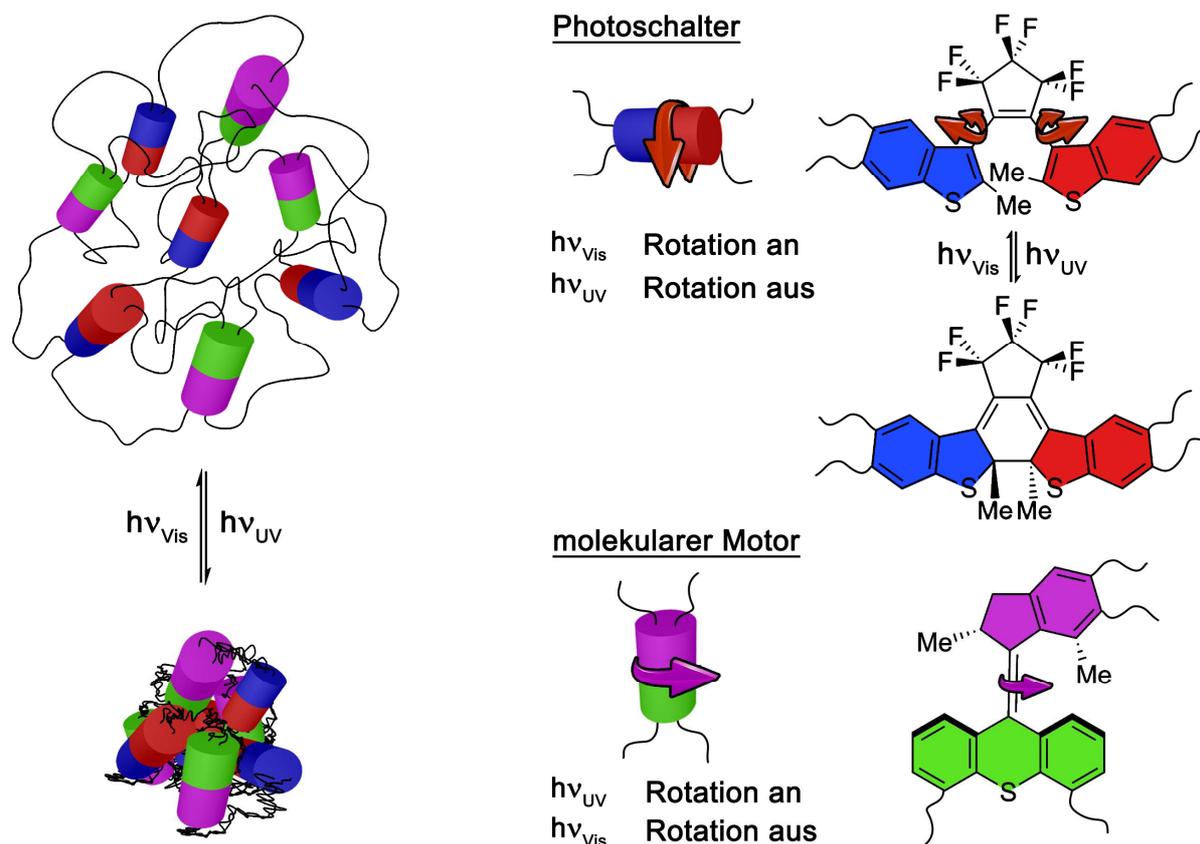


Abbildung 11 Lichtgesteuerte Kontraktion und Entspannung eines Polymergeles. Das Aufwickeln wird durch Verknüpfen molekularer Motoren mit Diarylethen-Photoschaltern erreicht. Als Bindeglieder dienen PEG-basierte Ketten.^[122,123]

Das von *Foy et al.* entwickelte Polymergele bestand aus *Feringa* Motoren und Diarylethen-Photoschaltern (1:1), die über je vier Ketten auf Basis von Polyethylenglykol (PEG) miteinander verknüpft wurden. Bestrahlung mit UV-Licht bewirkte eine Rotation der molekularen Motoren. Die verknüpfenden PEG-Ketten wurden verdrillt, da die geschlossene Form der Photoschalter als Stopper fungierte und ein Durchdrehen verhinderte. Es konnte ein Schrumpfen des Polymergeles auf 65 % der Originalgröße beobachtet werden. Anschließendes Wechseln der Wellenlänge auf energieärmeres Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums ließ die Rotation der Motoren stoppen, während die Diarylethene in ihre offene Molekülstruktur überführt wurden. Da nun Rotationen um die Einfachbindungen des Photoschalters möglich waren, wurden die Polymerstränge wieder auseinandergewickelt. Das Gel entspannte sich und nahm erneut seine ursprüngliche Größe an.^[122,123]

Mit Hilfe solubilisierender Gruppen gelang es molekulare Motoren auch in wässrigem Milieu erfolgreich zu implementieren.^[124] Eine amphiphile Substitution schuf sogar ein System, das eine lichtinduzierte Änderung der Aggregation erlaubt. Im Zuge des Rotationszyklus konnte ein reversibler und dynamischer Wechsel zwischen selbstassemblierten Motor-Vesikeln und -Nanotubes beobachtet werden.^[125]

2017 zeigten *Chen et al.*, dass es mit einer makroskopischen Faser aus selbstassemblierten molekularen Motoren sogar möglich ist, eine muskelähnliche Bewegung auszuführen.^[126] In Abbildung 12 ist der Aufbau der Motorfaser und das Verhalten während Bestrahlung mit UV-Licht gezeigt.

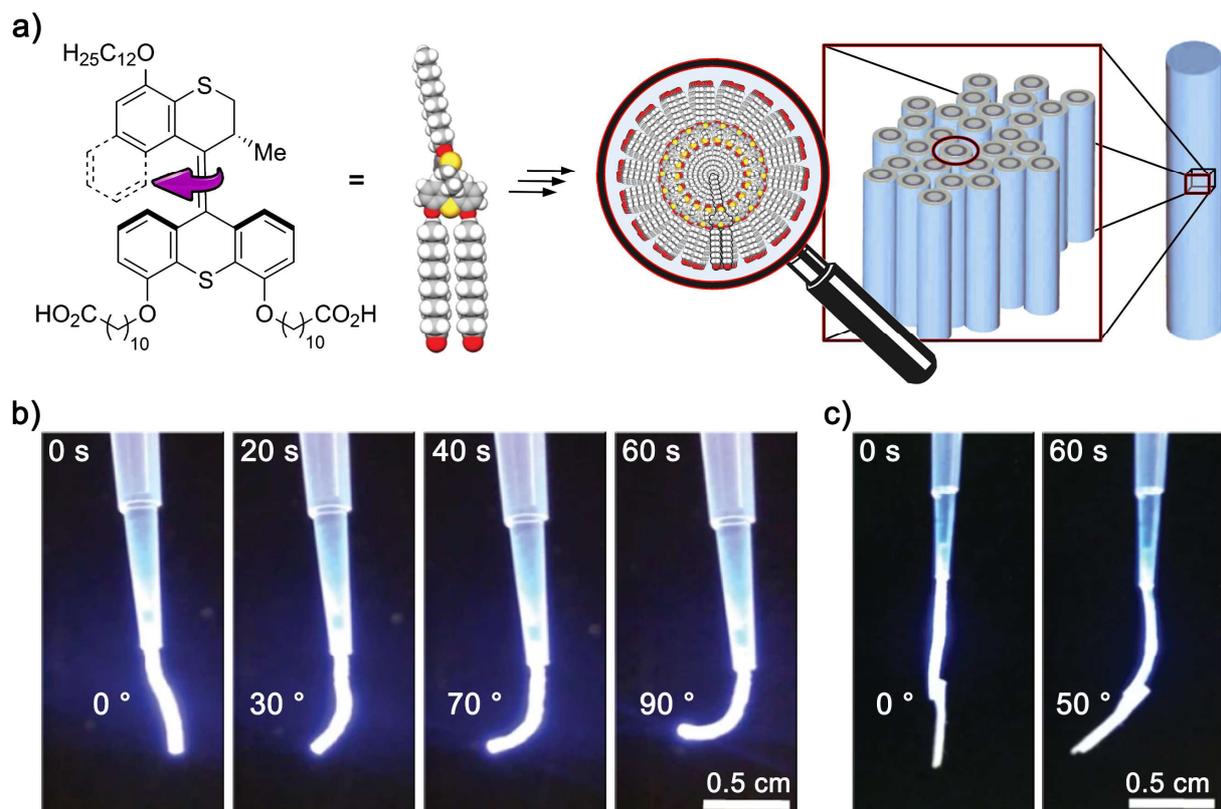


Abbildung 12 Muskelähnliches Verhalten einer makroskopischen Motorfaser. **a)** Aufbau der Motorfaser durch Selbstassemblierung amphiphiler *Feringa* Motoren 2. Generation. **b)** Bestrahlung einer Motorfaser mit UV-Licht (365 nm) an Luft. **c)** Bestrahlung einer mit 0.4 mg Papier beschwerten Motorfaser mit UV-Licht (365 nm) an Luft. Durch Bestrahlungsdauern von 0–60 s wurden Krümmungen der Motorfaser im Bereich von 0–90 ° erreicht. Nachgedruckte Abbildungen Copyright © 2017 Nature Publishing Group.^[126]

Ein *Feringa* Motor 2. Generation wurde mit einer Dodecylgruppe am Rotor und zwei Carboxylketten am Stator ausgestattet. Diese amphiphile Modifikation führte zu einer Selbstassemblierung der molekularen Motoren zu Nanofasern und Bündelung dieser zur Ausbildung von makroskopischen Motorfasern von mehreren cm Länge (siehe Abbildung 12 a)). Den Forschern gelang sowohl eine Untersuchung des Verhaltens in Wasser als auch an Luft. Sie konnten zeigen, dass Belichtung eine Rotation der molekularen Motoren induzierte und die Bewegung durch Propagieren und Akkumulieren

in einer Krümmung der Motorfaser zur Lichtquelle hin resultierte (siehe Abbildung 12 **b**)). Der Grad der Deformation (0–90 °) konnte dabei über die Dauer der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm (0–60 s) reguliert werden. Es gelang sogar eine mit 0.4 mg Papier beschwerte Motorfaser erfolgreich zu krümmen und dieses Gewicht somit ähnlich einem Muskel anzuheben (siehe Abbildung 12 **c**)).^[126]

Molekulare Motoren auch unter physiologischen Bedingungen betreiben zu können, öffnete schließlich die Tür zu biologischen Anwendungen.^[124] Besonders das Interesse hinsichtlich eines photopharmakologischen Einsatzes ist immens.^[67,71,127] Aktuell befindet sich das Forschungsgebiet noch im Stadium der Grundlagenforschung. So stellt beispielsweise eine nicht invasive Nachverfolgung von molekularen Maschinen in biologischen Systemen noch eine Herausforderung dar. Ein Fortschritt auf dem Gebiet der Visualisierung gelang jedoch erst kürzlich *Pfeifer et al.* mit der Synthese eines Hybridsystems, bestehend aus molekularem Motor und BODIPY Lumineszenzmarker. Die Forscher konnten eine orthogonale lichtgesteuerte Funktion der beiden verknüpften Einheiten nachweisen und schufen damit ein Motorsystem, das mittels Fluoreszenz unabhängig von seiner Motorfunktion lokalisiert werden kann.^[128] Zu erwarten ist ein baldiger Transfer dieses synergetischen Zusammenspiels auf Systeme, die unter physiologischen Bedingungen operieren können. Welch großes Potential sich hinter molekularen Motoren in medizinischen Anwendungen verbergen könnte, lässt eine Untersuchung von *García-López et al.* im Zusammenhang mit Krebsforschung erahnen. In der Studie konnte gezeigt werden, dass ein modifizierter molekularer Motor in der Lage ist, spezifisch an Krebszellen zu binden und deren Lipiddoppelschicht lichtinduziert zu durchbrechen. Im Vergleich zur Bestrahlung mit UV-Licht ohne Zusatz des Motors gelang so eine um mehr als 50 % beschleunigte Nekrose der Tumorzellen.^[129] Nach dem Vorbild der Natur könnten synthetische molekulare Motoren aber insbesondere auch für aktive Transportreaktionen innerhalb lebender Organismen interessant werden, wobei Licht als Stimulus eine präzise zeitliche und räumliche Steuerung erlauben würde.

Das hohe Maß an Kontrolle, dank eines Stimulus ohne Stoffeintrag, macht lichtgesteuerte molekulare Maschinen weiterhin sehr attraktiv für einen Einsatz auf dem Gebiet der photoschaltbaren Katalyse.^[130,131] 2011 stellten *Wang et al.* den ersten chiralen Katalysator auf Basis eines *Feringa* Motors vor. Sie modifizierten den Stator und Rotor mit einer Thioharnstoff- sowie einer Dimethylaminopyridingruppe (DMAP) und schufen so ein kooperatives katalytisches System. In Abbildung 13 **b**) sind die Struktur des Thioharnstoff-DMAP-Motors sowie die geometrischen Änderungen, die im Zuge eines Motorzyklus durchlaufen werden, dargestellt. Der katalytische Einfluss der verschiedenen Isomere wurde anhand der asymmetrischen *Michael Addition* von 2-Methoxythiophenol an 2-Cyclohexen-1-on (siehe Abbildung 13 **a**)) untersucht.^[132]

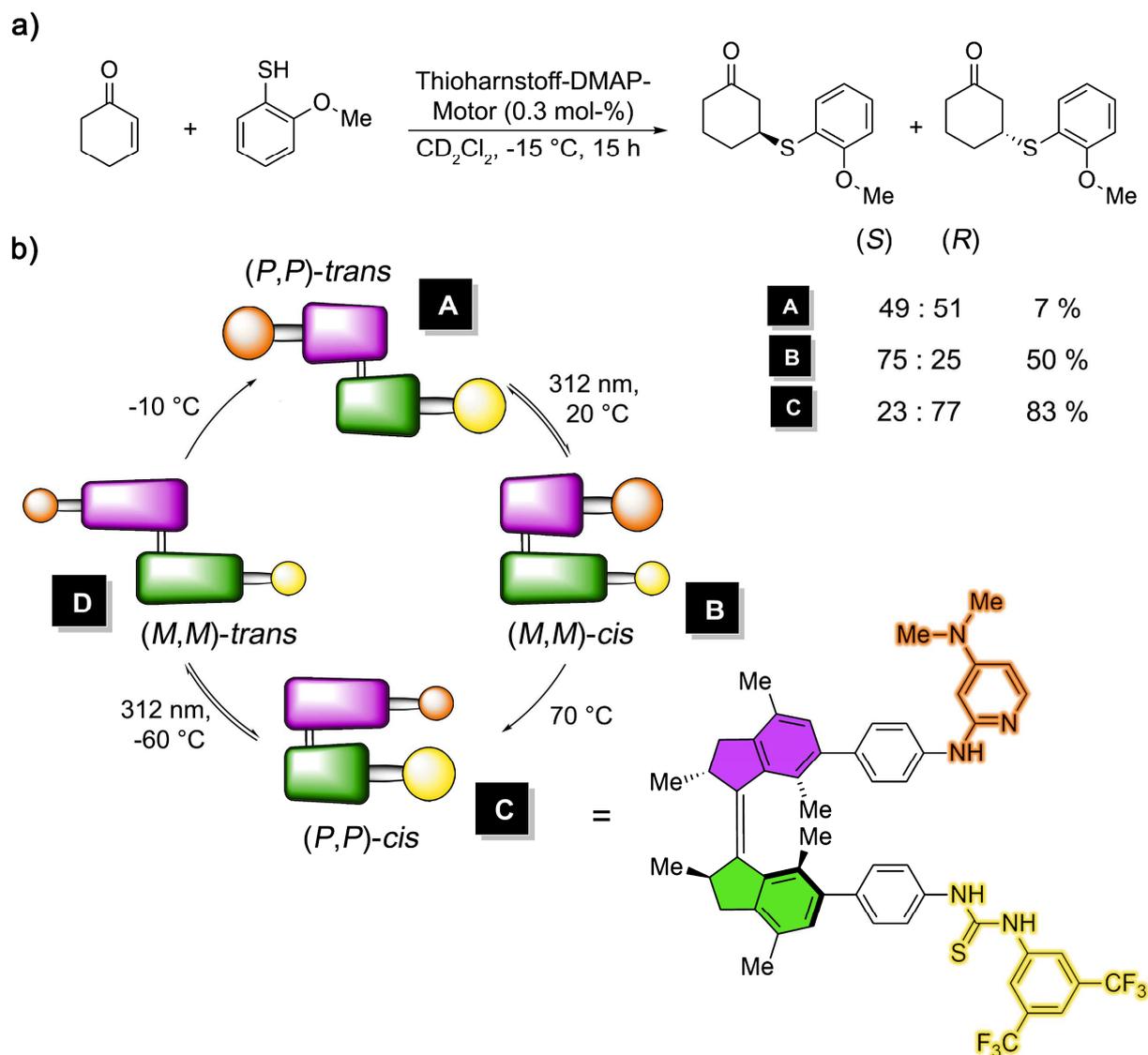


Abbildung 13 Kooperative katalytische Kontrolle mittels eines mit Thioharnstoff und Dimethylaminopyridin (DMAP) modifizierten *Feringa* Motors. **a)** Organokatalysierte *Michael Addition* von 2-Methoxythiophenol an 2-Cyclohexen-1-on. Je nach Konfiguration des Thioharnstoff-DMAP-Motors (**A**, **B**, **C**) werden unterschiedliche Produktverteilungen und Ausbeuten erhalten. **b)** Schematischer Rotationszyklus des Thioharnstoff-DMAP-Motors. Die Molekülstruktur ist anhand des (*P,P*)-*cis*-Isomers (**C**) gezeigt.^[132]

Die Ausbeuten und Produktverteilungen belegen, dass es sich bei der Katalyse um ein kooperatives Zusammenspiel der beiden funktionellen Gruppen handeln muss, wobei die geometrische Anordnung nicht nur die Aktivität, sondern auch die Stereoselektivität beeinflusst. So wurde bei *trans*-Konfiguration des Thioharnstoff-DMAP-Motors (**A** Isomer (*P,P*))-*trans*) lediglich eine Ausbeute von 7 % unter nahezu racemischer Produktverteilung erhalten. In *cis*-Konfiguration (**B** Isomer (*M,M*)-*cis* oder **C** Isomer (*P,P*))-*cis*) hingegen wurde eine deutlich stärkere katalytische Wirkung mit Ausbeuten > 50 % beobachtet, wobei die helikale Anordnung des Motorbausteins in direktem Zusammenhang mit dem bevorzugt entstehenden Enantiomer des Produktes stand.^[132]

Auf ähnlichem Funktionsprinzip beruht der im Jahre 2015 von *Zhao et al.* entwickelte molekulare Motor, der als chiraler Ligand in metallkatalysierten Reaktionen fungieren und so die Enantioselectivität steuern kann.^[133]

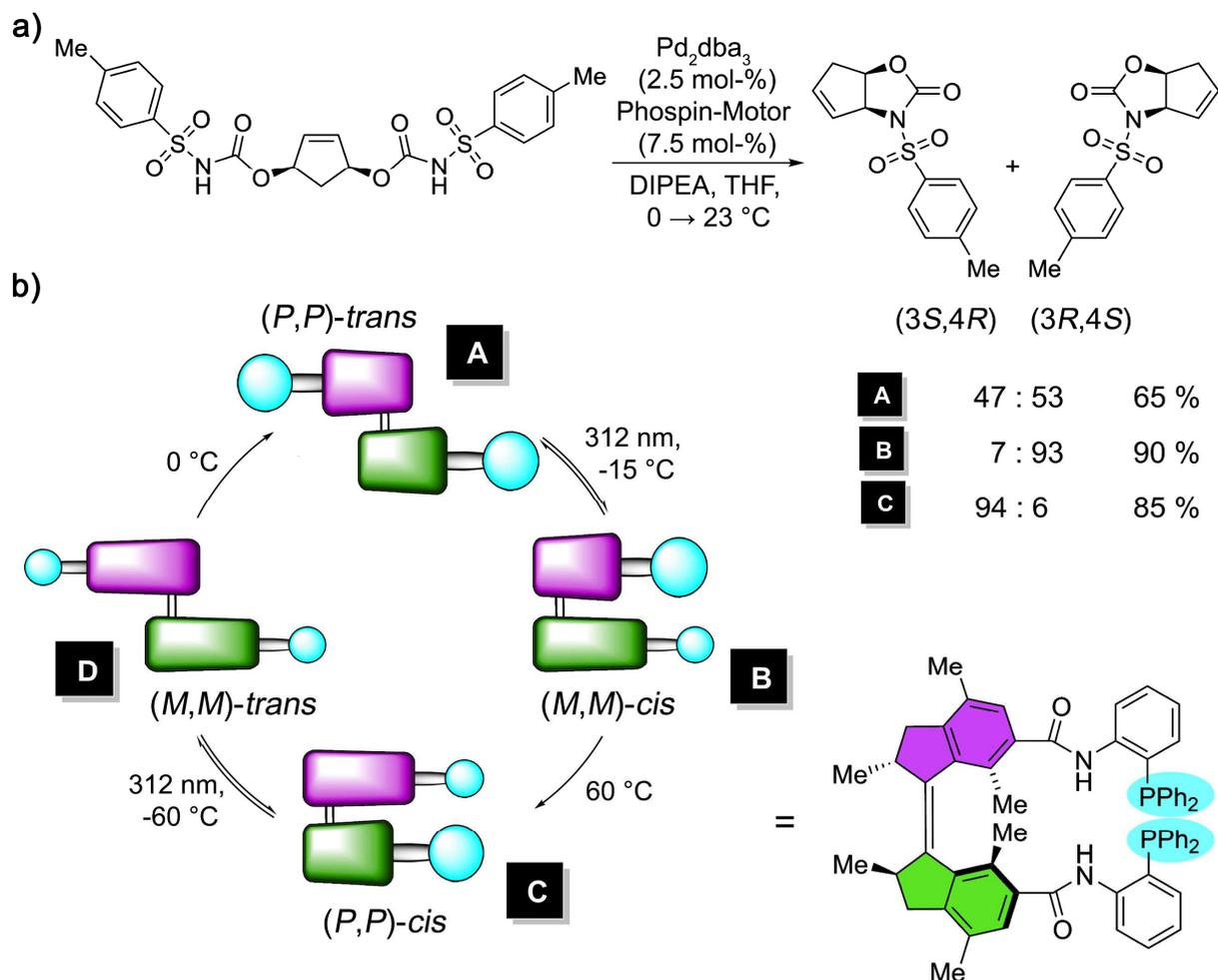


Abbildung 14 Phosphin-Motor als Ligand in enantioselektiver Metallkatalyse. **a)** Palladiumkatalysierte Desymmetrisierung von *meso*-Cyclopent-2-en-1,4-diol-bis(carbamate). Je nach Konfiguration des Phosphin-Motor-Liganden (**A**, **B**, **C**) werden unterschiedliche Produktverteilungen und Ausbeuten erhalten. **b)** Schematischer Rotationszyklus des Phosphin-Motors. Die Molekülstruktur ist anhand des (*P,P*)-*cis*-Isomers (**C**) gezeigt. Die Koordination an Palladium findet über die beiden Phosphingruppen (türkis) gebunden an Stator und Rotor statt.^[133]

Bei diesem Derivat wurden Stator und Rotor eines *Feringa* Motors über Amid-Linker mit Phosphingruppen ausgestattet (siehe **Abbildung 14 b**). Die Forscher zeigten, dass dieser Phosphin-Motor in Abhängigkeit seiner Doppelbindungskonfiguration (*trans* oder *cis*) als mono- oder bidentater Ligand an Palladium koordinieren kann. Während ersterer Fall (**A** Isomer (*P,P*)-*trans*) zu mäßiger Ausbeute (65 %) mit einer nahezu racemischen Produktverteilung bei einer Desymmetrisierungsreaktion (siehe **Abbildung 14 a**) führte, steuerte die Helizität des Motors als Bisphosphin-Chelat (**B** Isomer (*M,M*)-*cis* oder **C** Isomer (*P,P*)-*cis*) die Chiralität des Produktes unter hohen Ausbeuten (> 85 %) in eine Vorzugsrichtung (> 86 % *ee* (*3R,4S*) oder (*3S,4R*)).^[133]

Nach selbigem Vorbild schufen *Dorel et al.* auch einen motorbasierten, lichtgesteuerten Anionen-Rezeptor. Sie knüpfen Triazole über Aryleinheiten kovalent an beide Fragmente eines *Feringa* Motors. Ähnlich der in Abbildung 13 und Abbildung 14 beschriebenen Systeme konnte so über Doppelbindungskonfiguration und Helizität des Motor-Bausteins ein stereoselektives Eingreifen in Chlorid katalysierte Additionsreaktionen erreicht werden.^[134]

2017 modifizierten *Zhao et al.* schließlich Stator und Rotor eines *Feringa* Motors mit Oligobipyridylen. Unter Zugabe von Kupferkationen waren diese Oligomerstränge in der Lage größere helikale Strukturen auszubilden. Die Forscher konnten erfolgreich zeigen, dass der molekulare Motor im Zuge eines Rotationszyklus als dynamische Vorlage die Selbstassemblierung des Systems diktiert. Je nach Konfiguration der Doppelbindung wurden inter- (*trans*) oder intramolekular (*cis*) Doppelstränge geformt. In *cis*-Konfiguration steuerte die helikale Anordnung des Motors dabei direkt die Chiralität der selbstassemblierten Oligomerhelix.^[135] Solch Kontrolle in selbstassemblierten Systemen könnte nach biologischem Vorbild besonders hinsichtlich selbstreplizierender und regulierender Systeme noch höchst interessant werden.

Zuletzt ist anzumerken, dass all die gezeigten Katalyse-Beispiele bislang nicht die eigentliche Rotationsbewegung molekularer Motoren nutzen. Ähnlich einem Photoschalter mit mehreren Zuständen finden lediglich die geometrischen Eigenschaften der Isomere, die im Zuge eines Rotationszyklus durchlaufen werden, Anwendung. Das Potential molekularer Motoren in diesem Gebiet bleibt damit wie in so vielen anderen Forschungsbereichen noch unausgeschöpft.

2.3 Hemithioindigo (HTI)

Die Arbeitsgruppe *Dube* befasst sich seit 2011 mit der Forschung rund um Photochemie, molekulare Maschinen und supramolekulare Systeme hauptamtlich auf Basis indigoider-Schaltersysteme.^[136] Die Moleküle dieser Arbeit basieren auf dem Hemithioindigo (HTI) Chromophor als Grundgerüst.

2.3.1 Eigenschaften von HTI

HTI ist ein unsymmetrisch aufgebautes Molekül das erstmals im Jahre 1906 von *Friedländer* beschrieben wurde.^[137] Wie der Name bereits verrät, besteht es zur Hälfte (*grc. hemi*) aus einem Derivat des Indigos, in welchem der Stickstoff durch ein Schwefelatom ersetzt wurde. Dieser Thioindigo-Teil ist über eine zentrale Doppelbindung mit einem Stilben-Teil verknüpft. HTI kann daher in zwei isomeren Formen *E* und *Z* vorliegen, wobei das *Z*-Isomer die thermodynamisch stabilere Konformation ($\Delta G > 3.41 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) darstellt.^[41,53] Dass sich die beiden Isomere mittels Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums ineinander umwandeln lassen, wurde erst 1961, knapp 50 Jahre nach erster Nennung des Moleküls, von *Mostoslavskii* entdeckt.^[138] Abbildung 15 zeigt den Aufbau und die Photoisomerisierung von HTI.

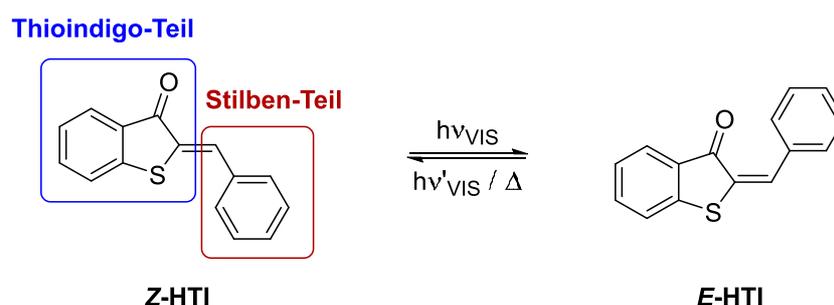


Abbildung 15 Aufbau des HTI Photoschalters und lichtinduzierte Isomerisierung der Doppelbindung.

Für eine Akkumulation des *E*-Isomers eignet sich besonders Licht der Wellenlängen um $\lambda_{Z \rightarrow E} = 420 \text{ nm}$. Die Rückreaktion zum *Z*-Isomer kann durch Bestrahlung um $\lambda_{E \rightarrow Z} = 505 \text{ nm}$ erreicht werden. Prinzipiell kann auch thermisch vom *E*- zum *Z*-Isomer gelangt werden. Dieser Prozess ist jedoch mit einer hohen freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 31.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (in Toluol) verbunden, sodass bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ keine signifikante thermische Isomerisierung beobachtet werden kann und die beiden isomeren Formen als stabil betrachtet werden können. Bei der photoinduzierten *E/Z*-Isomerisierung handelt es sich um einen sehr schnellen Prozess im ps-Bereich (23–38 ps) mit moderaten Quantenausbeuten von $\Phi_{Z \rightarrow E} = 23 \%$ und $\Phi_{E \rightarrow Z} = 5 \%$. Die ausreichend hohe Bistabilität sowie Photochromie (siehe Abbildung 16) des Systems erlauben ein nahezu quantitatives Photoschalten in beide Richtungen mit Ausbeuten $> 95 \%$.^[41,53] Dabei zeigt sich auch nach mehr als 10^4 Schaltzyklen (in Benzol) kaum ein Verlust an Leistung durch unerwünschte Nebenreaktionen.^[139–141]

Abbildung 16 zeigt die molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ) der beiden HTI-Isomere in CH_2Cl_2 .^[41,53]

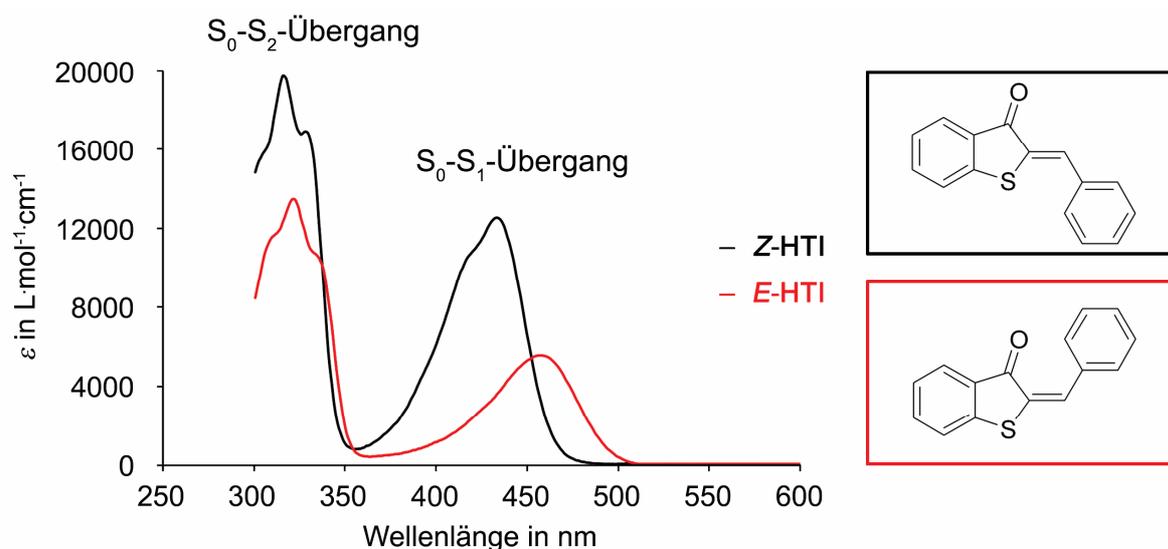


Abbildung 16 Molare Absorptionskoeffizienten (CH_2Cl_2 , 23 °C) des *Z*- (schwarz) und *E*-Isomers (rot) von HTI. Absorptionsbanden sind den elektronischen Übergängen zugeordnet.^[41,53]

Das thermodynamisch stabilere *Z*-Isomer besitzt zwei deutlich differenzierbare Maxima bei $\lambda_{\text{Max1}} = 315 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{Max1}} = 19800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\text{Max2}} = 433 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{Max2}} = 12600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Das Absorptionsspektrum des metastabilen *E*-Isomers zeigt einen ähnlichen Verlauf mit mäßiger bathochromer Verschiebung und geringeren molaren Absorptionen von $\lambda_{\text{Max1}} = 321 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{Max1}} = 13500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und $\lambda_{\text{Max2}} = 457 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{Max2}} = 5600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die beiden beobachteten Maxima der Spektren entsprechen den Energien, die zu zwei unterschiedlich angeregten Zuständen der Isomere führen. Das Maximum bei kleineren Wellenlängen, also höherer Energie (λ_{Max1}), entspricht dem Übergang von S_0 nach S_2 , während das zweite Maximum bei geringerer Energie und längeren Wellenlängen (λ_{Max2}), dem Übergang von S_0 nach S_1 entspricht.^[41,53]

Mit Hilfe transienter Messungen sowie quantenchemischer Berechnungen konnte ein gutes mechanistisches Verständnis für die Photoprozesse von HTI entwickelt werden.^[41,53,142–145] Abbildung 17 zeigt ein vereinfachtes Modell zur elektronischen und geometrischen Veränderung bei der photoinduzierten Doppelbindungsisomerisierung.

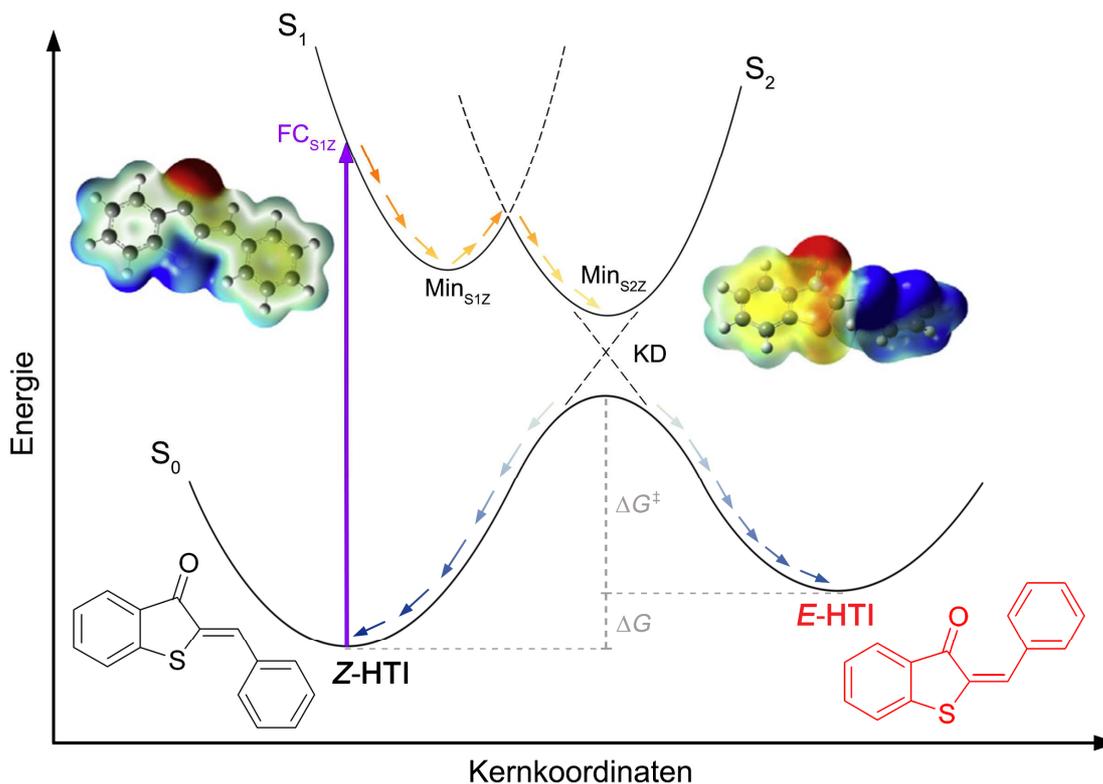


Abbildung 17 Schematische Darstellung des Mechanismus der lichtinduzierten *Z/E*-Isomerisierung von HTI. Abgebildet sind der elektronische Grundzustand (S_0) mit Energieunterschied (ΔG) zwischen *Z*- und *E*-Isomer und freier Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) für die thermische Umwandlung dieser ineinander, die elektronisch angeregten Zustände (S_1 und S_2), die Anregung in den *Franck-Condon* Punkt (FC_{S1Z}), die Minima der angeregten Zustände (Min_{S1Z} und Min_{S2Z}) sowie die konische Durchschneidung (KD). Die Pfeile symbolisieren mögliche Pfade auf den Hyperpotentialflächen. Die Modelle zur Elektronendichteverteilung in Min_{S1Z} und Min_{S2Z} wurden aus den zugehörigen Referenzen entnommen.^[41,53]

Durch Absorption eines Photons gelangt das *Z*-HTI in einen elektronisch wie vibronisch angeregten Zustand S_1 . Da der Prozess sehr schnell abläuft (fs), wird bei optischen Anregungen allgemein von vertikalen Übergängen gesprochen. Das bedeutet, dass zwar die Elektronendichteverteilung im Zuge der Anregung verändert wird, nicht jedoch die Geometrie der Verbindung. Der Zustand unmittelbar nach der Anregung wird als *Franck-Condon* Punkt (FC_{S1Z}) bezeichnet. Mittels Schwingungsrelaxation gelangt das Molekül innerhalb weniger ps in das lokale Minimum Min_{S1Z} . Die Polarisation verläuft hier vertikal, also senkrecht zur Moleküllängsachse, mit hoher Elektronendichte am Sauerstoff und niedriger Elektronendichte am Schwefelatom. Die Geometrie ähnelt noch immer der Molekülgestalt im absoluten Grundzustand des *Z*-Isomers. S_1 ist durch eine niedrige thermische Barriere mit einem weiteren energetisch tiefer liegenden elektronisch angeregten Zustand S_2 verknüpft. In diesem verteilt sich die Elektronendichte horizontal. Das lokale Minimum Min_{S2Z} zeichnet sich durch eine niedrige Elektronendichte am Stilben-Teil und hohe Elektronendichte am Thioindigo-Teil aus. Die Struktur des Moleküls zeigt einen um 90° verdrehten Stilben-Teil zum Thioindigo-Teil. Min_{S2Z} ist über eine konische

Durchschneidung (KD) mit einem vibronisch angeregten Zustand des S_0 verbunden. Beim Übergang in den Grundzustand ändert sich nochmals die Polarisation des Moleküls und erhält biradikalen Charakter, während die orthogonale Torsion der Teile zueinander erhalten bleibt. Anschließend führen zwei Reaktionspfade zurück in den vibronischen Grundzustand des S_0 . Abhängig von der Rotationsrichtung der nachfolgenden 90° -Drehung des Stilben-Teils wird entweder das *E*-Isomer erhalten, womit die Photoisomerisierung erfolgreich war oder das Ausgangsisomer mit *Z*-Konformation zurückgebildet. Die überschüssige Energie wird in beiden Fällen über Schwingungsrelaxation aus dem System abgeführt. Analog dazu verläuft auch die Rückisomerisierung vom *E*- zum *Z*-Isomer. Einziger Unterschied ist hierbei ein zusätzlicher strahlungsloser S_1 - S_0 -Übergang, der eine teilweise Rückkehr in den Grundzustand ohne Isomerisierung mit sich bringt. Dieser barrierefreie Verlustkanal erklärt auch die deutlich geringere Quantenausbeute ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 23\%$ vs. $\Phi_{E \rightarrow Z} = 5\%$) für diese Richtung der Doppelbindungsisomerisierung.^[41,53]

Absorption, Quantenausbeute und Geschwindigkeit der photochemischen und thermischen Isomerisierung HTI-basierter Photoschalter, lassen sich über das Einführen elektronenziehender bzw. -schiebender Reste oder Substitution des Stilben-Teils durch Heterozyklen, gezielt beeinflussen.^[41,42,53,146–149] Darüber hinaus zeigt das Lösemittel einen signifikanten Effekt auf die Eigenschaften und Photochemie der Chromophore. Über diese Stellschrauben können sogar alternative lichtinduzierte Prozesse zugänglich werden. Hierzu gehört: Die Bildung eines intramolekular verdrillten, angeregten Zustandes mit getrennten Ladungen (*eng. Twisted Intramolecular Charge Transfer*, TICT), der meist strahlungsfrei zurück in S_0 relaxiert, ohne dass strukturelle Änderungen zur ursprünglichen Konformation resultieren; Isomerisierungsreaktionen *via* Hula-Twist Mechanismus, eine gekoppelte Doppel- und Einfachbindungsrotation; sowie Isomerisierungen bedingt durch Rotation um eine Einfachbindung.^[70,146,150–152] Abbildung 18 zeigt die beschriebenen Geometrieänderungen anhand eines Julolidin substituierten HTIs und eines vierfach substituierten, sterisch anspruchsvollen Derivates.

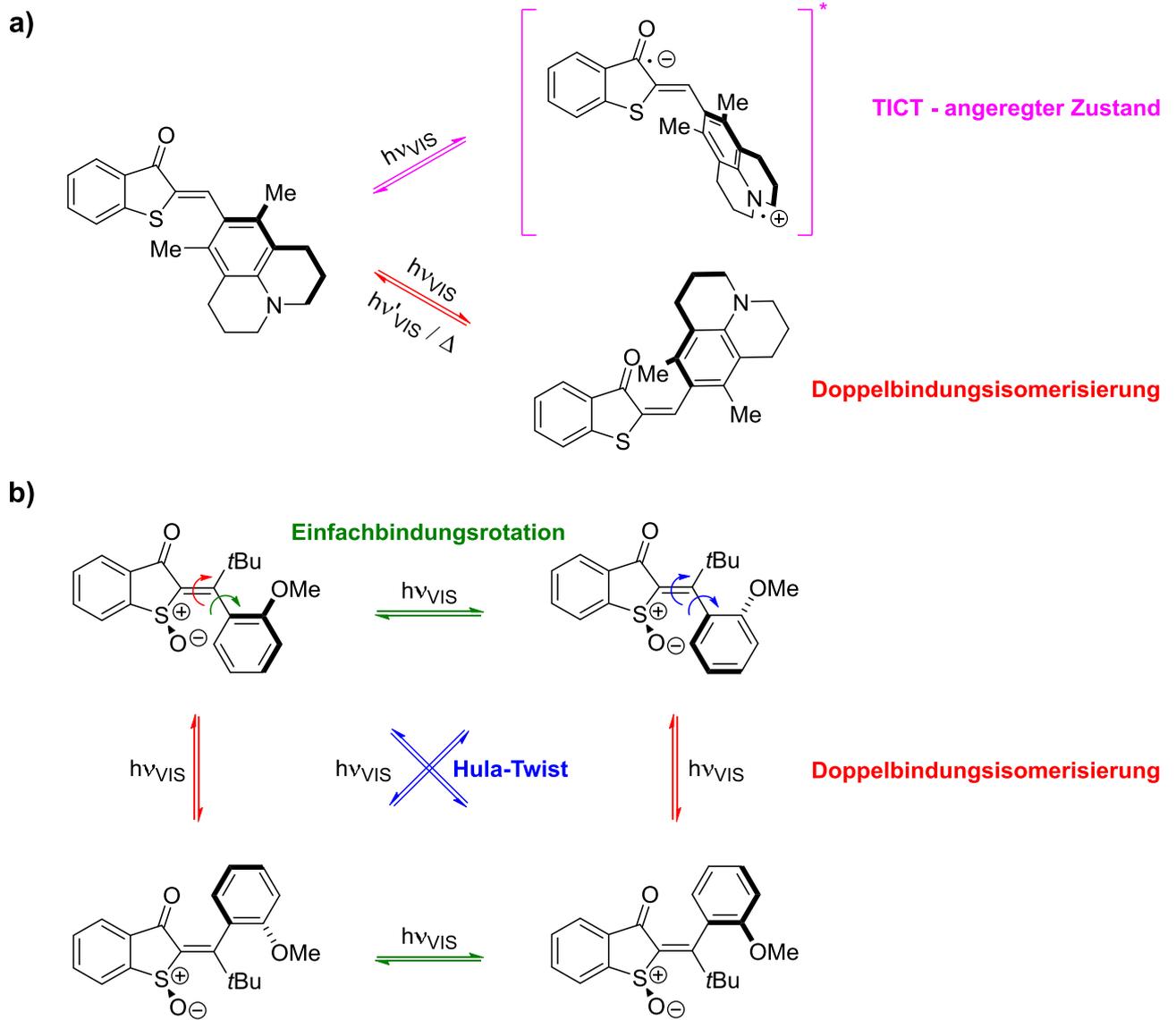


Abbildung 18 Beispiele für photoinduzierte Geometrieänderungen im HTI Chromophor. **a)** TICT Bildung im angeregten Zustand (pink) oder Doppelbindungsisomerisierung (rot) eines Julolidin substituierten HTIs. Strahlungslos relaxiert der TICT-Zustand zurück in S_0 . **b)** Einfachbindungsrotation (grün), Doppelbindungsisomerisierung (rot) oder Hula-Twist (blau) eines vierfachsubstituierten, sterisch anspruchsvollen, oxidierten HTI-Derivates.

Die Funktionalisier- sowie Modifizierbarkeit, die vielfältigen Bewegungsmöglichkeiten und der Einsatz von unschädlichem Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums machen HTI und dessen Derivate zu interessanten Bausteinen für molekulare Maschinerie und besonders attraktiv im Hinblick auf biologische Anwendungen.^[67,99,147,153–156]

2.3.2 HTI als molekularer Motor

Um aus HTI als Photoschalter einen molekularen Motor zu generieren, bedarf es einer Einschränkung der Freiheitsgrade und Modifikation der Molekülgeometrie des Chromophors. Im Jahre 2015 gelang dies erstmals der Gruppe *Dube* durch strukturelle Adaption des Systems, nach dem in Abbildung 19 gezeigten Prinzip.^[99]

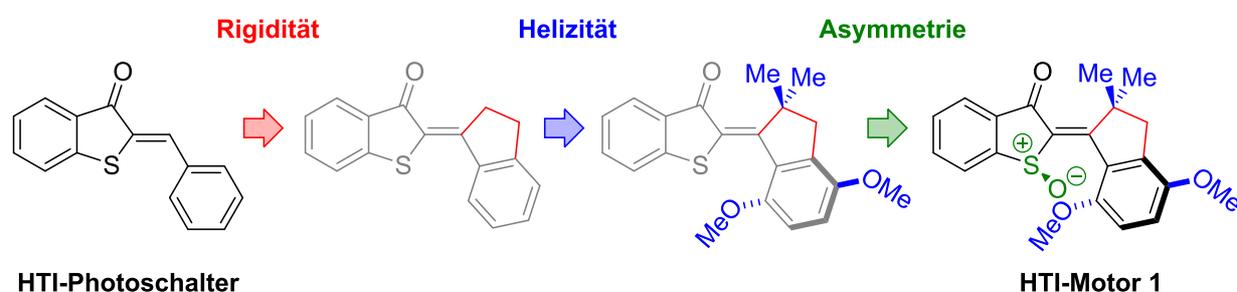
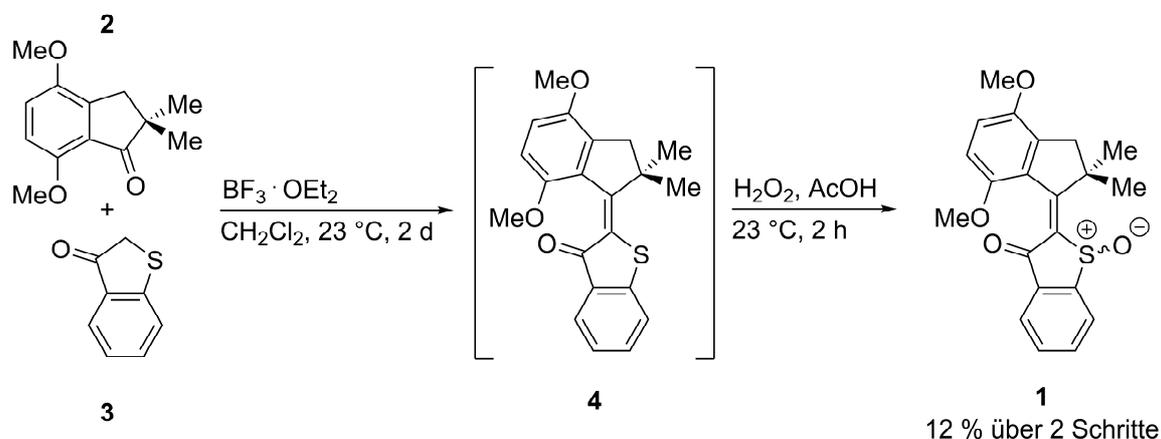


Abbildung 19 Vom HTI-Photoschalter zum molekularen Motor. Strukturelle Modifikationen und dessen Auswirkungen auf die Freiheitsgrade und Molekülgeometrie.

Die Rotation um die Einfachbindung des Stilben-Teils wurde durch „Fixierung über einen Alkyl-Linker“ unterbunden. Der rigide Stilben-Teil wird durch diese Veränderung treffender als Indanon-Teil bezeichnet. Als einzige Rotationsachse im Molekül verbleibt die C,C-Doppelbindung im Zuge der *E/Z*-Isomerisierung. Durch das Einführen von Alkylresten in 2-, 4- und 7-Position des Indanon-Teils wurden sterische Wechselwirkungen mit dem Thioindigo-Teil induziert. Die zuvor bevorzugt planare Struktur wird durch diese Gruppen in eine (*M*)- oder (*P*)-helikale Anordnung gedrängt. Mittels Oxidation des Schwefels zum chiralen Sulfoxid mit (*R*)- oder (*S*)-Konfiguration wurde letztlich eine Desymmetrisierung der Raumhälften des Moleküls geschaffen. Während beim Photoschalter beide Drehrichtungen um die zentrale Doppelbindung entartet sind, resultiert durch die strukturelle Adaption im HTI-Motor **1** eine Vorzugsrichtung für die Rotation.

Synthetisch zugänglich wurde der erste HTI-Motor über eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion.



Schema 4 Synthese des ersten HTI-basierten molekularen Motors **1**. Indanon **2** wird unter *Lewis*-Säurekatalyse mit Benzothiophenon **3** kondensiert und anschließend oxidiert.^[99]

Die Vorstufen Benzothiophenon **3** und Indanon **2** wurden unter Abspaltung von Wasser miteinander verknüpft und das resultierende HTI mittels Wasserstoffperoxid zum molekularen Motor **1** oxidiert.^[99]

Güntner *et al.* beschrieben den Rotationsmechanismus ihres HTI-basierten Motors **1** prinzipiell ähnlichen zu *Feringa's* ersten lichtbetriebenen Rotationsmotor (siehe Kapitel 2.2.2 Abbildung 8). Abbildung 20 zeigt den postulierten Rotationszyklus des HTI-Motors am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Isomere von **1**.

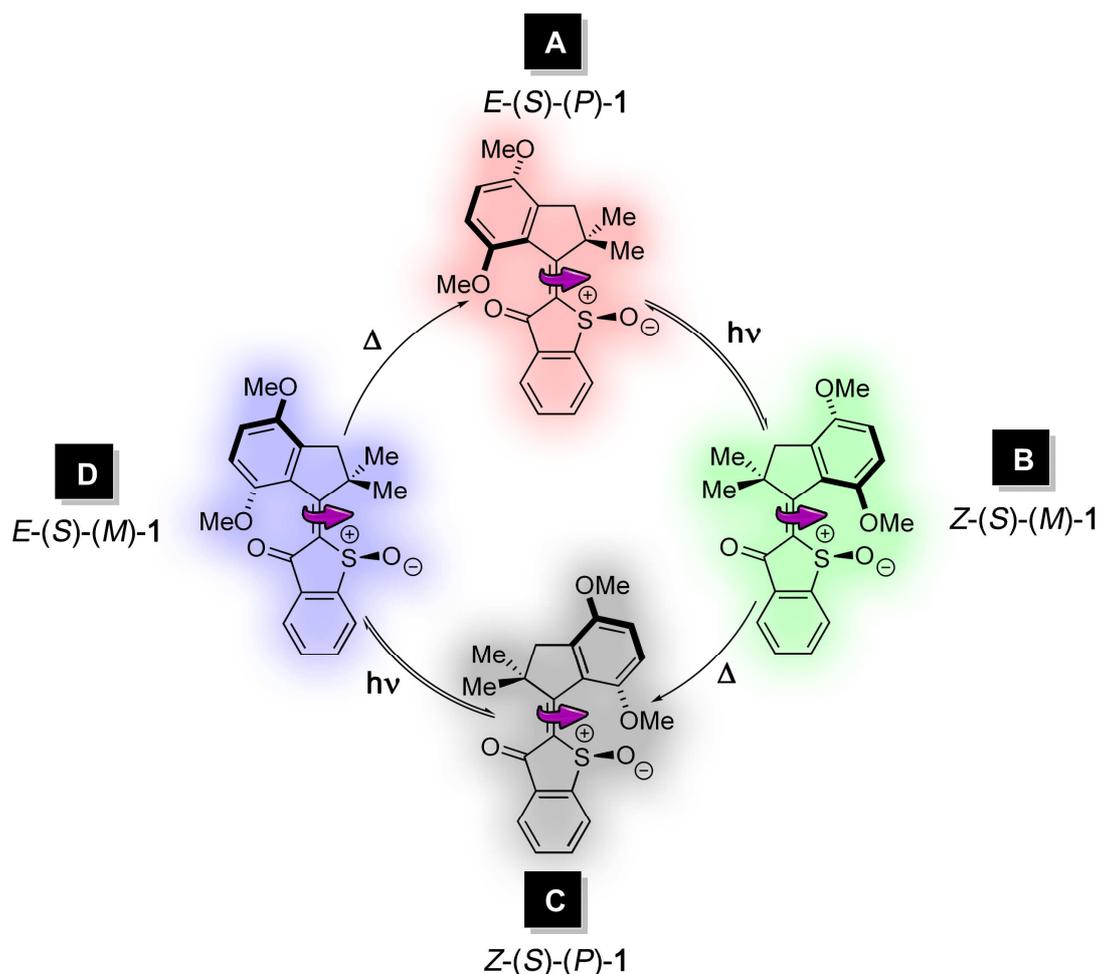


Abbildung 20 Postulierter Rotationszyklus des ersten HTI-basierten molekularen Motors **1** am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Isomere. Photochemische und thermische Schritte wechseln sich bei der Umwandlung von **A**→**B**→**C**→**D**→**A** jeweils ab.^[99]

Die Stereoinformation der Doppelbindung (*E/Z*) generiert in Kombination mit der helikalen Anordnung ((*M*)/(*P*)) pro Konfiguration des Sulfoxids ((*R*)/(*S*)) vier diastereomere Strukturen, die im Laufe einer 360°-Rotation in definierter Reihenfolge **A**→**B**→**C**→**D**→**A** ineinander überführt werden. Auf photoinduzierte Doppelbindungsisomerisierungen, die metastabile Isomere erzeugen, folgen thermisch relaxierende „Ratschenschritte“ in Form von Helixinversionen. Diese brechen die *mikroskopische Reversibilität* und sorgen für eine unidirektionale Bewegung. Die Chiralität des Sulfoxids diktiert dabei die Drehrichtung der Rotation.^[99]

Für die Charakterisierung nutzten *Güntner et al.* Methoden wie NMR- und CD-Spektroskopie mit *in situ* Belichtungsmöglichkeit in einem beeindruckenden Temperaturbereich von -90 °C bis 100 °C . Obwohl durch diese Methoden nur drei der insgesamt vier Isomere des Rotationszyklus zugänglich waren, gelang durch indirekte Beweisführung in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen eine ganzheitliche Beschreibung des Motorsystems. Abbildung 21 gibt einen Überblick über das Energieprofil von **1** mit allen experimentellen und quantenchemisch berechneten Energiewerten.

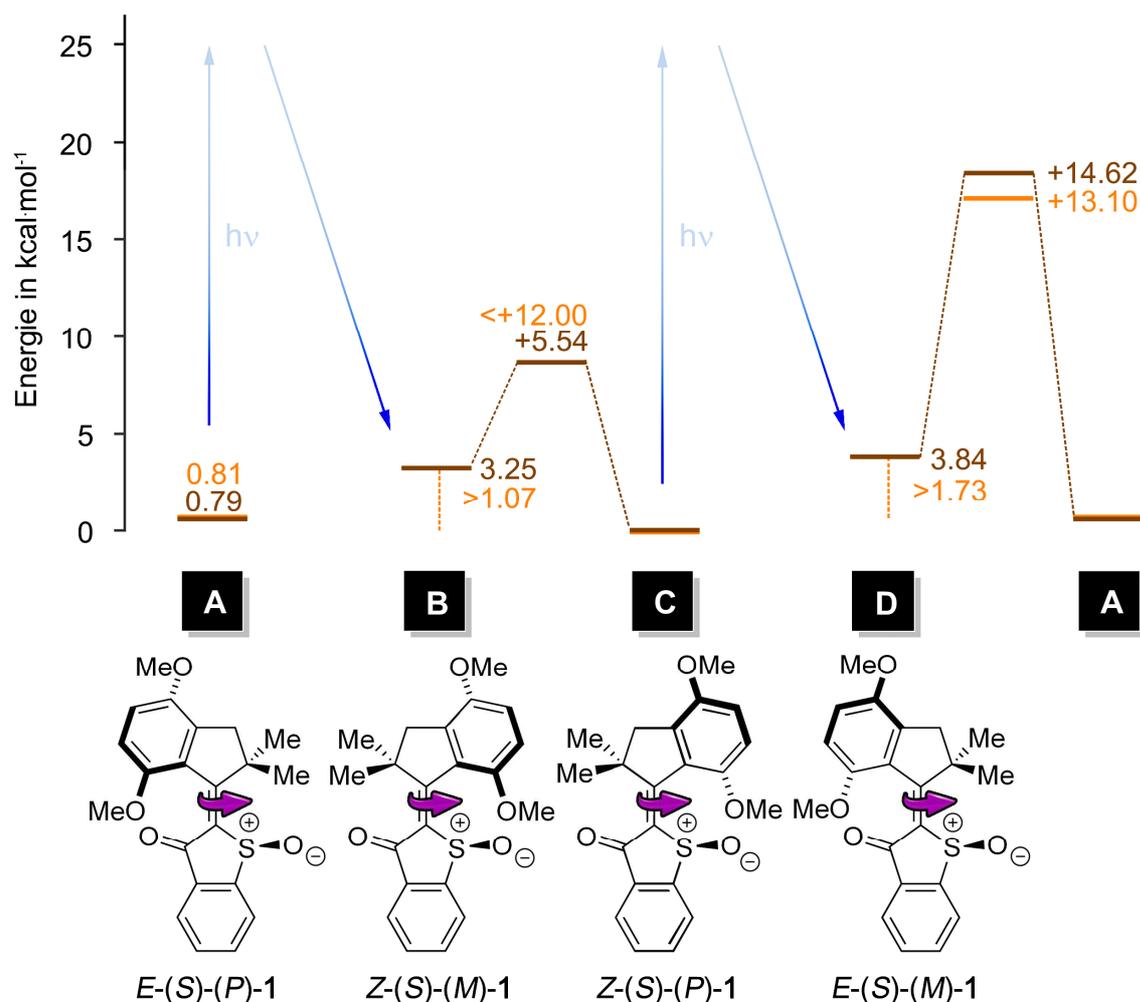


Abbildung 21 Energieprofil des ersten HTI-basierten Motors **1**. Die Isomere **A–D** sind am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Strukturen gezeigt. Experimentell bestimmte Werte sind orange, theoretisch berechnete Werte braun dargestellt. DFT-Rechnungen wurden mit MPW1K Funktional unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d,p) durchgeführt.^[99]

Das *Z*-konfigurierte Isomer **C** (*Z*-(*S*)-(P)) konnte als thermodynamisch stabilste Struktur des Motorsystems identifiziert werden. Photoinduzierte Doppelbindungsisomerisierung generiert aus **C** das metastabile *E*-konfigurierte Isomer **D** (*E*-(*S*)-(M)), welches durch thermische Helixinversion in das ebenfalls *E*-konfigurierte, aber deutlich stabilere Isomer **A** (*E*-(*S*)-(P)) relaxiert. Experimentell konnte nach photochemischer Anregung von **A** auch bei tiefer Temperatur von -90 °C ausschließlich Isomer **C** beobachtet werden. Nachdem durch Bestrahlung von **C** jedoch nie direkt **A** generiert werden konnte,

schlussfolgerten *Güntner et al.*, dass es sich nicht um ein photochemisches Gleichgewicht zwischen diesen beiden Isomeren handeln kann. Vielmehr muss durch Bestrahlung von **A** ein kurzlebiges, nicht beobachtbares Intermediat **B** (*Z*-(*S*)-(M)) gebildet werden, welches thermisch sofort zu **C** relaxiert. Über quantenchemische Rechnungen konnte die Existenz des metastabilen **B** Isomers bekräftigt werden. Die sehr kleine, freie Aktivierungsenthalpie der thermischen **B** → **C** Helixinversion von rund 5.5 kcal·mol⁻¹ laut DFT-Rechnung, erklärt das nicht beobachtbare Intermediat **B**.^[99] Umfassendere Erläuterungen zum Rotationszyklus werden im Zuge der Kapitel 3.3.3 sowie 3.3.4 gegeben.

Für den Antrieb dieser zyklisch wiederholbaren Rotationsbewegung von **1** nutzen *Güntner et al.* Licht der Wellenlänge 460 nm und präsentierten damit einen molekularen Motor, der mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums betrieben werden konnte. In den folgenden Jahren erzielte die Gruppe *Dube* bemerkenswerte Erfolge bei der Weiterentwicklung HTI-basierter molekularer Maschinerie (siehe auch Kapitel 2.2.2 Abbildung 9) und deren supramolekularen Anwendungen.^[70,101,102,151,153,157-173] Ein Teil der Fortschritte wird im Zuge dieser Arbeit genauer vorgestellt.

3 Methylierter HTI-Motor – Substitution am Indanon-Teil

3.1 Einführung und Zielsetzung

Im Jahre 2015 veröffentlichte die Arbeitsgruppe *Dube* mit **1** den ersten HTI-basierten molekularen Motor (siehe Kapitel 2.3.2).^[99] Mittels NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen gelang damals zwar ein indirekter Nachweis der unidirektionalen Drehung, jedoch konnten nur drei (**A**, **C** und **D**) der insgesamt vier prognostizierten Zustände des molekularen Motors spektroskopisch beobachtet werden. Isomer **B** war aufgrund der sehr niedrigen Aktivierungsbarriere für die thermisch induzierte **B** → **C** Helixinversion nicht nachweisbar.

Im Zuge dieses Projektes sollte die freie Aktivierungsenthalpie der **B** → **C** Helixinversion HTI-basierter Motoren angehoben werden. Ziel war die direkte Beobachtung aller vier vorhergesagten Zustände, die während einer 360°-Rotation durchlaufen werden, um so den postulierten Rotationsmechanismus unwiderlegbar beweisen zu können. Untersucht werden sollte, ob dies durch Erhöhen des sterischen Anspruchs in unmittelbarer Nähe zur zentralen Doppelbindung, genauer gesagt in Form einer Modifikation in 7-Position des Indanon-Teils, gelingen kann.

Dazu sollte der sterisch anspruchsvolle methylierte Motor **5** synthetisiert und charakterisiert werden.

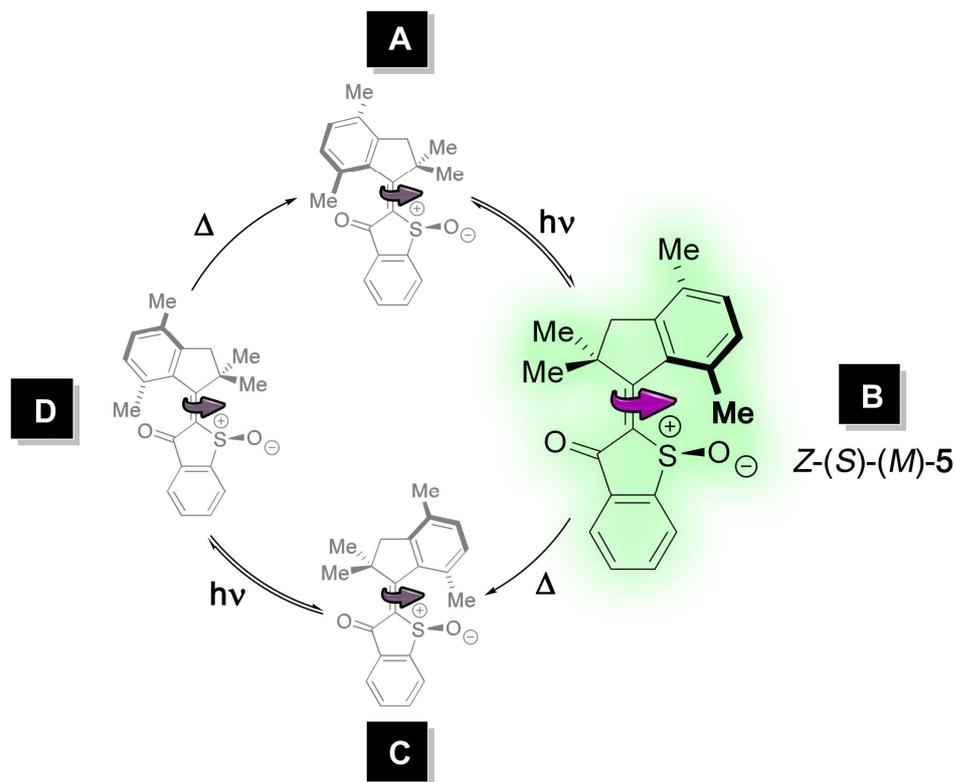


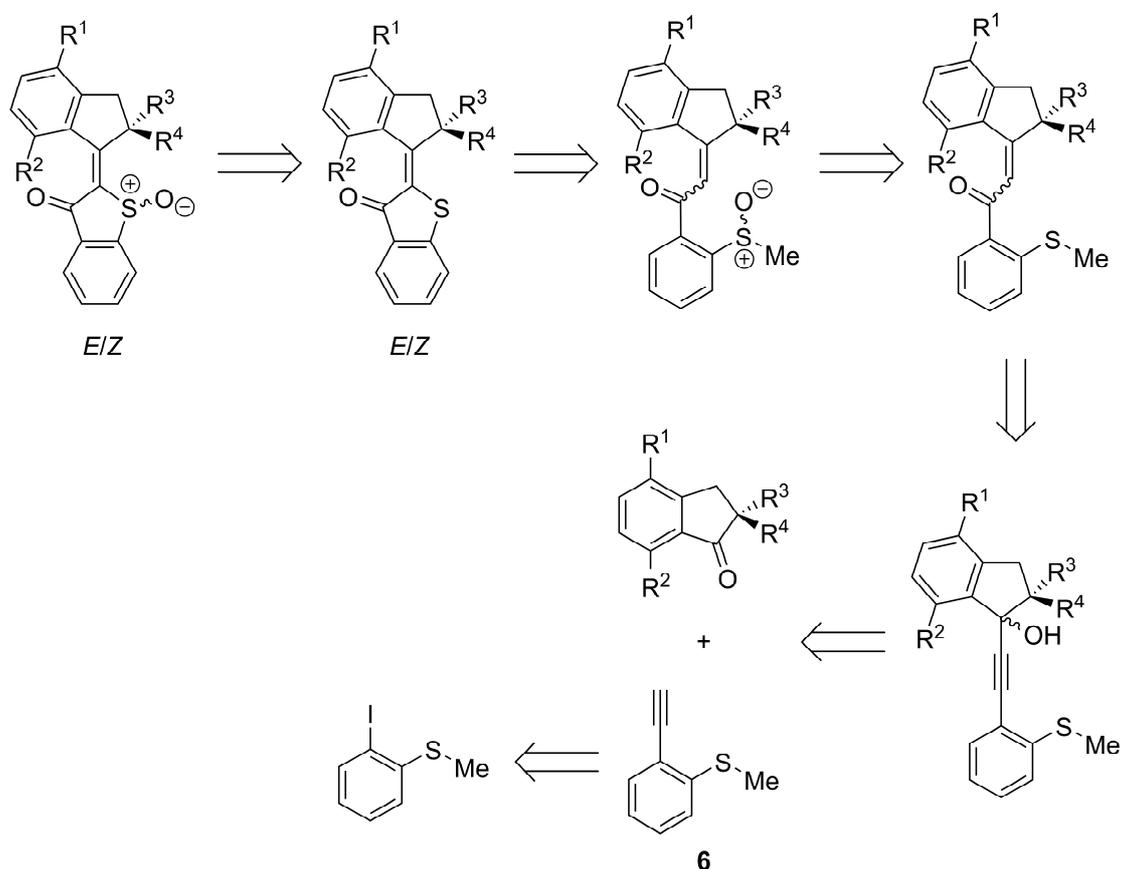
Abbildung 22 Schematische Darstellung des postulierten Rotationszyklus HTI-basierter Motoren anhand der (*S*)-konfigurierten Isomere des sterisch anspruchsvollen methylierten Motors **5**. Das bislang nicht beobachtbare **B** Isomer (grün) soll erstmals experimentell nachgewiesen werden.

Ausführlich analysiert werden sollten strukturelle und photochemische Eigenschaften mit besonderem Augenmerk auf eine direkte Nachweisbarkeit der Motorfunktion. Wann immer möglich sollten dazu quantenchemische Berechnungen unterstützend hinzugezogen werden. Zudem sollten die erhaltenen Ergebnisse mit denen des ersten HTI-basierten Motors **1** der Arbeitsgruppe *Dube* von *Güntner et al.* verglichen werden, um die Einflüsse der Substitution am Indanon-Teil zu quantifizieren.^[99]

Sämtliche Daten aus Kapitel 3 wurden bereits publiziert und können unter den entsprechenden Referenzen nachgelesen werden.^[160,163,170,172]

3.2 Synthese

Wie in Kapitel 2.3.2 Schema 4 beschrieben, erfolgte die Synthese des ersten HTI-basierten Motors **1** über eine *Lewis*-Säure katalysierte Kondensationsreaktion. Die lange Reaktionszeit von 48 h sowie geringe Ausbeute von nur 12 % über beide Schritte deutete jedoch bereits darauf hin, dass eine weitere Erhöhung der Sterik für den Erfolg der Reaktion problematisch sein könnte. Diverse Versuche der Arbeitsgruppe *Dube* auf diesem Wege sterisch anspruchsvollere Motoren zu synthetisieren, blieben erfolglos. Daher entwickelte *Ludwig Huber*^[1] eine alternative Syntheseroute. Anstelle einer einzelnen, verknüpfenden Reaktion, welche die Doppelbindung des Motors formt und den sterischen Anspruch generiert, wird bei dieser Herangehensweise die sterische Hinderung im Laufe der Synthese schrittweise erhöht und die Doppelbindung zu einem früheren Zeitpunkt eingeführt. Schema 5 stellt die Synthesestrategie aus retrosynthetischer Sicht anhand eines allgemeinen Beispiels für ein substituiertes Indanon vor.

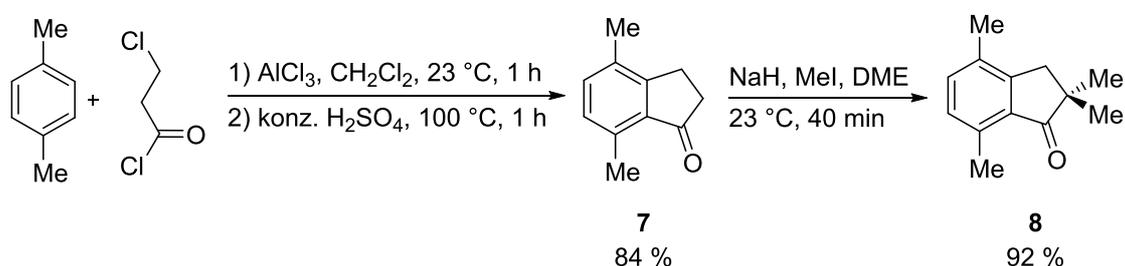


Schema 5 Retrosynthese sterisch anspruchsvoller molekularer Motoren. R¹-R⁴ symbolisieren allgemeine Reste wie beispielsweise OMe, Me, Et oder *i*Pr. Die Synthese lässt sich auf das entsprechende sterisch anspruchsvolle Indanonderivat und kommerziell erhältliches 2-Iodothioanisol zurückführen. Zur vereinfachten Darstellung sind für HTI- und Motor-Struktur repräsentativ jeweils nur die *E*-konfigurierten Isomere gezeigt.

Analog zur bisherigen Syntheseroute ist auch hier die Oxidation des HTIs der finale Schritt in der Herstellung des molekularen Motors. Das HTI wird jedoch nun durch eine Cyclisierungsreaktion eines

α,β -ungesättigten Ketons erhalten, welches zuvor am Schwefel oxidiert wurde. Das Keton und damit die zentrale Doppelbindung des Systems wird durch *Meyer-Schuster-Umlagerung* eines Propargylalkohols generiert.^[174,175] Zugang zu diesem Alkohol ermöglicht eine nukleophile Addition von Acetylen **6** in Form des entsprechenden Lithiumorganyls **6-Li** an die Carbonylfunktion des Indanonderivats. Hergestellt wird Acetylen **6** ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Iodothioanisol über eine bereits in der Literatur beschriebene *Sonogashira-Kreuzkupplung*.^[176,177]

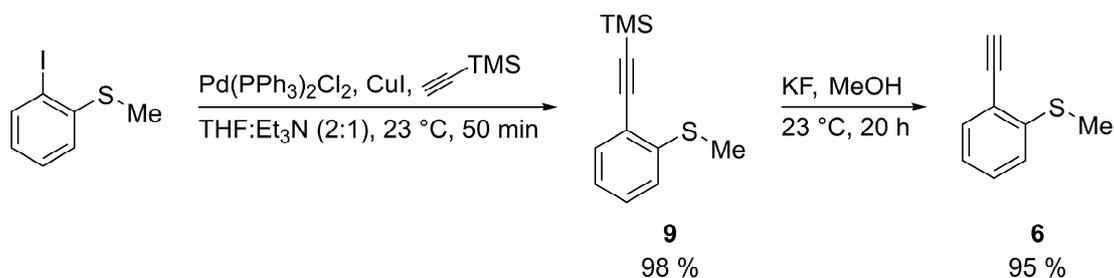
Nach diesem Vorbild wurde auch der sterisch anspruchsvolle methylierte Motor **5** hergestellt, der im Fokus des Kapitels 3 steht.^[170] Im Folgenden wird nun Schritt für Schritt auf die Synthese dieses Motors eingegangen. Begonnen wird mit der Herstellung des vierfach methylierten Indanonderivats **8**, die von *Niklas Böcher*^[III] nach bereits beschriebenen Vorschriften durchgeführt wurde.^[178,179]



Schema 6 Synthese des vierfach methylierten Indanonderivats **8** über eine *Friedel-Crafts-Acylierung* und Alkylierung gefolgt von einer doppelten Methylierungsreaktion. Die Abkürzung DME steht für Dimethoxyethan als Lösemittel.

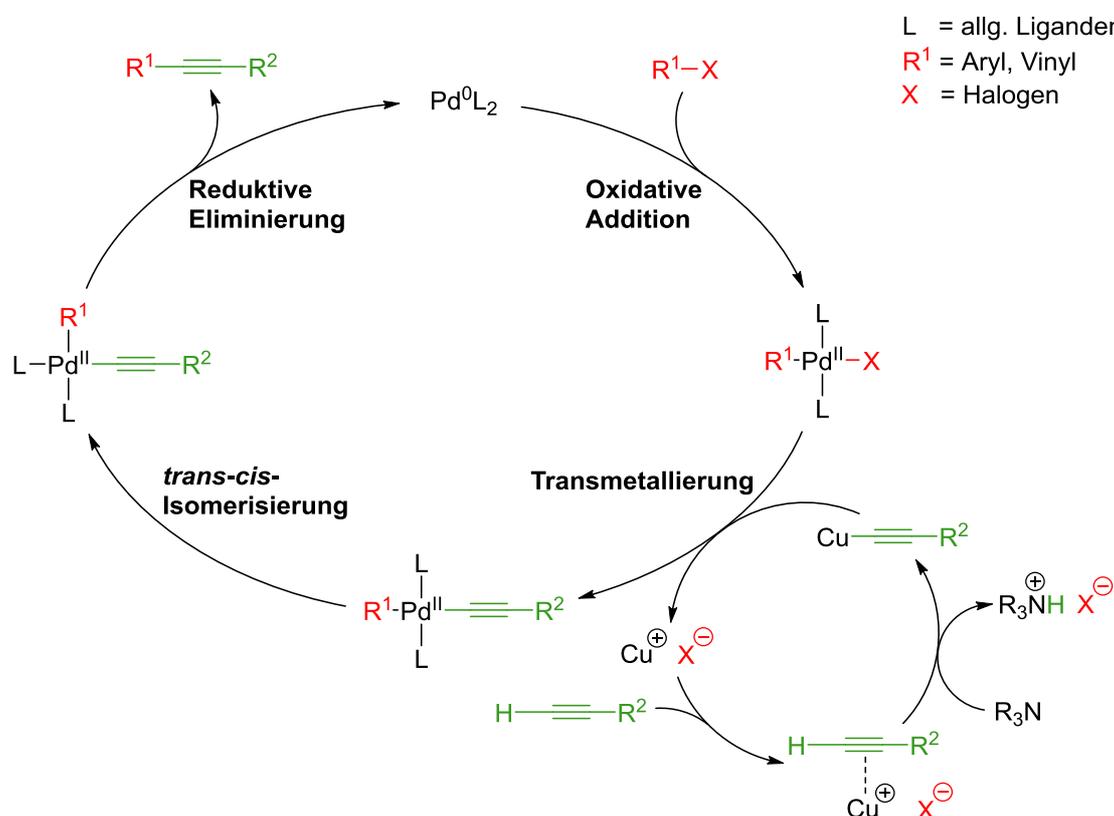
Die kommerziell erhältlichen Edukte *p*-Xylol und 3-Chlorpropionsäurechlorid wurden mit der *Lewis-Säure* AlCl_3 versetzt und in einem weiteren Schritt in konzentrierter Schwefelsäure refluxiert. Über diese *Friedel-Crafts-Acylierung* und Alkylierung konnte Indanon **7** in 84 % Ausbeute erhalten werden. Im Anschluss wurde **7** zweifach methyliert. Mittels Natriumhydrid wurde in α -Position deprotoniert und die deprotonierte Spezies mit Methyljodid umgesetzt. Indanonderivat **8** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 92 % erhalten.

Der Acetylen-Baustein **6** wurde ebenfalls nach bereits beschriebenen Synthesevorschriften hergestellt.^[176,177]



Schema 7 Synthese des Acetylen-Vorläufers **6** über eine *Sonogashira-Kreuzkupplung* mit nachfolgender Entschützungsreaktion. Die Trimethylsilangruppe wird durch TMS symbolisiert.

2-Iodothioanisol wurde Palladium-Kupfer-katalysiert mit Trimethylsilan (TMS) geschütztem Acetylen umgesetzt. Bei sorgfältigem Entgasen lieferte die *Sonogashira*-Kreuzkupplung **9** in annähernd quantitativer Ausbeute von 98 %. Die Entschützung der Alkin-Gruppe wurde mittels KF durchgeführt und Acetylen-Baustein **6** in sehr guter Ausbeute von 95 % erhalten. In Schema 8 ist der allgemeine Reaktionsmechanismus einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung im Detail dargestellt.^[177]

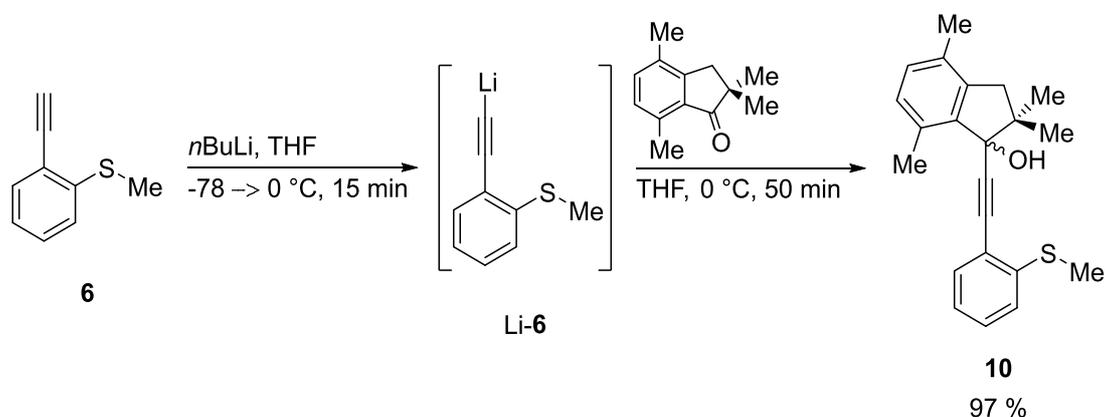


Schema 8 Allgemeiner Reaktionsmechanismus der *Sonogashira*-Kreuzkupplung von endständigen Alkinen mit Vinyl- oder Arylhalogeniden.^[177] R² symbolisiert einen beliebigen organischen Rest.

Mithilfe der *Sonogashira*-Kreuzkupplung lassen sich endständige Alkine mit Vinyl- oder Arylhalogeniden verknüpfen. Benötigt werden dafür zwei Katalysatoren, ein nullwertiger Palladiumkomplex und ein Kupferhalogenid. Mechanistisch kann die Reaktion in zwei Zyklen unterteilt werden, den Palladium- und den Kupfer-Zyklus. Der Kupfer-Zyklus ist für die *in situ* Bildung des reaktiven Organometalls Kupferacetylid verantwortlich. Das endständige Alkin koordiniert dabei zunächst an Kupfer, wodurch eine Deprotonierung mithilfe einer Aminbase möglich wird. So entsteht ein Kupferacetylid, welches im Transmetallierungsschritt mit dem entsprechenden Palladium-Intermediat unter Regeneration des Kupfersalzes reagiert. Die eigentliche Kreuzkupplung findet im Palladium-Zyklus statt. Dieser startet mit der katalytischen Aktivierung des Vinyl- bzw. Arylhalogenids durch oxidative Addition an die Palladium(0)-Spezies. Anschließend folgt der meist geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion, die Transmetallierung. Das *in situ* gebildete Metallorganyl aus dem Kupfer-Zyklus reagiert mit dem Palladium-Komplex und transferiert dabei den

organischen Rest unter Rückbildung des Kupferhalogenids. Nach einer *trans-cis*-Isomerisierung des Palladiumkomplexes, welche die beiden Kreuzkupplungspartner in räumliche Nähe zueinander bringt, wird das unsymmetrisch substituierte Alkin durch eine reduktive Eliminierung freigesetzt. In diesem letzten Schritt wird die C-C-Bindung gebildet und der Palladium(0)-Katalysator rückgewonnen. Wie auch bei anderen Kreuzkupplungen ist aufgrund der oxidativen Empfindlichkeit der Palladiumkomplexe darauf zu achten, dass die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird. Der Luftausschluss ist zudem vorteilhaft, um die durch unerwünschte *Glaser*-Kupplung entstehenden Homokupplungsprodukte so gering wie möglich zu halten.^[180]

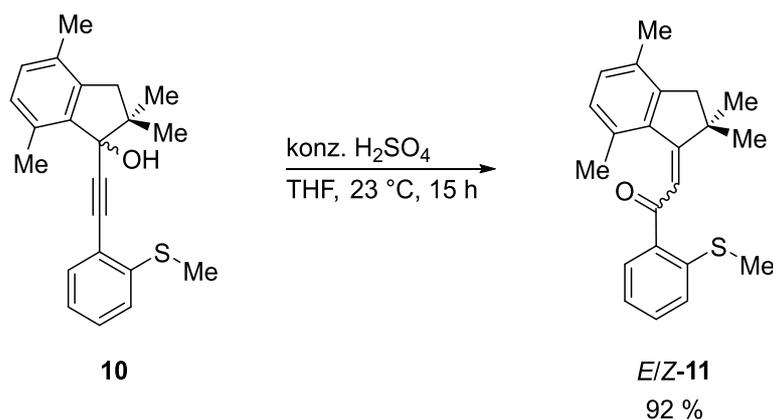
Im nächsten Schritt wurden die beiden Bausteine Indanon **8** und Acetylen **6** in einer nukleophilen Additionsreaktion miteinander verknüpft. Die Synthese von **10** ist in Schema 9 dargestellt und wurde erstmals von *Niklas Böcher* durchgeführt.^[11]



Schema 9 Synthese des Propargylalkohols **10** über Lithierung von Acetylen **6** und nukleophile Addition an Indanon **8**.

Zuerst wurde Acetylen **6** in ein gutes Nukleophil überführt. Durch Reaktion mit *n*BuLi bei -78 °C und erwärmen auf 0 °C innerhalb von 15 min wurde das entsprechende Lithiumorganyl Li-**6** erzeugt. Das *in situ* hergestellte Reagenz mit Carbanion-Charakter wurde im Anschluss mit Indanon **8** versetzt. Nukleophile Addition des Acetylids Li-**6** an die Carbonylfunktion des Indanons **8** lieferte Propargylalkohol **10** als Racemat mit 97 % Ausbeute. Essenziell für den Erfolg der Reaktion war absoluter Luft- und Wasserausschluss. Daher wurde für diese Umsetzungen mit Argon als Schutzgas und frisch destilliertem THF als Lösemittel gearbeitet.

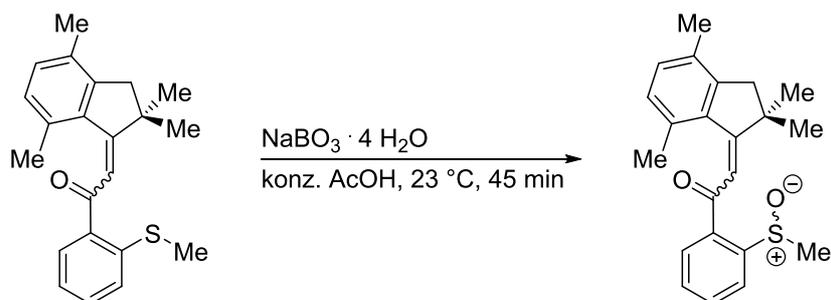
Die darauffolgende *Meyer-Schuster*-Umlagerung von Propargylalkohol **10** zum α,β -ungesättigten Keton **11** ist in Schema 10 gezeigt.



Schema 10 Säure katalysierte Meyer-Schuster-Umlagerung des Propargylalkohols **10** zum α,β -ungesättigten Keton *E/Z*-**11**.

Durch Rühren von **10** unter Zusatz von konz. H_2SO_4 konnte Keton **11** als Mischung aus *E*- und *Z*-Isomer (9:1) in 92 % Ausbeute erhalten werden. Mechanistisch betrachtet beginnt die Umlagerung mit der Protonierung des Alkohols, welcher daraufhin in Form von Wasser eliminiert wird. Das resultierende Carbokation kann als Alkin oder Allen vorliegen und wird daraufhin in seiner Allen Form nukleophil von dem abgespaltenen Wassermolekül angegriffen. Nach der Deprotonierung des Additionsproduktes folgt eine Keto-Enol-Tautomerie, durch welche die α,β -ungesättigten Carbonyl Verbindung entsteht.^[181]

Damit der finale Ringschluss zum HTI erfolgen konnte, musste zuvor der Schwefel in ein besseres Elektrophil umgewandelt werden. In einem vorbereitenden Schritt wurde daher eine Oxidation des Schwefels, wie in Schema 11 gezeigt, durchgeführt.

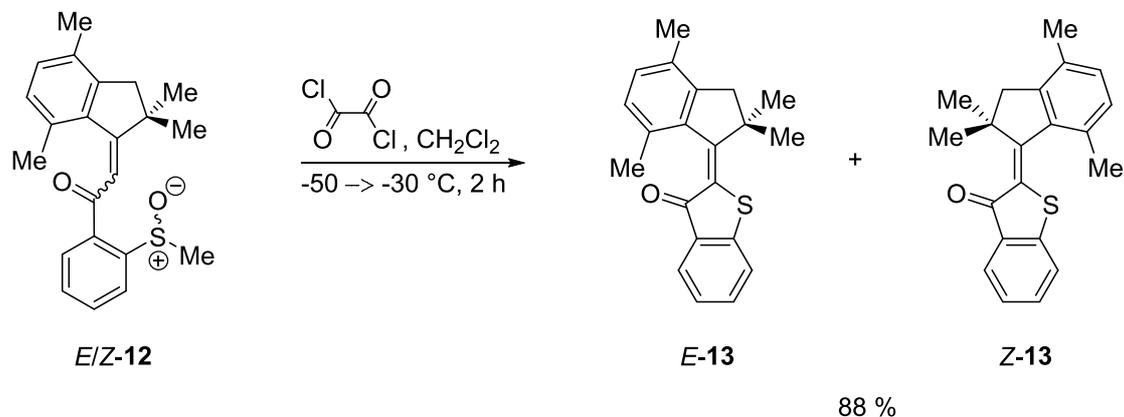


Schema 11 Racemische Oxidation des Schwefels von *E/Z*-**11** zu *E/Z*-**12** mittels Natriumperborat-Tetrahydrat.

Unter Zugabe von Natriumperborat wurde das α,β -ungesättigte Keton **11** in konzentrierter Essigsäure gerührt. Das Sulfoxid **12** konnte so in einer sehr guten Ausbeute von 92 % erhalten werden.

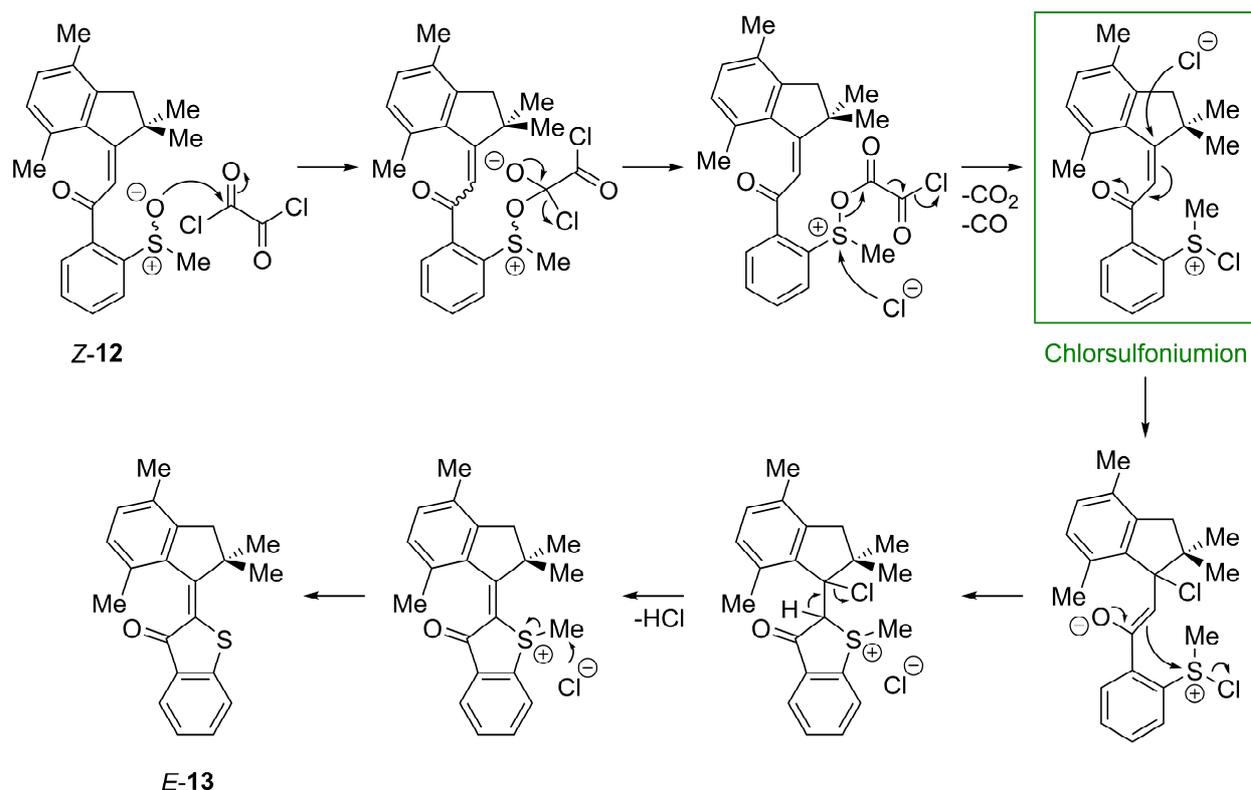
Ausgehend von der oxidierten Spezies **12** konnte nun *in situ* ein aktiviertes Intermediat hergestellt werden. Dieses war am Schwefelatom vermutlich elektrophil genug, um von der Doppelbindung des

Systems intramolekular angegriffen zu werden und HTI **13** zu liefern. Schema 12 gibt einen Überblick über die Cyclisierungsreaktion.



Schema 12 Cyclisierung des racemischen Sulfoxids *E/Z*-**12** zum *E*- bzw. *Z*-HTI **13**.

Sulfoxid **12** wurde bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Oxalylchlorid versetzt und innerhalb von 2 h auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. HTI **13** wurde in Form beider Isomere in 88 % Ausbeute erhalten. Schema 13 schlägt einen möglichen Mechanismus für die Ringschlussreaktion vor.

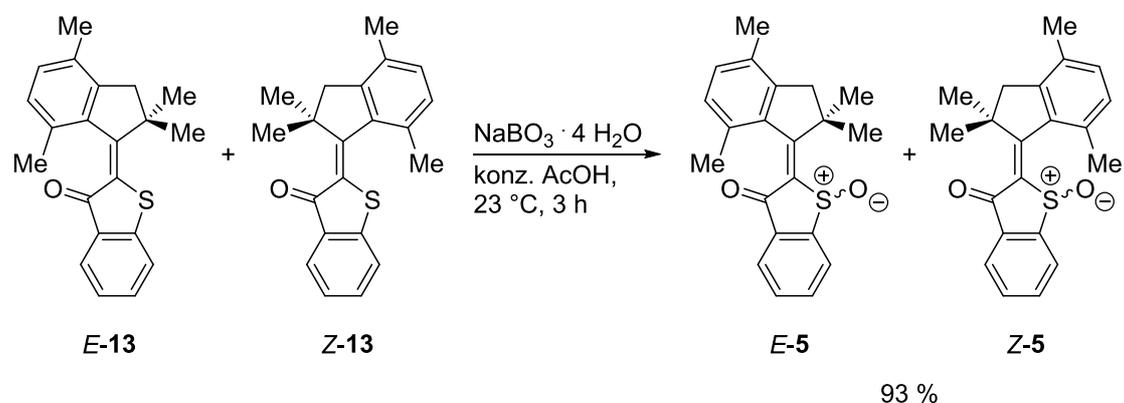


Schema 13 Möglicher Reaktionsmechanismus des Ringschlusses von Sulfoxid **12** zu HTI **13**. Zur Vereinfachung ist die intramolekulare Cyclisierung an nur einem Isomer gezeigt.

Etabliert wurde diese Cyclisierungsreaktion nach dem Vorbild der Swern-Oxidation von Ludwig Huber^[1] aus der Arbeitsgruppe Dube.^[170,182,183] Analog wird auch hier ein Sulfoxid mit Oxalylchlorid

umgesetzt, wodurch unter Abspaltung von CO_2 und CO *in situ* ein aktiviertes Chlorsulfoniumion gebildet wird. Anders als bei der *Swern*-Oxidation dient das stark elektrophile Chlorsulfoniumion nun aber nicht der Oxidation eines Alkohols, sondern als intramolekularer Angriffspunkt für die Cyclisierung des Systems. Ein intermediär entstehendes Enolat, ist in der Lage den Schwefel nukleophil anzugreifen und so den Ring zu schließen. Nachfolgende Abspaltung von HCl und Methylchlorid regeneriert die zentrale Doppelbindung des Systems und führt zum entsprechenden HTI, wobei sowohl *E*- als auch *Z*-Konfiguration von HTI **13** erhalten werden können. Zu beachten ist, dass es sich bei dem gezeigten Reaktionsweg lediglich um einen mechanistischen Vorschlag handelt und auch andere Reaktionsmechanismen denkbar sind.^[184]

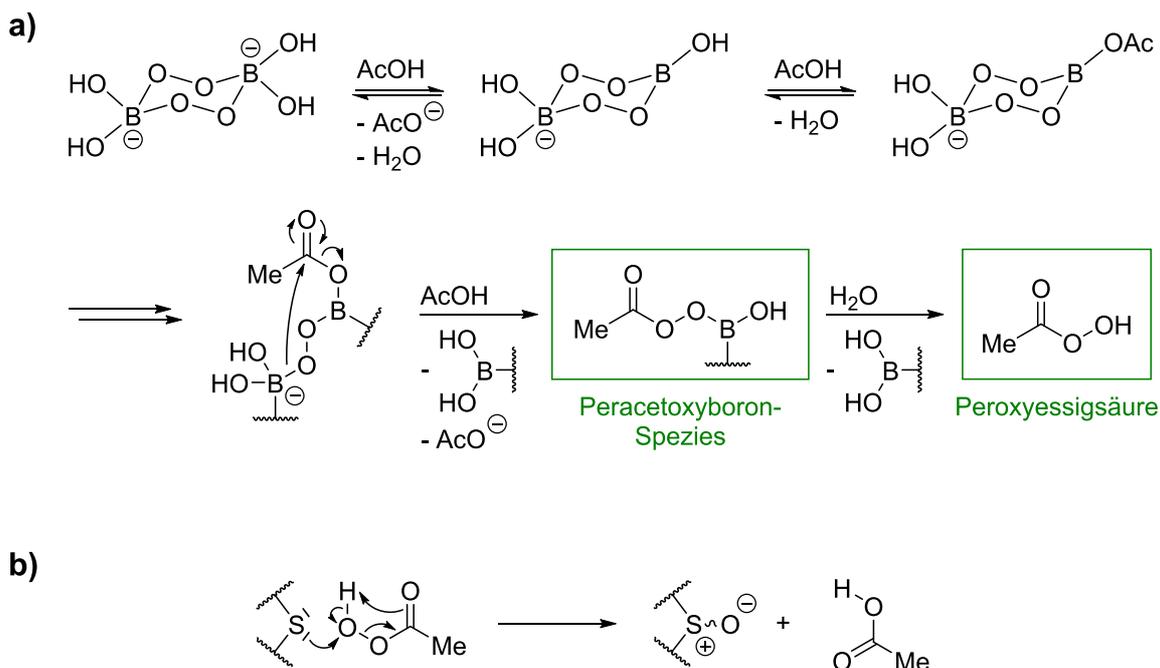
Im letzten Schritt der Syntheseroute wurde HTI **13** zum molekularen Motor **5** oxidiert. Die racemische Oxidationsreaktion ist in Schema 14 dargestellt.



Schema 14 Racemische Oxidation des HTI **13** zum molekularen Motor **5** mittels Natriumperborat-Tetrahydrat.

Unter Zugabe von Natriumperborat-Tetrahydrat wurde eine Mischung aus *E*- und *Z*-**13** in konzentrierter Essigsäure gerührt. Der molekulare Motor **5** wurde in sehr guter Ausbeute von 93 % erhalten. Eine Trennung der Isomere für weiterführende Experimente konnte nur mittels chiraler HPLC (CHIRALPAK IC, *n*Hept:2-PrOH 95:5) erreicht werden.

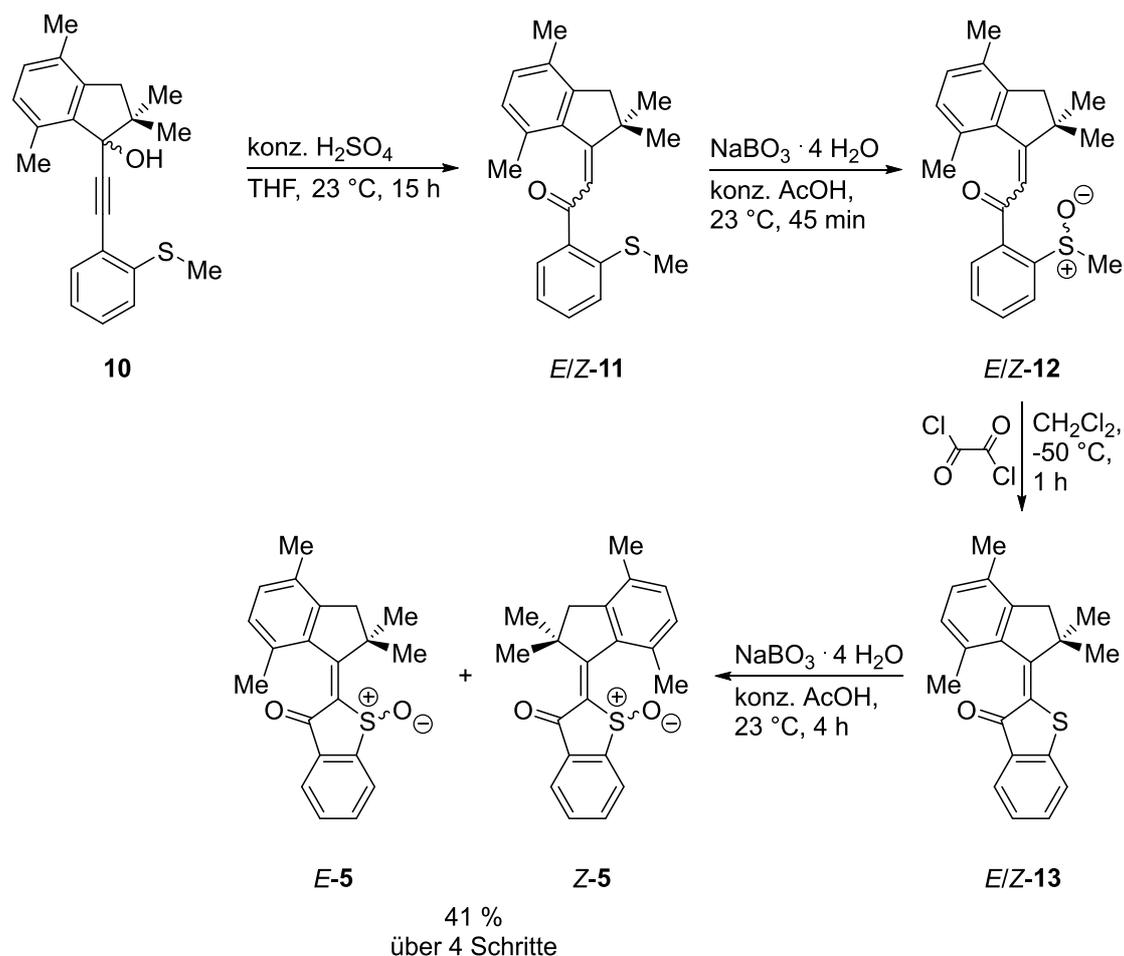
Bei dem Oxidationsmittel, der in Schema 14 gezeigt Reaktion, handelt es sich nicht direkt um Natriumperborat-Tetrahydrat selbst, sondern laut Literatur um eine reaktivere Spezies von der angenommen wird, dass sie *in situ* durch Reaktion mit konzentrierter Essigsäure entsteht. Die Bildung dieser reaktiven Spezies ist in Schema 15 a) ausführlich dargestellt.^[185]



Schema 15 **a)** Bildung der reaktiven Peroxyessigsäure über Peracetoxyboron-Spezies aus Perborat und konzentrierter Essigsäure. **b)** Oxidation eines Sulfids mittels Peroxyessigsäure zum Sulfoxid.

Noch nicht vollständig geklärt werden konnte, ob an solchen Oxidationsreaktionen ausschließlich Peroxyessigsäure beteiligt ist oder ob auch Peracetoxyboron-Vorstufen als Oxidationsmittel dienen.^[185] Schema 15 **b)** zeigt den Mechanismus der Oxidation eines Sulfids mittels Peroxyessigsäure. Das Schwefelatom greift das endständige Sauerstoffatom der Hydroperoxid-Funktion nukleophil an. Unter Regeneration der Essigsäure entsteht das Sulfoxid. Zu beachten ist, dass je nach Schwefelverbindung eine zweite Oxidation zum Sulfon stattfinden kann. In Abhängigkeit der Reaktivität müssen Reaktionsbedingungen und eingesetzte Äquivalente des Oxidationsmittels zielführend angepasst werden.

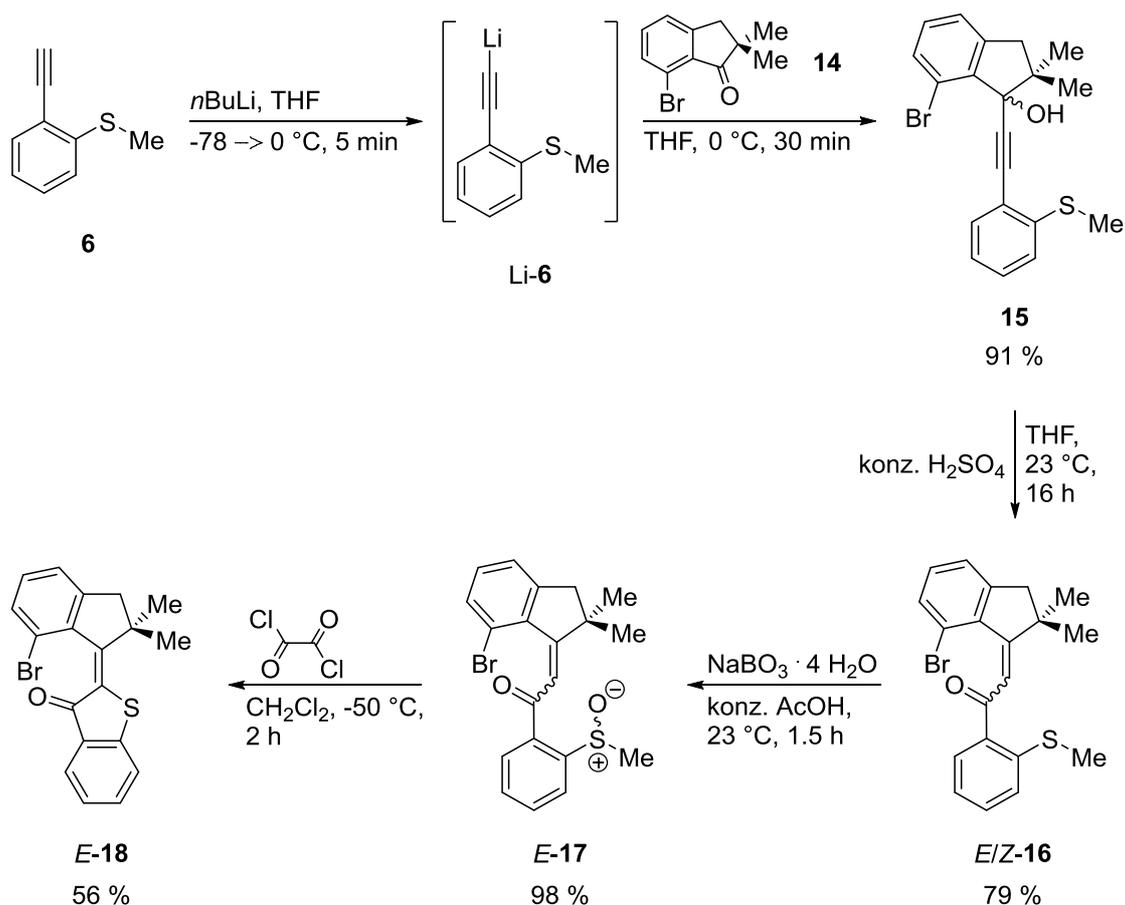
Jeder zuvor beschriebenen Umsetzung in der Syntheseroute des molekularen Motors **5** schloss sich eine säulenchromatographische Reinigung an. Ausgehend von Indanon **8** und Acetylen **6**, konnte so über 5 Stufen eine Ausbeute von insgesamt 67 % von Motor **5** erzielt werden. Einzig nachteilig an der neuen Syntheseroute im Vergleich zur Kondensationsmethode sind die vielen einzelnen Syntheseschritte und deren Aufarbeitung. Daher wurde ein etwas zeitsparenderes Syntheseprotokoll untersucht, in welchem auf eine Isolation der Zwischenprodukte verzichtet wurde. Schema 16 gibt einen Überblick über die zusammenhängenden Syntheseschritte, ausgehend von Propargylalkohol **10**.



Schema 16 Zusammenhängende Syntheseschritte zur Herstellung des molekularen Motors **5**, ausgehend von **10**. Sämtliche Zwischenprodukte wurden nach ihrer Aufarbeitung ohne säulenchromatographische Reinigung weiter umgesetzt.

Die Wahl des Propargylalkohols **10** als Edukt, anstelle der Bausteine Indanon **8** und Acetylen **6** als Start der zusammenhängenden Synthese, ist auf die hohe Empfindlichkeit der nukleophilen Additionsreaktion zurückzuführen. Leichte Abweichungen der Reaktionsbedingungen können den Erfolg der Reaktion stark beeinträchtigen. Die Bestimmung der Ausbeute des Propargylalkohols vor weiterer Umsetzung ist daher in jedem Fall zu empfehlen. Alle anschließenden Syntheseschritte ausgehend von **10** können problemlos ohne zwischenzeitliche Aufreinigung aufeinanderfolgend durchgeführt werden. Der molekulare Motor **5** konnte mit diesem zeitsparenderen Syntheseprotokoll in einer Ausbeute von insgesamt 41 % über 4 Schritte hinweg hergestellt werden.

Um zuletzt das große Potential dieser neuen Syntheseroute zu verdeutlichen, ist in Schema 17 die Synthese eines reaktiveren HTI-Chromophors gezeigt. HTI **18** trägt statt der Methylgruppen einen Brom-Substituenten in 7-Position des Indanon-Teils, der zahlreiche Substitutionsmöglichkeiten eröffnet. Die Herstellung erfolgte unter analogen Reaktionsbedingungen zu HTI **13** wie in Schema 17 gezeigt wird.



Schema 17 Synthese des HTIs **18**, ausgehend von den hergestellten Edukten **6** und **14**. Reaktionsbedingungen wurden analog zur Synthese von HTI **13** gewählt.

HTI **18** konnte erfolgreich ausgehend von Acetylen **6** und Indanon **14** hergestellt werden. Über alle Syntheseschritte betrachtet wurde dabei eine Ausbeute von insgesamt 39 % erzielt. Die einzelnen Umsetzungen weisen trotz des reaktiven Brom-Substituenten noch immer gute Ausbeuten auf. Einzig die Ausbeute der intramolekularen Cyclisierungsreaktion fällt vermutlich durch den elektronenziehenden Einfluss des Broms etwas geringer aus. Auffällig sind zudem die stark bevorzugten *E* Konfigurationen im Falle von **17** und **18**, die sich ebenfalls durch elektronische Effekte erklären lassen.

Schema 17 lässt darauf schließen, dass mit dieser Syntheseroute zahlreiche sowohl sterisch, als auch reaktivitätsbedingt anspruchsvolle HTI-Derivate zugänglich werden. Aaron Gerwien^[III] gelang sogar die Synthese eines vierfach doppelbindungssubstituierten HTIs mit einem Trypticen-Substituenten am Stilben-Teil. Anzumerken sind lediglich Probleme mit sehr elektronenarmen Systemen. Ein erfolgreicher Angriff der Doppelbindung ist in diesen Fällen nicht mehr möglich und eine Cyclisierung des Systems bleibt aus.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Konformationsanalyse

Der molekulare Motor **5** trägt ebenso wie der erste HTI-basierte Motor (**1**) aus der Arbeitsgruppe *Dube* drei verschiedene Stereoinformationen. Sie setzen sich aus der Konfiguration der Doppelbindung (*E* bzw. *Z*), der Stereoinformation des Sulfoxids ((*R*) bzw. (*S*)) und der Helizität des Moleküls ((*M*) bzw. (*P*)) zusammen. Demnach kann **5** in insgesamt acht verschiedenen isomeren Formen vorliegen. Sie sind in Abbildung 23 dargestellt.

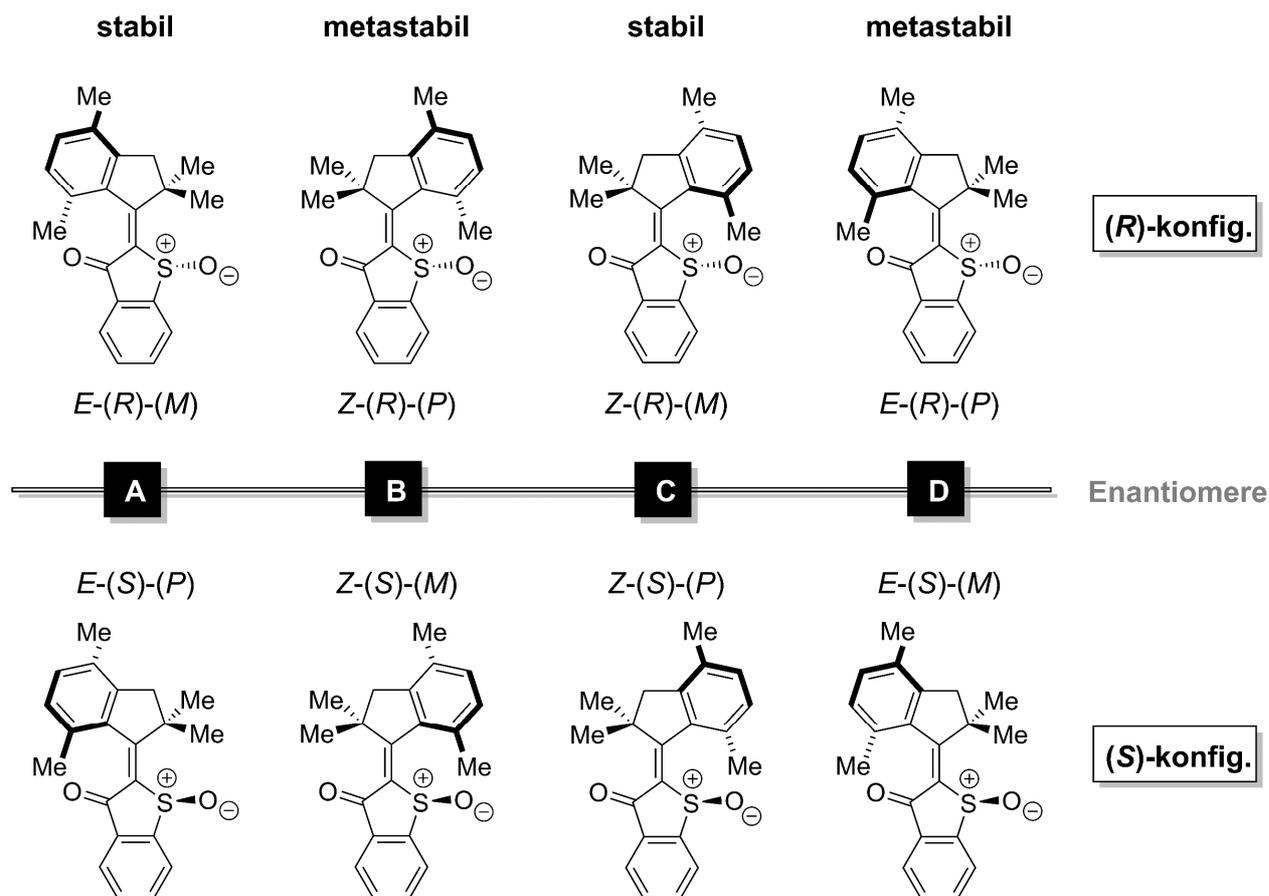


Abbildung 23 Absolute Stereokonfigurationen des molekularen Motors **5**. Die Bezeichnungen stabil bzw. metastabil beziehen sich auf die relative thermische Stabilität der Isomere bei 23 °C.

Die Konfiguration des Sulfoxids ist unveränderlich (Beweis siehe Abbildung 37). Die anderen beiden Stereoinformationen (Konfiguration der Doppelbindung und Helix) lassen sich lichtinduziert bzw. thermisch variieren. Pro Stereoinformation des Sulfoxids ergeben sich demnach vier ineinander überführbare Strukturen **A**, **B**, **C** und **D**, die im Zuge eines Rotationszyklus in definierter Reihenfolge durchlaufen werden. Sie sind jeweils paarweise Enantiomere zueinander, sodass auch deren Rotation um die zentrale Doppelbindung gespiegelt zueinander verläuft. Abhängig von der Konfiguration des Sulfoxids wird also eine Drehung im bzw. gegen den Uhrzeigersinn erhalten (näheres siehe Kapitel 3.3.3).

3.3.1.1 DFT-optimierte Geometrien

Im Folgenden sollen alle strukturellen Merkmale, photochemischen Eigenschaften und energetischen Zusammenhänge des molekularen Motors **5** charakterisiert werden. Unterstützt werden diese Untersuchungen wann immer möglich durch quantenchemische Berechnungen. Sie sind an den entsprechenden Stellen unter Angabe weiterer Informationen eingefügt und basieren auf DFT-optimierten Strukturen der Isomere von **5** berechnet auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel. Die optimierten Geometrien sind mit ihren zugehörigen relativen Energieunterschieden in Abbildung 24 dargestellt. Sämtliche theoretische Berechnungen betreffend Motor **5** wurden von *Stefan Thumser*^[IV] durchgeführt. Für weitere allgemeine Informationen bezüglich quantenchemischer Rechnungen siehe Kapitel 7.2.13. Die zugehörigen xyz-Datensätze sind in Kapitel 9 aufgelistet.

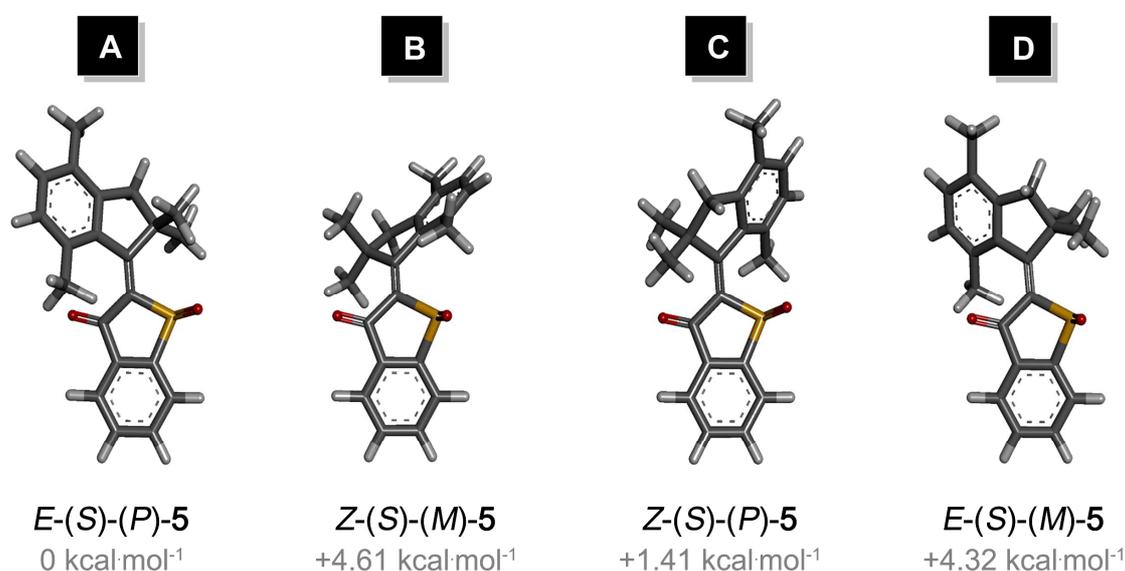


Abbildung 24 DFT optimierte Geometrien der (*S*)-konfigurierten Isomere von Motor **5** berechnet auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel. Die relativen Energieunterschiede (grau) der Strukturen sind in kcal·mol⁻¹ angegeben.

Die Grundzustände wurden am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Isomere berechnet. Isomer **A** wird als thermodynamisch stabilste Form vorhergesagt, gefolgt von Isomer **C** mit ebenfalls (*P*)-konfigurierter Helix. Die relativen Energien werden nochmals in Kapitel 3.3.3.3 im Energieprofil von Motor **5** aufgeführt und an dieser Stelle eingehend diskutiert. Aufgrund des enantiomeren Charakters würden sich für (*R*)-Konfiguration des Sulfoxids analoge gespiegelte Geometrien mit identischen relativen Energieunterschieden ergeben. Eine separate Berechnung ist daher obsolet.

3.3.1.2 Trennung stabiler Isomere

Wie Untersuchungen des ersten HTI-basierten molekularen Motors **1** der Gruppe *Dube* zeigten, sind von den vier energetisch unterschiedlichen Zuständen **A**, **B**, **C** und **D** lediglich zwei bei 23 °C thermisch stabil und isolierbar.^[99] Unter der Annahme ähnlicher Stabilitäten für Motor **5** werden die Zustände **A**

(*E*-(*R*)-(M) und *E*-(*S*)-(P)) und C (*Z*-(*R*)-(M) und *Z*-(*S*)-(P)) als stabile *E*- und *Z*-Isomere von Motor **5** erwartet. Diese Annahme soll im Folgenden bestätigt und die stabilen Isomere eingehend charakterisiert werden.

Dazu sollten die stabilen isomeren Formen von Motor **5** getrennt und isoliert untersucht werden. Säulenchromatographisch mit SiO₂ oder Al₂O₃ als stationäre Phase konnten **A-5** und **C-5** nicht separiert werden. Mittels chiraler Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) gelang eine Trennung. Benutzt wurde dafür eine semipräparative CHIRALPAK® IC Säule der Firma *Diacel*. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus *n*-Heptan und 2-Propanol (95:5) verwendet. Getrennt wurde bei 40 °C mit einem Lösemittelfluss von 4 mL/min. In Abbildung 25 ist das entsprechende Chromatogramm gezeigt.

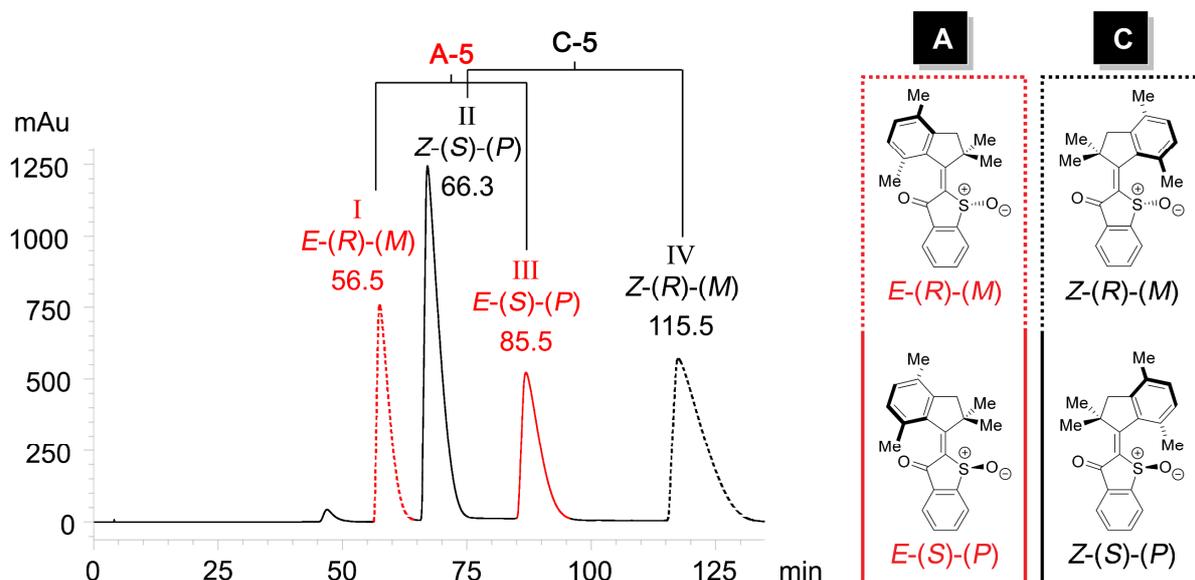


Abbildung 25 HPLC-Chromatogramm nach chiraler Trennung der Isomere von Motor **5** über eine semipräparative CHIRALPAK® IC Säule der Firma *Diacel* (*n*Hept:2-PrOH 95:5, 4 mL/min, 40 °C). Die Fraktionen I-IV sind mit den jeweiligen Retentionszeiten in min beschriftet und den entsprechenden Isomeren zugeordnet. *E*-Isomere (A) sind rot, *Z*-Isomere (C) schwarz dargestellt. (*R*)-konfigurierte Isomere sind mit gestrichelter, (*S*)-konfigurierte Isomere mit durchgezogener Linie gekennzeichnet.

Aufgrund des chiralen Säulenmaterials wurden nicht nur *E*- und *Z*-Isomer (A und C) getrennt, sondern auch deren Enantiomere separiert. Insgesamt wurden daher vier isomere Strukturen ((*E*-(*R*)-(M), *E*-(*S*)-(P)), (*Z*-(*R*)-(M) und *Z*-(*S*)-(P)) von **5** erhalten. Für die strukturelle Zuordnung wurden die Fraktionen I-IV mittels NMR-, UV/Vis- und CD-Spektroskopie untersucht sowie kristallisiert. In den folgenden Kapiteln (3.3.1.3 – 3.3.2.1) wird neben den entsprechenden Ergebnissen detailliert auf die getroffene Zuordnung der Isomere zu den HPLC-Fraktionen eingegangen.

3.3.1.3 Konformation im Festkörper – Röntgenkristallstrukturanalyse

Zur Strukturaufklärung im Festkörper wurden geeignete Kristalle von Motor **5** hergestellt. Für eine Umkristallisation eignete sich *n*-Heptan. Untersucht wurden Kristalle, die aus HPLC-Fraktion II und III (siehe Abbildung 25) erhalten wurden, sowie Kristalle aus einer racemischen *E* angereicherten Mischung (**A**) von **5**. Eine Auswahl ist zusammen mit den entsprechenden DFT optimierten Geometrien (MPW1K/6-311G(d,p), siehe Kapitel 3.3.1.1)^[IV] in Abbildung 26 dargestellt. Der Thioindigo-Teil liegt durchwegs planar in der Ebene.

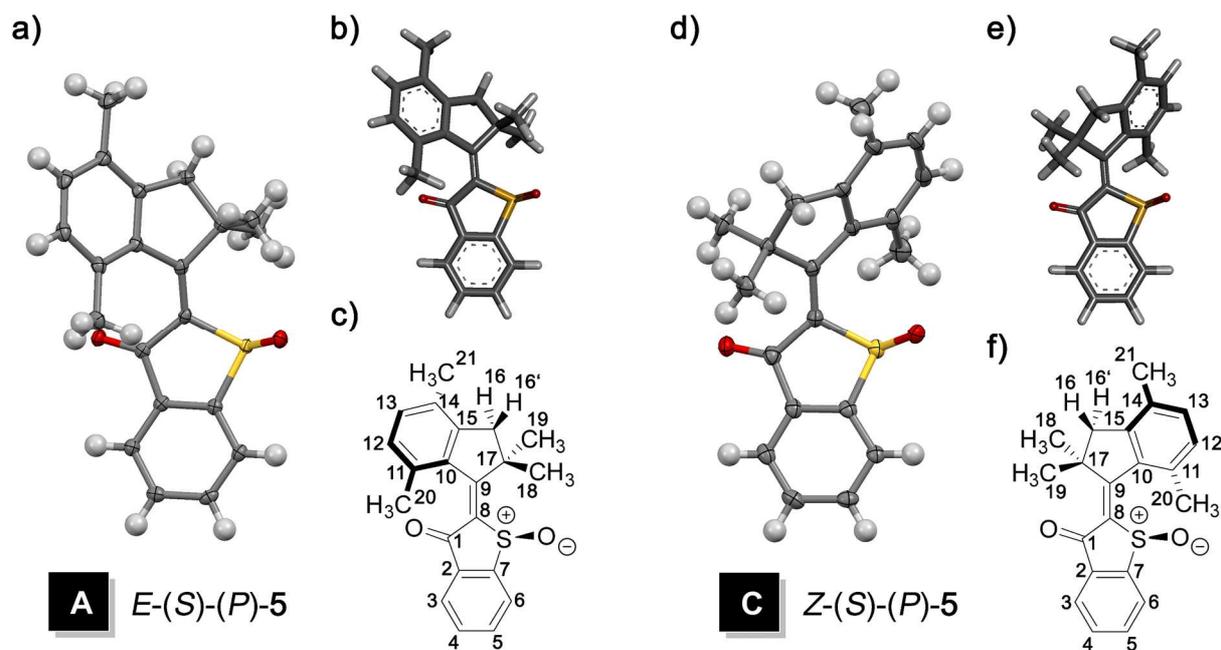


Abbildung 26 a) Kristallstruktur von (*S*)-konfiguriertem **A-5** (*E*-(*S*)-(*P*); CCDC 1545724).^[VI] Kristalle wurden aus einer racemischen **A** angereicherten Mischung von **5** erhalten. Zur Vereinfachung wurde auf eine Darstellung der (*R*)-konfigurierten Struktur verzichtet. b) DFT optimierte Struktur (MPW1K/6-311G(d,p)) von (*S*)-konfiguriertem **A-5**.^[IV] c) Nummerierte Strukturformel von (*S*)-konfiguriertem **A-5**. d) Kristallstruktur von (*S*)-konfiguriertem **C-5** (*Z*-(*S*)-(*P*); CCDC 1545723) erhalten aus HPLC-Fraktion II.^[VI] e) DFT optimierte Struktur (MPW1K/6-311G(d,p)) von (*S*)-konfiguriertem **C-5**. f) Nummerierte Strukturformel von (*S*)-konfiguriertem **C-5**. Beide Kristallstrukturen wurden bei 100 K vermessen. Die Auslenkungen der Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben. Weitere Details zu den Kristallstrukturen sind in Kapitel 8 zu finden.

Die racemische *E* angereicherte Mischung (**A**) von **5** wurde durch Bestrahlung mit 385 nm (siehe 3.3.2.2) hergestellt. Aus dieser konnten zwei zueinander enantiomere Kristallstrukturen isoliert werden, das *E*-(*S*)-(*P*)- und das *E*-(*R*)-(*M*)-Isomer. Abbildung 26 a) zeigt beispielhaft das (*S*)-konfigurierte Enantiomer. Das *E*-(*R*)-(*M*) Isomer ist aufgrund identischer, gespiegelter Bindungsverhältnisse nicht abgebildet. Ausschließlich *E*-(*S*)-(*P*)-konfigurierte Kristalle konnten zudem aus HPLC-Fraktion III gewonnen werden. Die räumliche Anordnung der Kristallstruktur ist dabei analog zur *E*-(*S*)-(*P*)-Struktur aus der racemischen Mischung von **5**. Auf eine separate Darstellung der enantiomerenreinen Struktur

wurde aus Gründen der geringeren Kristallqualität verzichtet. Aus HPLC-Fraktion II wurden ausschließlich *Z*-(*S*)-(*P*) konfigurierte Kristalle (siehe Abbildung 26 **d**)) erhalten.

Sowohl die Röntgenkristallstrukturen als auch die Rechnungen (siehe Kapitel 3.3.1.1) zeigen, dass (*S*)-Sulfoxide, unabhängig von der Konfiguration der Doppelbindung, bevorzugt als (*P*) Helix vorliegen. Für das stabile *E*-Isomer (Abbildung 26 **a**)) bedeutet dies konkret, dass die Methylgruppe H₃C(20) aus der Papierebene herausragt und oberhalb des Carbonyls liegt, während das Sauerstoffatom des Sulfoxids zwischen den beiden Methylgruppen H₃C(18) und H₃C(19) orientiert ist. Im Falle des stabilen *Z*-Isomers (Abbildung 26 **d**)) ragt die Methylgruppe H₃C(20) in die Papierebene hinein und ist hinter dem Sulfoxid positioniert, während der Carbonylsauerstoff zwischen den beiden Methylgruppen H₃C(18) und H₃C(19) steht. Erklärt werden kann die Orientierung der Helix anhand der Chiralität des Sulfoxids. Das Stereozentrum führt zu zwei asymmetrischen Molekülhälften, von denen eine durch das Sauerstoffatom des Sulfoxids einen deutlich größeren sterischen Anspruch besitzt. Durch Torsion und Verkippung des Indanon-Teils gegenüber dem Thioindigo-Teil wird dieser Hinderung bestmöglich ausgewichen. So ergibt sich für (*S*)-konfigurierte Sulfoxide eine (*P*) helikale Struktur und (*R*)-konfigurierte Isomere favorisieren (*M*)-Helices.

Um die experimentell erhaltenen Kristallstrukturdaten quantitativ mit den DFT optimierten Geometrien vergleichen zu können, werden spezifische Bindungseigenschaften in Tabelle 1 einander gegenübergestellt.

Tabelle 1 Struktureller Vergleich der experimentell (exp.) erhaltenen Kristallstrukturdaten^[VI] von (*S*)-konfiguriertem **A-5** (*E*-(*S*)-(P); CCDC 1545724) und **C-5** (*Z*-(*S*)-(P); CCDC 1545723) mit den zugehörigen berechneten (ber.). DFT-Geometrien (MPW1K/6-311G(d,p))^[IV].

		A-5 <i>E</i> -(<i>S</i>)-(P)		C-5 <i>Z</i> -(<i>S</i>)-(P)	
Bindungslänge in Å		exp.	ber.	exp.	ber.
1	S-O	1.492	1.492	1.479	1.488
2	C(8)-C(9)	1.352	1.349	1.361	1.351
3	C(1)-O	1.220	1.203	1.224	1.206
Bindungswinkel in °		exp.	ber.	exp.	ber.
4	C(2)-C(1)-C(8)	109.8	109.5	109.6	109.7
5	C(1)-C(8)-S	109.8	110.7	109.1	111.6
6	C(7)-S-C(8)	89.2	89.7	89.0	89.4
7	S-C(8)-C(9)	123.0	121.3	122.4	120.5
8	C(8)-C(9)-C(10)	126.1	127.0	128.4	127.0
9	C(10)-C(9)-C(17)	106.6	106.3	107.4	106.9
10	C(9)-C(17)-C(16)	100.5	100.7	102.8	100.8
11	C(17)-C(16)-C(15)	104.0	104.1	105.5	104.7
Torsionswinkel in °		exp.	ber.	exp.	ber.
12	C(7)-C(8)-S-O	-110.4	-111.3	-110.2	-110.6
13	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	31.5	32.9	27.7	34.9
14	S-C(8)-C(9)-C(10)	-159.9	-166.9	19.7	21.8
15	C(2)-C(1)-C(8)-O	176.5	176.9	175.6	177.1
16	O-C(1)-C(8)-C(9)	21.1	13.2	34.8	19.7
17	C(9)-C(17)-C(16)-H(16)	-88.8	-89.3	-100.3	-90.9
18	C(9)-C(17)-C(16)-H(16')	149.9	151.9	139.1	150.4
19	C(18)-C(17)-C(16)-H(16)	155.5	156.1	142.3	153.7
20	C(19)-C(17)-C(16)-H(16)	35.4	35.1	20.3	32.3
21	C(18)-C(17)-C(16)-H(16')	33.9	37.2	21.7	35.0
22	C(19)-C(17)-C(16)-H(16')	-87.4	-83.8	-100.3	-86.4
Intramolekulare Abstände in Å		exp.	ber.	exp.	ber.
23	C(19)-H(6)	6.027	5.822	-	-
24	C(20)-H(3)	4.368	4.576	-	-
25	C(19)-H(3)	-	-	4.859	5.052
26	C(20)-H(6)	-	-	5.772	5.679

Aus Tabelle 1 wird deutlich, dass die berechneten Geometrien insgesamt sehr gut mit den Strukturen im Festkörper übereinstimmen. Es gibt lediglich minimale Abweichungen in Bindungslängen, Bindungswinkeln, Torsionswinkeln und intramolekularen Abständen. Der größte Unterschied ist bei beiden isomeren Formen im O-C(1)-C(8)-C(9) Bindungswinkel (siehe Tabelle 1 Eintrag 16) zu finden. Die Rechnungen sagen jeweils eine etwas weniger verdrehte Anordnung vorher als tatsächlich in den jeweiligen Kristallstrukturen vorhanden. Die Torsion um die zentrale Doppelbindung (S-C(8)-C(9)-C(10)) (siehe Tabelle 1 Eintrag 14) stimmt in beiden Fällen sehr gut mit den jeweiligen berechneten Strukturen überein. Sowohl Richtung als auch Ausprägung der Helizität kann durch Rechnung sehr gut simuliert werden. Weitere strukturelle Einzelheiten sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Für ausgewählte Torsionswinkel und intramolekulare Abstände wird jedoch im Zusammenhang mit Kapitel 3.3.1.4 auf Tabelle 1 verwiesen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass es sich bei den stabilen *E*- und *Z*-Isomeren von Motor **5** tatsächlich um die Isomere *E*-(*S*)-(*P*), *E*-(*R*)-(*M*), *Z*-(*S*)-(*P*) und *Z*-(*R*)-(*M*) folglich also um **A** und **C** handelt. Kristallisiert werden konnten davon *E*-(*S*)-(*P*), *E*-(*R*)-(*M*) und *Z*-(*S*)-(*P*). Die DFT-Rechnungen stimmen insgesamt sehr gut mit den jeweiligen Kristallstrukturdaten überein. HPLC-Fraktion II lässt sich eindeutig dem (*S*)-konfigurierten **C** Isomer von **5** (*Z*-(*S*)-(*P*)) und HPLC-Fraktion III dem (*S*)-konfigurierten **A** Isomer von **5** (*E*-(*S*)-(*P*)) zuordnen. HPLC-Fraktionen I und IV sind demzufolge die (*R*)-konfigurierten Isomere. Eine eindeutige Zuordnung folgt.

3.3.1.4 Konformation in Lösung – NMR-Charakterisierung und thermische Stabilität der Doppelbindung und des Sulfoxids

1D- und 2D-NMR-Spektren geben einen tieferen Einblick in die Konformation in Lösung. Dafür wurden Kristalle der stabilen *E*- und *Z*-Isomere von Motor **5** in CD₂Cl₂ gelöst und in dunklen NMR-Röhrchen vermessen. Untersucht wurden Kristalle der HPLC-Fraktion II und III (siehe Abbildung 25), die laut Röntgenkristallstrukturanalyse den (*S*)-konfigurierten **C** und **A** Isomeren von **5** (*Z*-(*S*)-(*P*) und *E*-(*S*)-(*P*)) entsprechen. Gezeigt werden jeweils die ¹H-, ¹³C-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren, die im Anschluss zusammenfassend erläutert werden.

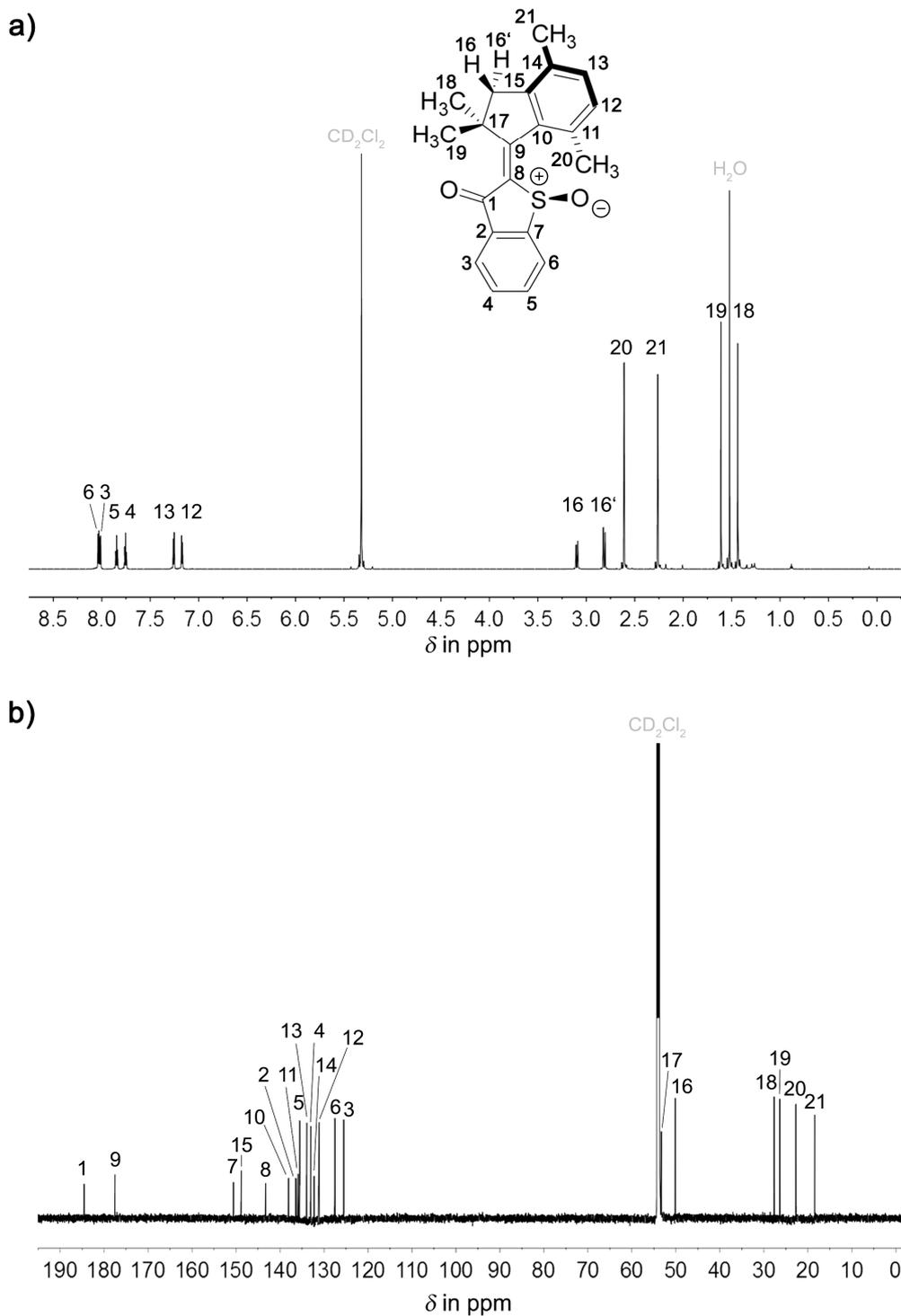


Abbildung 27 NMR-Spektren des (*S*)-konfigurierten **C-5** (*Z*-(*S*)-(P)) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. **a)** ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 27 °C). **b)** ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 200 MHz, 27 °C).

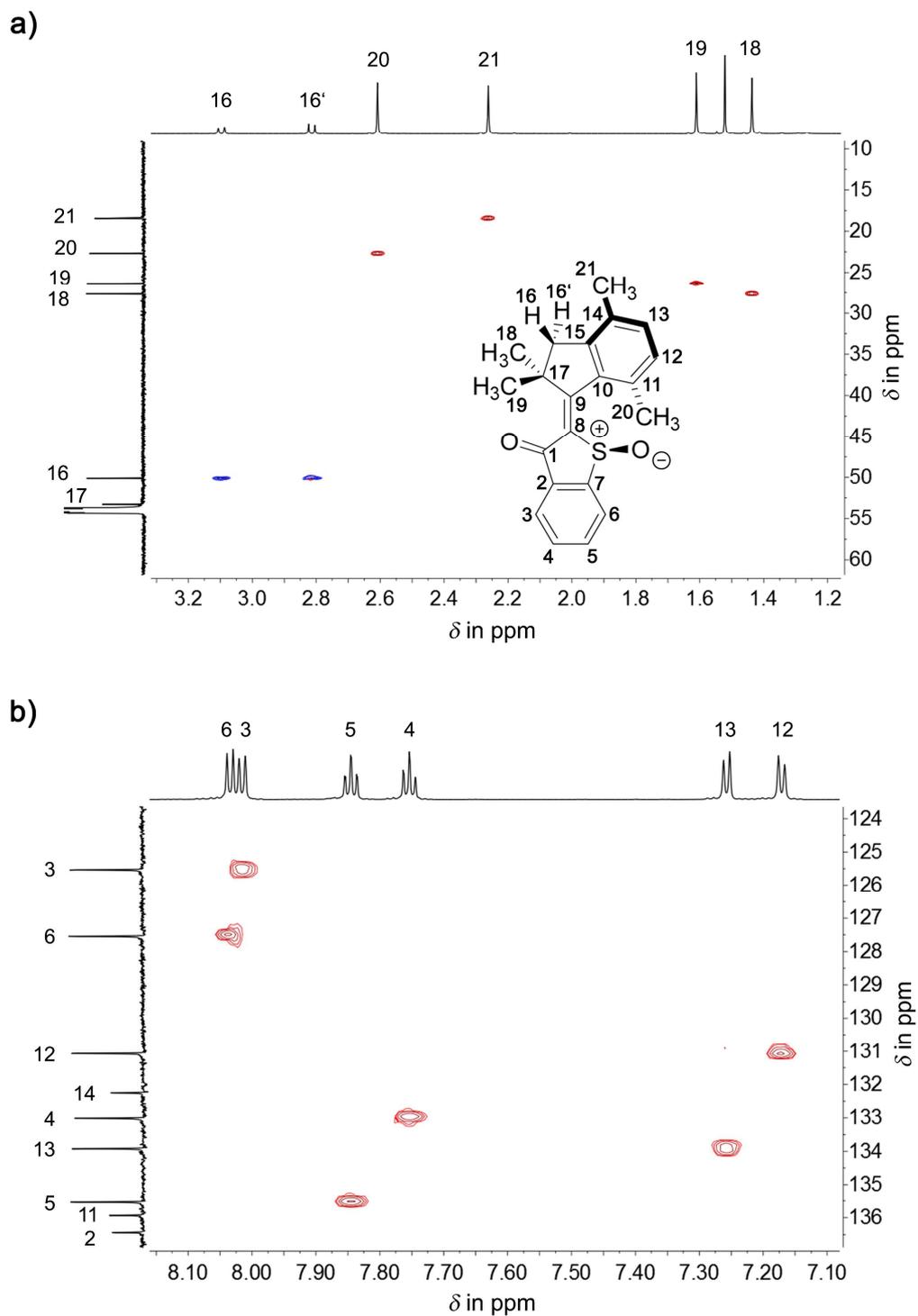


Abbildung 28 HSQC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 27 °C) des (*S*)-konfigurierten **C-5** (*Z*-(*S*)-(P)) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. **a)** Aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatischer Bereich des Spektrums.

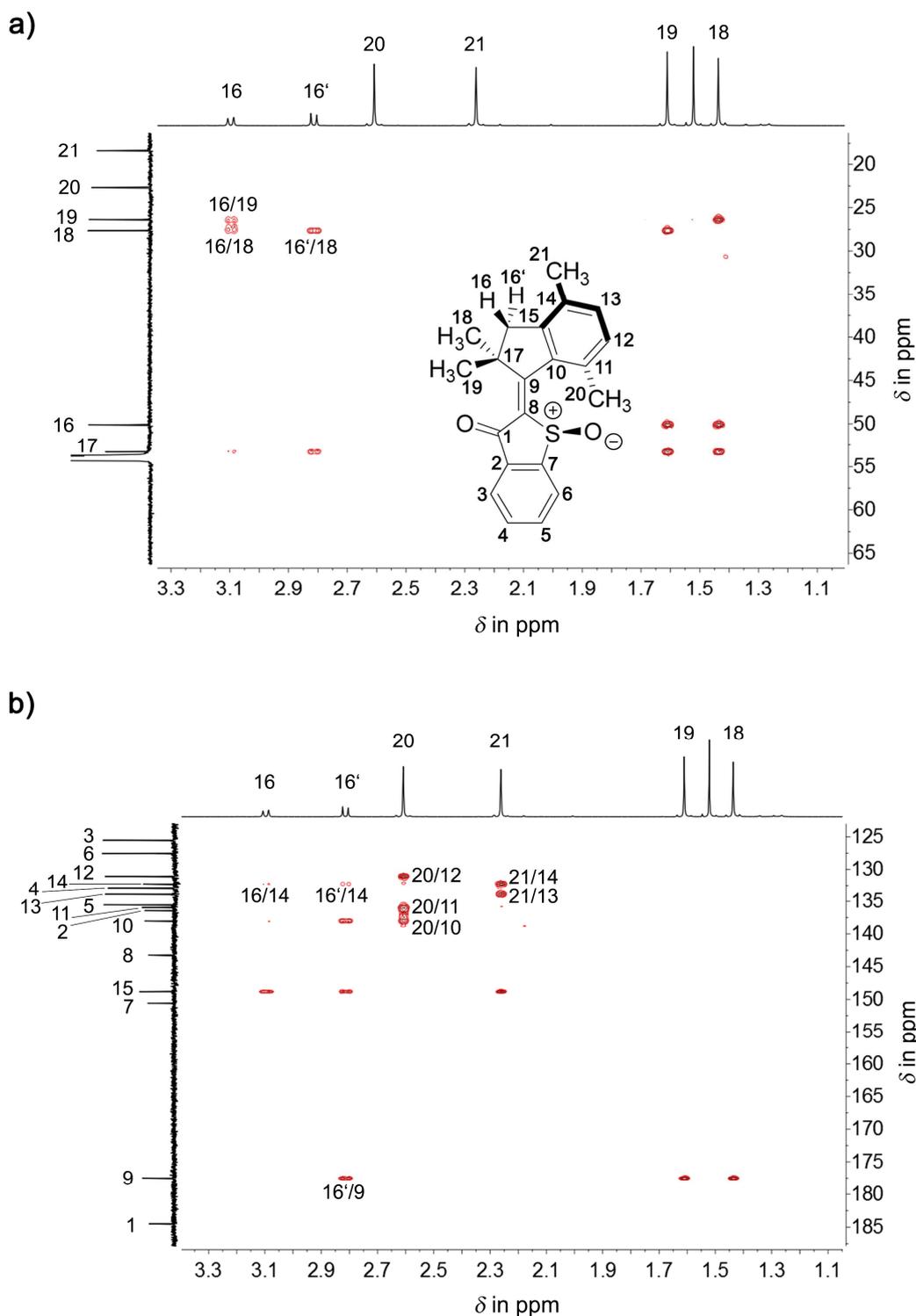


Abbildung 29 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 27 °C) des (*S*)-konfigurierten **C-5** (*Z*)-(*S*)-(*P*) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. **a)** Aliphatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aliphatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. Die ^3J -Kopplungen H(16')/C(19) und H(16)/C(9) fehlen, da die entsprechenden Torsionswinkel C(19)-C(17)-C(16)-H(16') und C(9)-C(17)-C(16)-H(16), wie auch in der Kristallstruktur (siehe Tabelle 1 Einträge 17 und 22), annähernd 90° betragen.

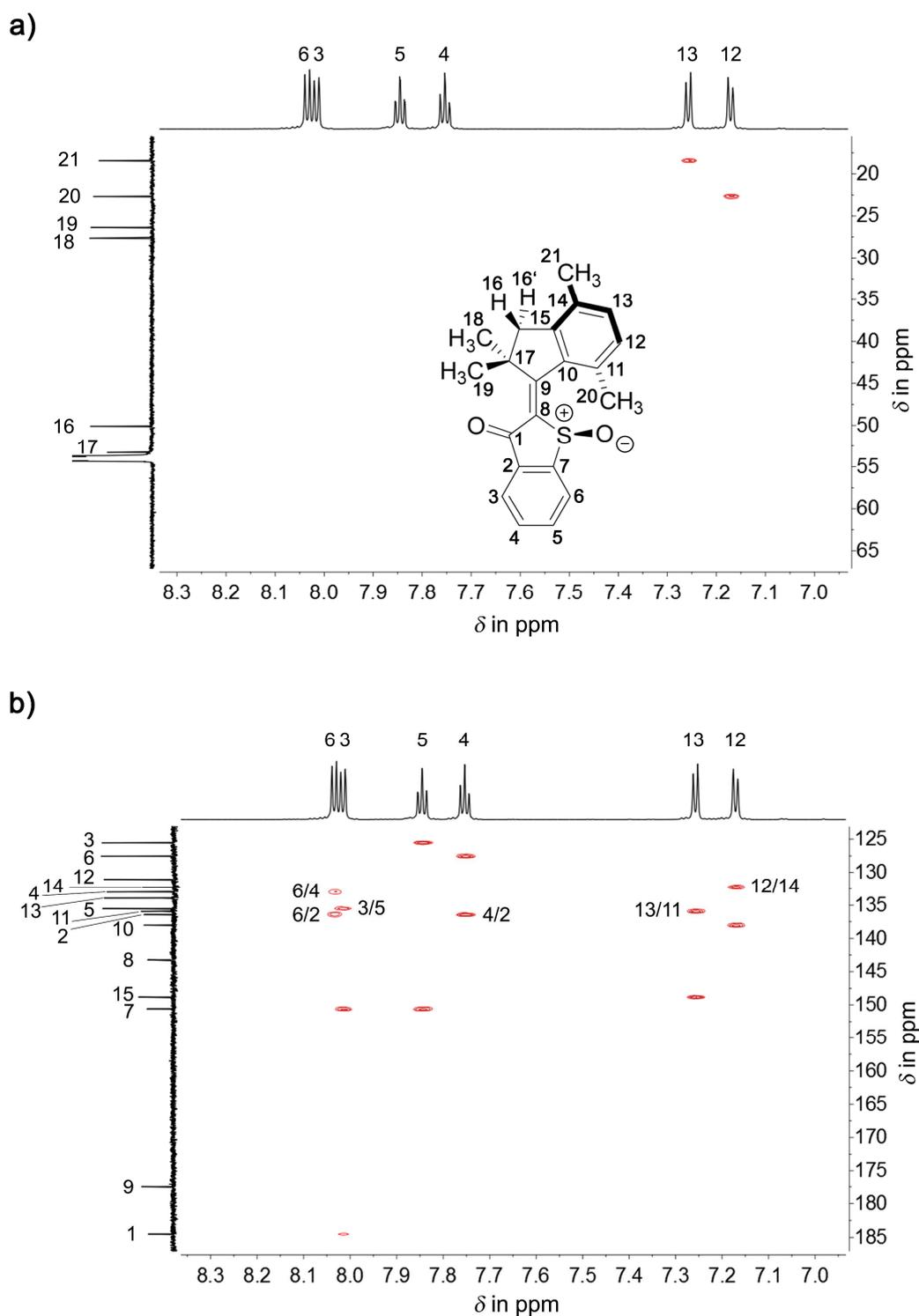


Abbildung 30 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 27 °C) des (*S*)-konfigurierten **C-5** (*Z*-(*S*)-(P)) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. **a)** Aromatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatisch-aromatischer Bereich des Spektrums.

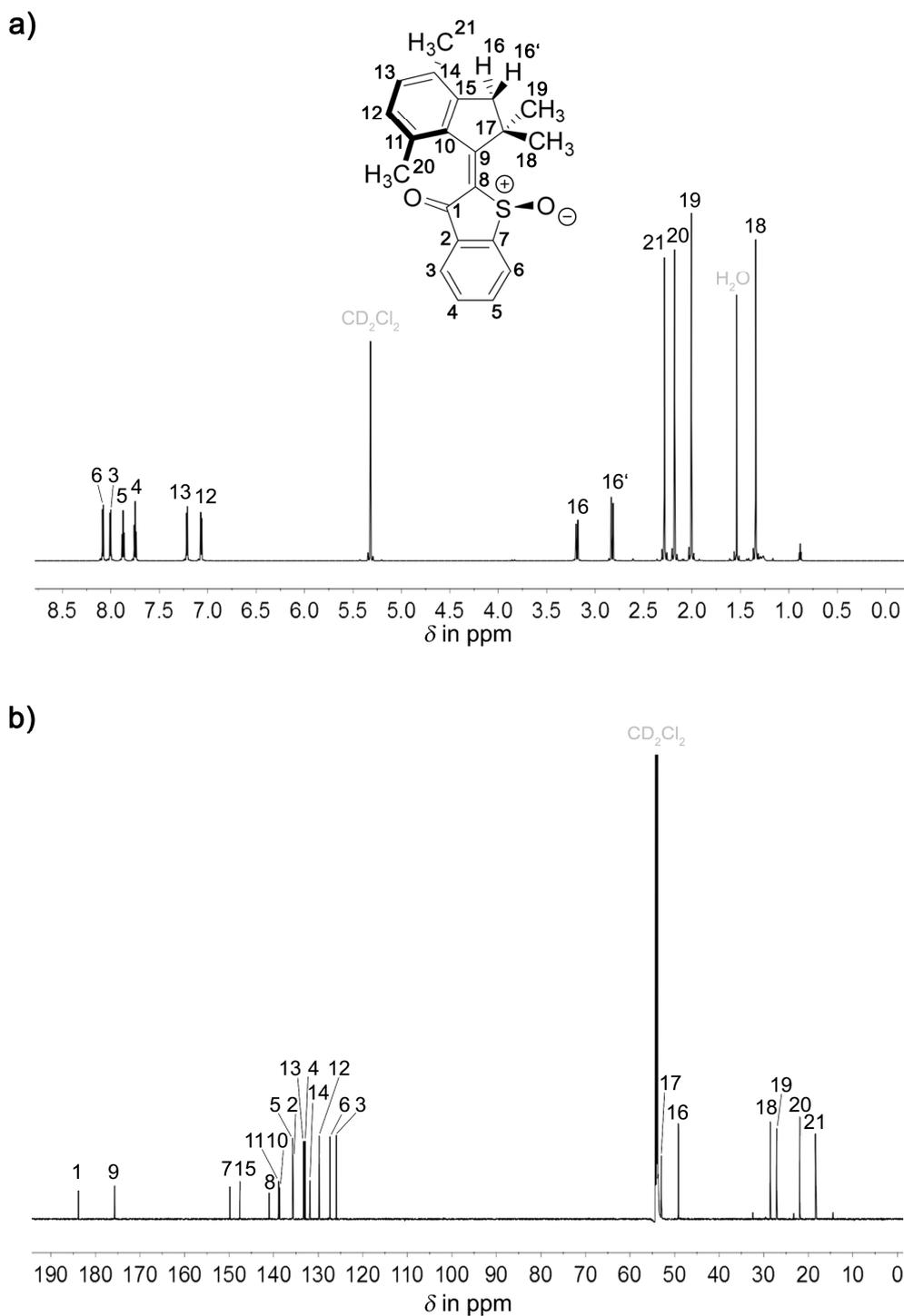


Abbildung 31 NMR-Spektren des (*S*)-konfigurierten **A-5** (*E*-(*S*)-(*P*)) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. **a)** ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 27 °C). **b)** ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 200 MHz, 27 °C).

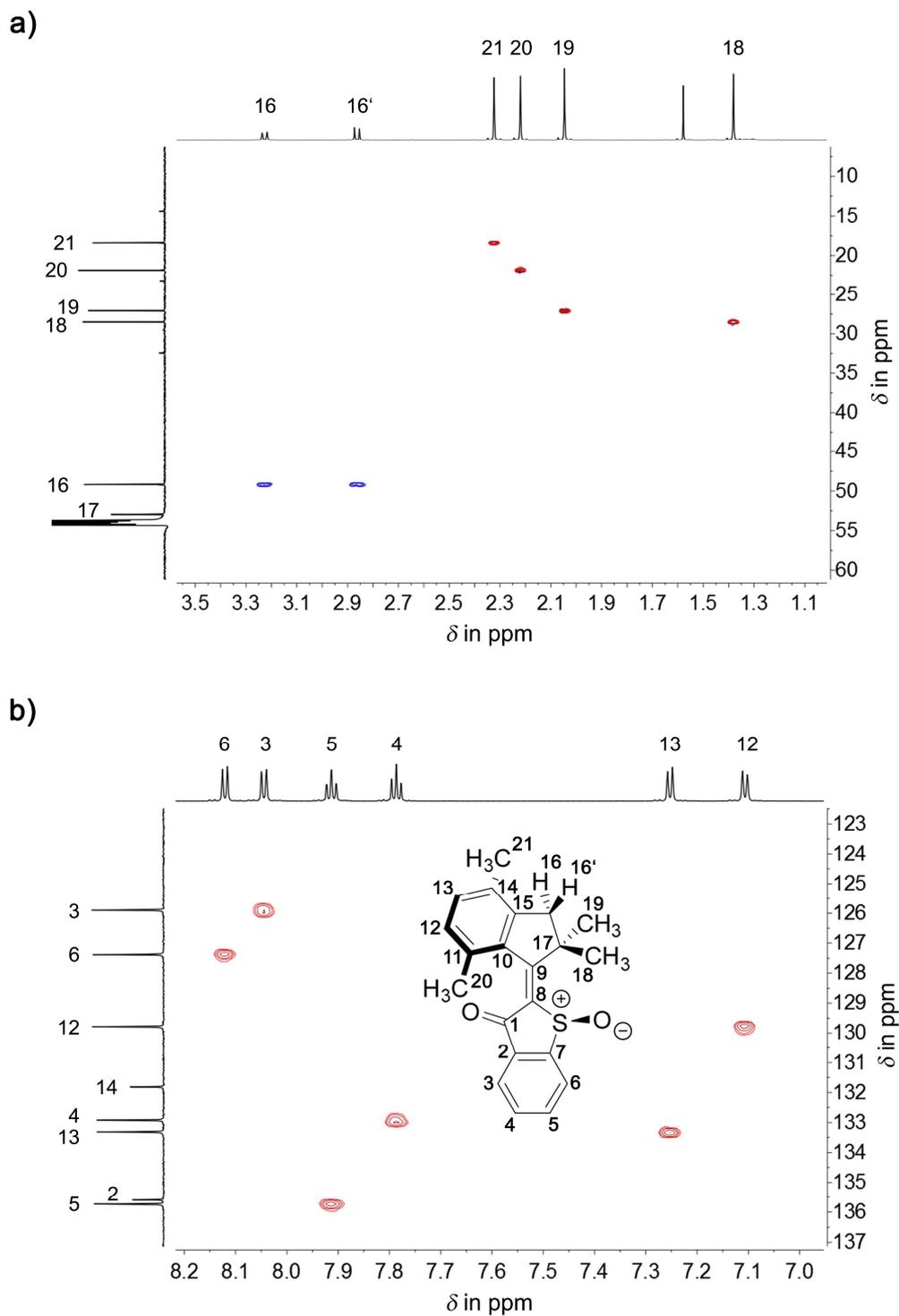


Abbildung 32 HSQC-NMR-Spektren (CD₂Cl₂, 800 MHz, 27 °C) des (*S*)-konfigurierten A-5 (*E*-(*S*)-(P)) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. **a)** Aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatischer Bereich des Spektrums.

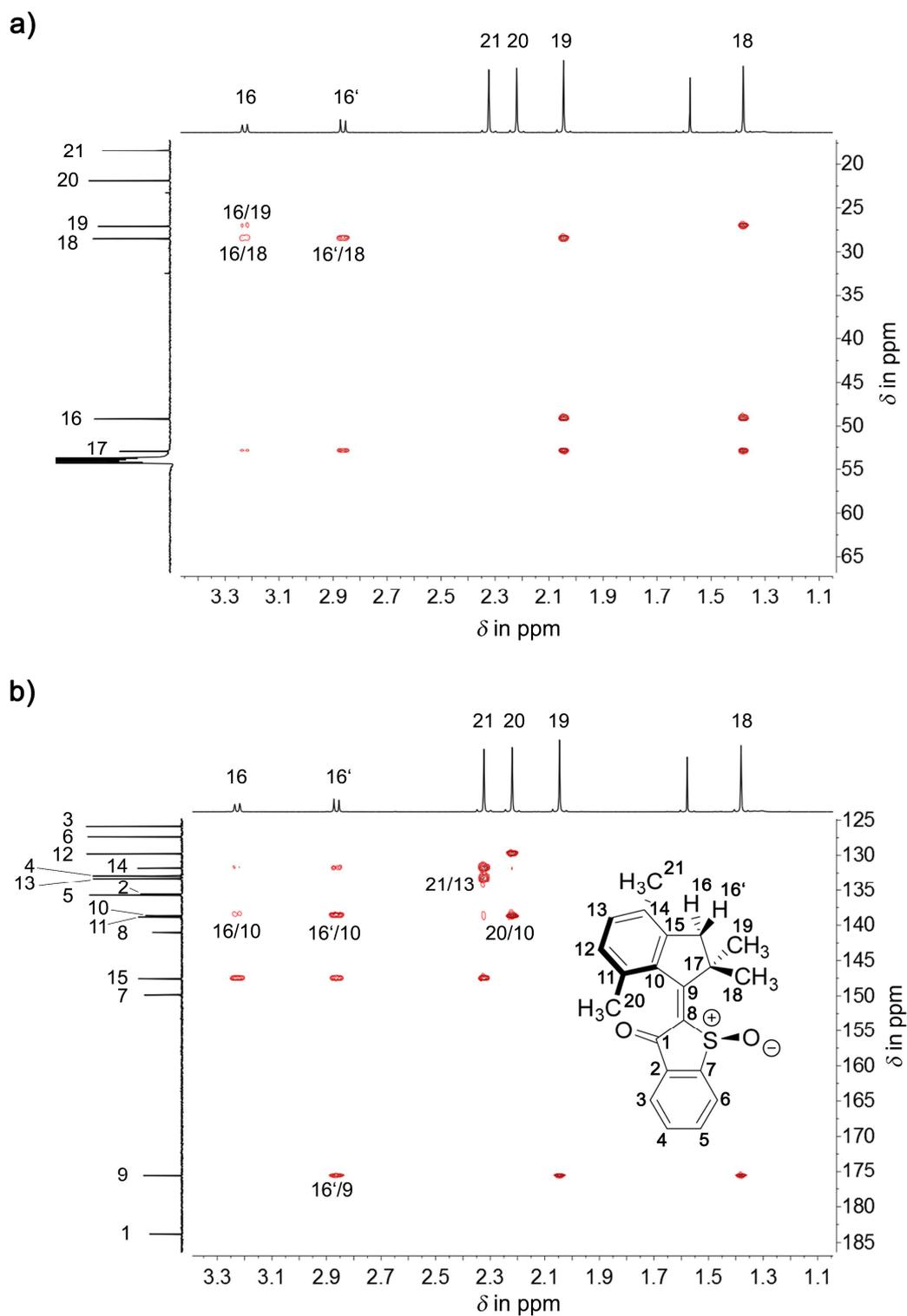


Abbildung 33 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 27 °C) des (*S*)-konfigurierten **A-5** (*E*-(*S*)-(P)) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. **a)** Aliphatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aliphatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. Die ^3J -Kopplungen H(16')/C(19) und H(16)/C(9) fehlen, da die entsprechenden Torsionswinkel C(19)-C(17)-C(16)-H(16') und C(9)-C(17)-C(16)-H(16), wie auch in der Kristallstruktur (siehe Tabelle 1 Einträge 17 und 22), annähernd 90° betragen.

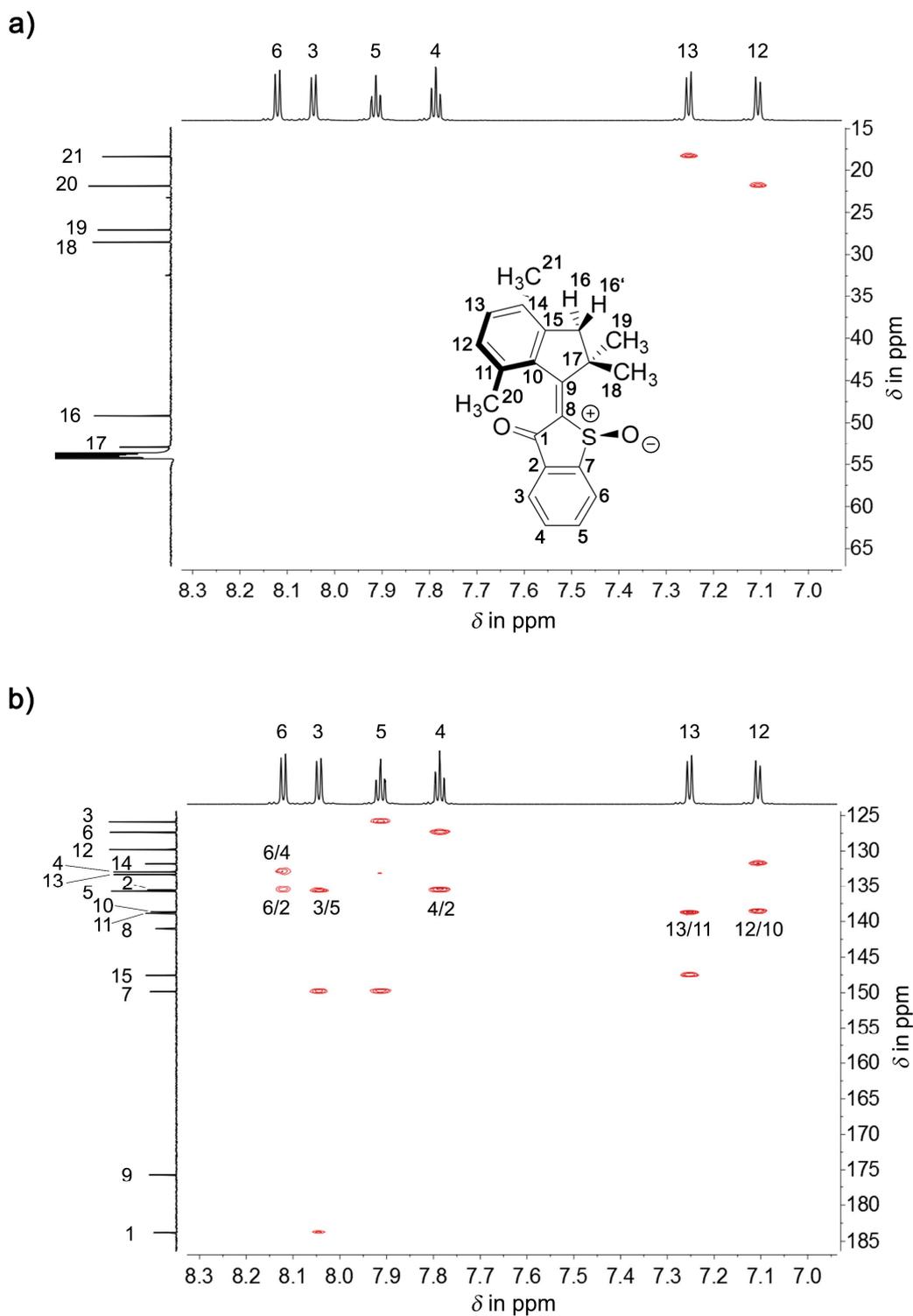


Abbildung 34 HMBC-NMR-Spektren (CD₂Cl₂, 800 MHz, 27 °C) des (*S*)-konfigurierten **A-5** (*E*-*S*)-(*P*) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. **a)** Aromatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatisch-aromatischer Bereich des Spektrums.

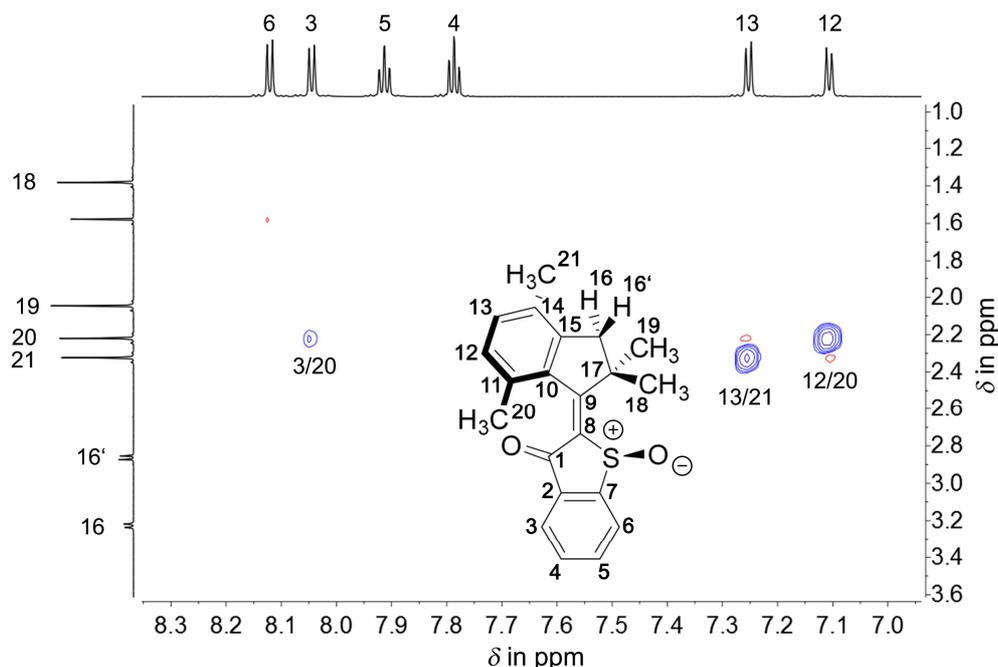


Abbildung 35 NOESY-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 27 °C, 3 s Mischzeit) des (*S*)-konfigurierten **A-5** (*E*-*S*)-(*P*) und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Die dipolare Kopplung zwischen H(3)/H(20) belegt die vorliegende *E*-Konfiguration der Doppelbindung.

Mithilfe der 1D- und 2D-NMR-Spektren konnten alle Signale der beiden Isomere **C-5** und **A-5** eindeutig zugeordnet werden. Auch die Konfigurationen der Doppelbindung aus den Röntgenkristallstrukturanalysen konnte mittels NOE-Signalen bestätigt werden. Dazu wurde die Mischzeit des NOESY-Experiments auf 3 s verlängert, um Kopplungen über große Distanzen sichtbar zu machen. So zeigt das NOESY-Spektrum von HPLC-Fraktion III (siehe Abbildung 35), also laut Kristalldaten **A-5** (*E*-*S*)-(*P*), Kopplungen zwischen den H-Atomen H(3)/H(20) und belegt damit die *E*-Konfiguration des Isomers. Im Falle des stabilen *Z*-Isomers **C-5** konnten trotz verlängerter Mischzeit keine Kopplungen zwischen den beiden Molekülteilen des Motors (z. B. H(3)/H(19)) beobachtet werden. Auf eine Darstellung dieses NOESY-Spektrums wurde deshalb verzichtet. Trotzdem implizieren die beiden unterschiedlichen Signalsätze der zwei untersuchten Spezies Diastereomerie und lassen bei fehlenden NOE-Signalen zwischen H(3)/H(20) indirekt auf die *Z*-Konfiguration von **C-5** schließen. Betrachtung der intramolekularen Abstände in den Kristallen (siehe Tabelle 1 Einträge 23-26) liefert einen Erklärungsansatz für diese Beobachtung. Während die Distanz von C(20)-H(3) im Falle von **A-5** 4.368 Å beträgt, sind C(19)-H(3) in **C-5** 4.859 Å voneinander entfernt. Trotz verlängerter Mischzeit ist die dipolare Kopplung zwischen den beiden Molekülteilen des **C** Isomers über eine solche Entfernung zu schwach, um ein Signal im NOESY-Spektrum generieren zu können. Eine Kopplung der beiden Molekülteile über die Sulfoxid-Seite ist in beiden Isomeren aufgrund zu großer Abstände (C(19)-H(6) und C(20)-H(6) > 5.7 Å) nicht sichtbar.

Weitere interessante strukturelle Informationen lassen sich aus den HMBC-Spektren entnehmen. Bei beiden untersuchten isomeren Formen fällt auf, dass jeweils die ^3J -Kopplungen H(16)/C(9) und

H(16')/C(19) fehlen, während H(16')/C(9), H(16')/C(18), H(16)/C(18) und H(16)/C(19) sichtbar sind (siehe Abbildung 29 und Abbildung 33). Diese Beobachtung kann mithilfe der *Karplus*-Beziehung erklärt werden.^[186,187] Sie beschreibt eine Korrelation zwischen Diederwinkel und der ³J-Kopplungskonstante zweier Kerne und sagt bei Torsionswinkeln nahe 90° besonders schwache Kopplungen vorher. In den Kristallstrukturen besitzen eben diese Diederwinkel C(9)-C(17)-C(16)-H(16) und C(19)-C(17)-C(16)-H(16') sowohl bei Isomer **A** als auch **C** Werte um 90° (siehe Tabelle 1 Einträge 17 und 22). Die fehlenden Signale ermöglichen somit in Kombination mit den Kristallstrukturdaten eine eindeutige Zuordnung von H(16) und H(16') sowie C(18) und C(19) und bestätigen nochmals eine starke Ähnlichkeit der Struktur von Motor **5** im Festen und in Lösung.

Zusammenfassend bestätigen die NMR-Untersuchungen die ermittelten strukturellen Eigenschaften aus den Röntgenkristallstrukturanalysen. Die Konfigurationen der Doppelbindung konnten eindeutig verifiziert werden. Zudem scheint die Konformation des jeweiligen Isomers im Kristall und in Lösung sehr ähnlich zu sein, wie diverse Torsionswinkel und intramolekulare Abstände belegen. Zu beachten gilt jedoch, dass es sich bei der NMR-Spektroskopie um keine sensible Messmethode hinsichtlich Chiralität handelt. Enantiomere können somit nicht voneinander unterschieden werden. Eine unabhängige Aussage über die Konfiguration des Sulfoxids sowie die vorliegende Helizität ist daher nicht möglich. Nichtsdestotrotz kann angenommen werden, dass die aus den Kristalldaten ermittelten Konformationen korrekt sind und das untersuchte **A** Isomer (HPLC-Fraktion III) das *E*-(*S*)-(*P*)-Konformer ist und es sich beim **C** Isomer (HPLC-Fraktion II) um das *Z*-(*S*)-(*P*)-Konformer handelt.

Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden Kristalle der HPLC-Fraktion II und III gelöst und vermessen. In den ¹H-NMR-Spektren (siehe Abbildung 27 und Abbildung 31) war wie erwartet jeweils nur eine einzige Spezies **C-5** bzw. **A-5** beobachtbar. Dies deutet bereits auf eine hohe thermische Stabilität beider Strukturen hin, denn bei 23 °C findet keine merkliche Isomerisierung der stabilen Formen von **5** statt. Um diese Beobachtungen zu überprüfen und die thermische Stabilität zu quantifizieren, wurde eine Hochtemperatur-Isomerisierungsstudie durchgeführt. Dazu wurde HPLC-Fraktion II (*Z*-(*S*)-(*P*)) (siehe Abbildung 35) stellvertretend als **C-5** Isomer in deuteriertem *o*-Xylol (*c* = 16.2 mM) gelöst und die thermisch induzierte Isomerisierung bei 100 °C mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 36 dargestellt. Für Details zum Messablauf siehe Kapitel 7.2.10.4.

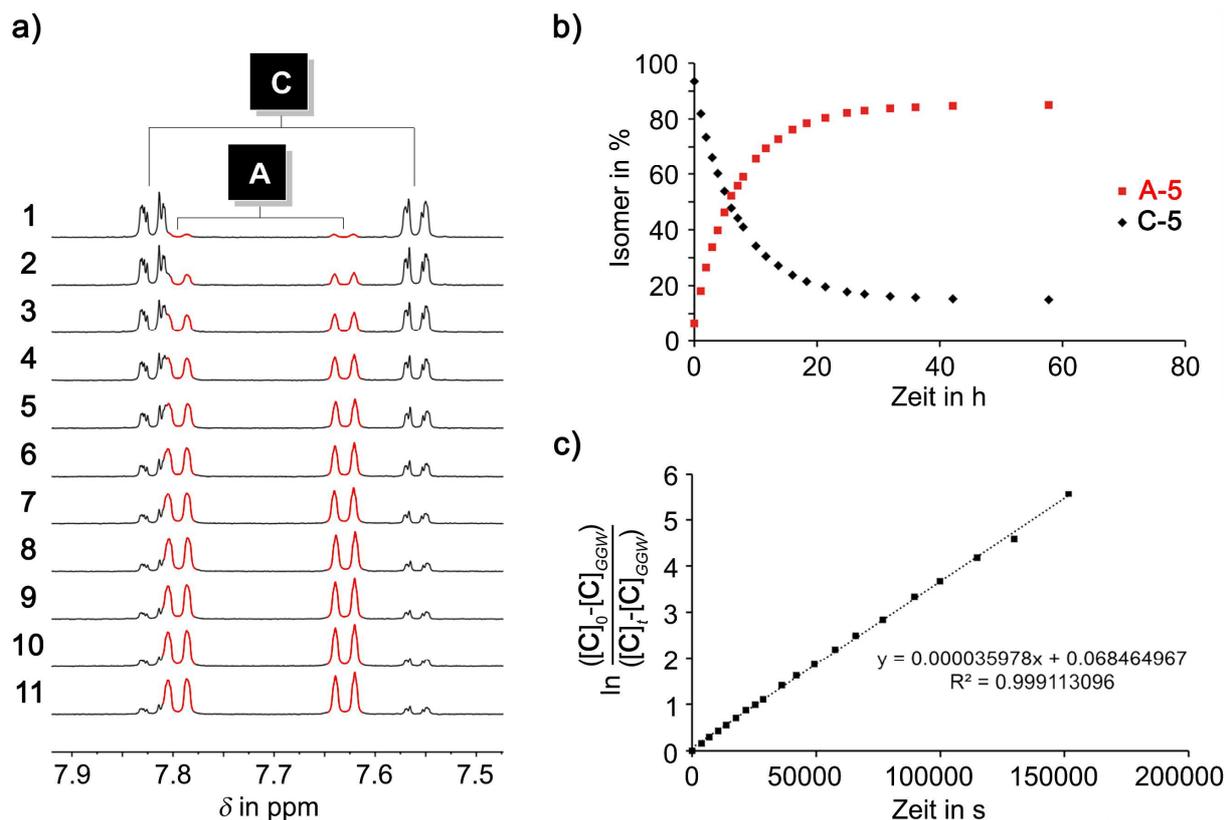


Abbildung 36 Thermische Stabilität von Motor **5**. **a)** Aromatische Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Xylol- d_{10} , 400 MHz, 27 °C, 16.2 mm) von **5**, während der thermischen Umwandlung von **C** zu **A** bei 100 °C. Die Spektren wurden in unterschiedlichen Zeitabständen über 58 h hinweg aufgenommen. Charakteristische Signale von **A** (rot) und **C** (schwarz) wurden entsprechend gekennzeichnet. **b)** Isomerenzusammensetzung der Probe über die Zeit. Das **A** Isomer ist rot, das **C** Isomer schwarz dargestellt. Nach 58 h bei 100 °C wurde ein chemisches Gleichgewicht mit stabilem Isomerenverhältnis $\text{C}_{\text{GGW}}:\text{A}_{\text{GGW}} = 15:85$ erhalten. Dies entspricht einem freien Enthalpieunterschied von $\Delta G = 1.29 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. **c)** Linearisiertes Kinetik-Diagramm 1. Ordnung der Isomerisierung von **C** unter Berücksichtigung des erreichten chemischen Gleichgewichts bei 100 °C. Die Steigung m kann aus der Ausgleichsgeraden entnommen werden und beträgt $0.000035978 \text{ s}^{-1}$. Aus dieser ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{C}\rightarrow\text{A}} = 0.0000305813 \text{ s}^{-1}$ und eine zugehörige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 29.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die Messung und Auswertung siehe Kapitel 7.2.10.4 und 7.2.10.5.

Wie aus **Abbildung 36 a)** ersichtlich wird, isomerisiert bei hohen Temperaturen die Doppelbindung des molekularen Motors. Das stabile *Z*-Isomer **C-5** wird dabei in das stabile *E*-Isomer **A-5** überführt. Letzteres stellt somit wie von der DFT-Rechnung vorhergesagt (siehe Kapitel 3.3.1.1) die thermodynamisch stabilste Form von Motor **5** dar. Jedoch ist die Umwandlung von **C** zu **A** nicht vollständig. Nach 58 h bei 100 °C wird ein chemisches Gleichgewicht (GGW) mit einer Isomerenzusammensetzung von 15:85 $\text{C}_{\text{GGW}}:\text{A}_{\text{GGW}}$ erhalten (siehe **Abbildung 36 b)**). Hin- und Rückreaktion sind ab diesem Zeitpunkt in einem Fließgleichgewicht und generieren das konstante Isomerenverhältnis. Dieses Verhältnis reflektiert den Energieunterschied zwischen den beiden stabilen

Konfigurationen des molekularen Motors. Einsetzen der Gleichgewichtskonstanten in Gleichung 37 (siehe Kapitel 7.2.10.5) liefert daher die Differenz der freien Gibbs-Energien. Das Isomerenverhältnis 15:85 $C_{GGW}:A_{GGW}$ bei 100 °C entspricht somit einem freien Enthalpieunterschied von $\Delta G = 1.29 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den Isomeren **A** und **C**. Dieser Wert stimmt gut mit dem berechneten Wert von $\Delta G = 1.41 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ aus den DFT-Optimierungen (siehe Kapitel 3.3.1.1) überein.

Die Abnahme von **C-5** folgt unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (siehe Kapitel 7.2.10.5). Abbildung 36 **c**) zeigt das zugehörige linearisierte Kinetikdiagramm. Aus der Ausgleichsgeraden kann die Steigung m entnommen werden, welche sich aus den kombinierten Geschwindigkeitskonstanten beider Isomerisierungsrichtungen zusammensetzt. Mittels Gleichung 30 und Gleichung 31 lassen sich die gewünschten Geschwindigkeitskonstanten isoliert bestimmen und mittels *Eyring*-Gleichung 36 die zugehörige thermische Barriere bzw. freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für den Isomerisierungsprozess. Die hier vorliegende Steigung $m = 0.000035978 \text{ s}^{-1}$ translatiert in eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{C\rightarrow A} = 0.0000305813 \text{ s}^{-1}$, welche einer freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 29.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ entspricht. Für Details zu den Berechnungen siehe Kapitel 7.2.10.5. **A-5** und **C-5** können demnach bei 23 °C als stabil angesehen werden. Die Doppelbindung isomerisiert erst bei stark erhöhten Temperaturen. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Motorfunktion HTI-basierter molekularer Motoren. Genauere Erläuterungen folgen im entsprechenden Kapitel zur Motorfunktion 3.3.3.

Um drüber hinaus auch eine Aussage über die Stabilität des Stereozentrums am Schwefel treffen zu können, wurde ein Racemisierungstest durchgeführt. Dafür wurde die (*R*)-konfigurierte HPLC-Fraktion IV (siehe Abbildung 25) in Toluol gelöst und für 12 h auf 100 °C erhitzt. Im Anschluss wurde die Probe erneut mittels chiraler HPLC unter identischen Trennparametern analysiert und die Isomerenverteilung betrachtet. Abbildung 37 zeigt das entsprechende Chromatogramm nach der Heizperiode. Zum Vergleich ist das HPLC-Chromatogramm der Trennung aller stabilen Isomere von **5** verkleinert abgebildet. Für eine Darstellung in voller Größe siehe Abbildung 25.

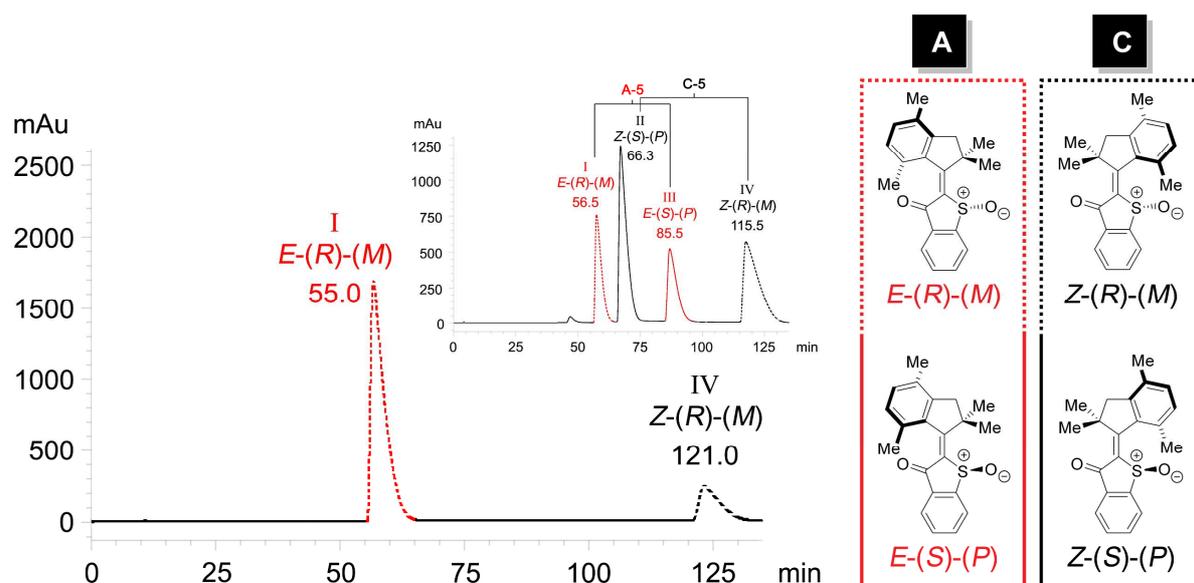


Abbildung 37 HPLC-Chromatogramm nach chiraler Trennung der geheizten Fraktion IV (Toluol, 12 h, 100 °C) über eine semipräparative CHIRALPAK® IC Säule der Firma Diacel (*n*Hept:2-PrOH 95:5, 4 mL/min, 40 °C). Das HPLC-Chromatogramm nach chiraler Trennung (identische Einstellungen) aller stabilen Isomere von Motor **5** ist verkleinert abgebildet. In Abbildung 25 ist selbiges Chromatogramm in voller Größe zu sehen. Die Fraktionen I-IV sind mit den jeweiligen Retentionszeiten beschriftet und den entsprechenden Isomeren zugeordnet. *E*-Isomere (A) sind rot, *Z*-Isomere (C) schwarz dargestellt. (*R*)-konfigurierte Isomere sind mit gestrichelter, (*S*)-konfigurierte Isomere mit durchgezogener Linie gekennzeichnet.

Nach dem Heizen von HPLC-Fraktion IV und erneuter chiraler Trennung der Probe wurden ausschließlich Fraktionen I und IV erhalten. Die Fraktionen II und III waren selbst in Spuren nicht zu finden. Die minimal abweichenden Retentionszeiten im Vergleich zur vorherigen Trennung sind vermutlich auf Lösemittelrückstände des schwer flüchtigen Toluols zurückzuführen. Nichtsdestotrotz ist die Zuordnung der beiden erhaltenen Fraktionen zu den HPLC-Fraktionen I und IV eindeutig. Nachdem die HPLC-Fraktionen II und III mittels Röntgenkristallstrukturanalyse im Vorfeld eindeutig den (*S*)-konfigurierten Spezies von Motor **5** zugeordnet werden konnten und folglich I und IV die (*R*)-konfigurierten Isomere darstellen, bedeutet dies, dass bei erhöhter Temperatur zwar eine Isomerisierung der Doppelbindung, jedoch keine Racemisierung des Sulfoxids stattgefunden hat. Das Stereozentrum am Schwefel ist somit sehr stabil ($\Delta G^\ddagger > 31.94 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ unter der Annahme einer 5 %igen Ungenauigkeit und Berücksichtigung, dass es sich um eine Racemisierungsreaktion mit GGW 50:50 (*R*):(*S*) handeln würde) und kann als unveränderbare Stereoinformation in HTI-basierten Motorsystemen betrachtet werden. Für die eindeutige Zuordnung der *E*- und *Z*-konfigurierten (*R*)-Isomere zu den Fraktionen I und IV wurden UV/Vis-Spektren zu Hilfe genommen.

3.3.2 Photophysikalische Eigenschaften

Im Folgenden werden die stabilen Isomere des molekularen Motors **5** auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Darin mit eingeschlossen sind molare Absorptionskoeffizienten, Circular dichroismus (CD), Schaltverhalten und Zusammensetzung der photostationären Zustände (PSS) bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen sowie Quantenausbeute der Photoisomerisierung. Alle Messmethoden und Probenvorbereitungen sind in den zugehörigen Unterkapiteln von Kapitel 7.2 ausführlich erklärt.

3.3.2.1 Absorptionsverhalten – Molare Absorptionskoeffizienten und Circular dichroismus

Bei Untersuchung der vier HPLC-Fractionen I-IV des molekularen Motors **5** (siehe Abbildung 25) mittels UV/Vis-Spektroskopie, werden insgesamt nur zwei unterschiedliche Absorptionsspektren erhalten. Sie sind in Abbildung 38 als molare Absorptionskoeffizienten in CH_2Cl_2 dargestellt.

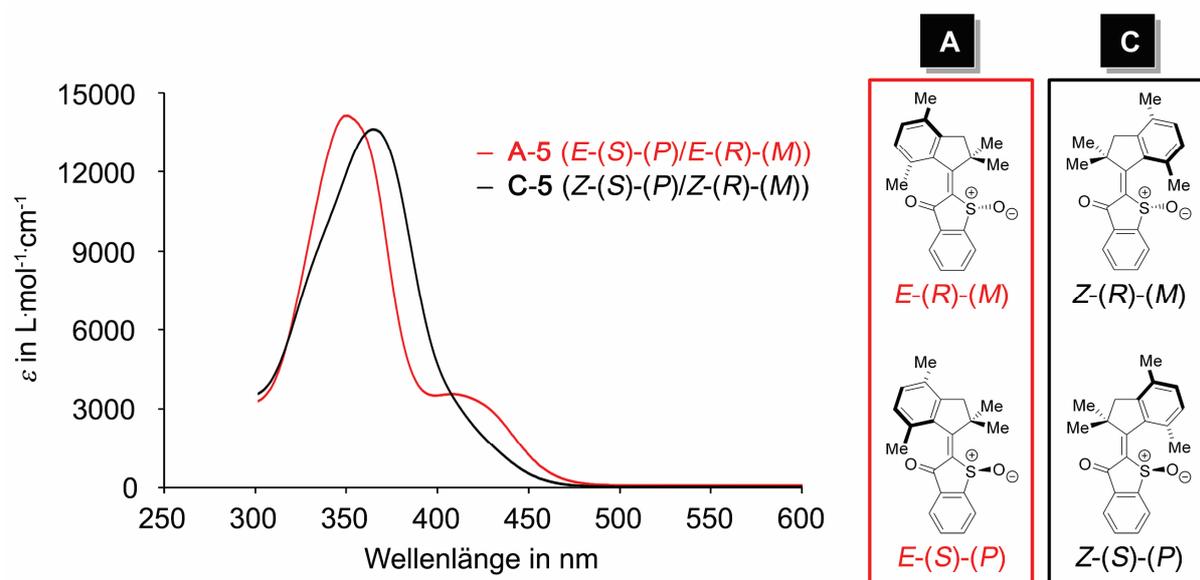


Abbildung 38 Molare Absorptionskoeffizienten (CH_2Cl_2 , 23 °C) der stabilen Z- und E-Isomere, **A** (rot) und **C** (schwarz), von Motor **5**.

Zueinander enantiomere Strukturen (E -(S)-(P) und E -(R)-(M) bzw. Z -(S)-(P) und Z -(R)-(M)) liefern aufgrund der achiralen Messmethode identische Absorptionsspektren. Nachdem HPLC-Fractionen II und III bereits als Z -(S)-(P)- und E -(S)-(P)-Isomere identifiziert wurden, können nun HPLC-Fraktion IV und I dem entsprechenden Z -(R)-(M)- und E -(R)-(M)-Isomer zugeordnet werden.

Die molaren Absorptionskoeffizienten aller Isomere liegen in etwa bei einem Höchstwert von $\epsilon_{\text{Max}} = 14000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die stabilen Z-Isomere (**A-5**) besitzen ein Absorptionsmaximum bei 365 nm, das dem S_0 - S_1 -Übergang zugeordnet werden kann. Die stabilen E-Isomere (**C-5**) weisen ein dazu hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum für den S_0 - S_1 -Übergang bei 350 nm auf. Zudem besitzt **C-5** ein zweites kleineres Absorptionsmaximum bei 410 nm, das für eine bathochrome

Verschiebung des langwelligen Ausläufers im Vergleich zu **A-5** sorgt. Die beiden Absorptionsspektren schneiden sich in drei isosbestischen Punkten (IP) bei 317 nm, 360 nm und 407 nm, an denen die Absorptionen der Isomere jeweils identisch sind.

Abbildung 39 zeigt die zugehörigen normalisierten CD-Spektren der vier Isomere. Diese wurden sofort nach der chiralen Trennung (siehe Abbildung 25), im HPLC-Laufmittel (*n*-Hept:2-PrOH 95:5) gelöst, aufgenommen.

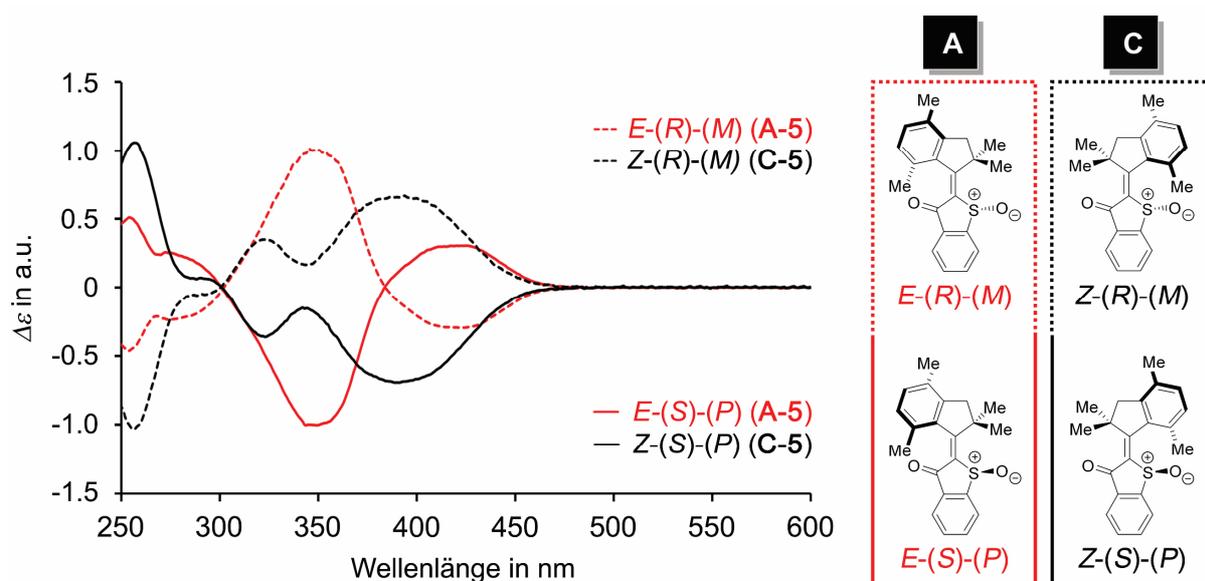


Abbildung 39 Normalisierte CD-Spektren (*n*-Hept:2-PrOH 95:5, 23 °C) aller stabilen Isomere von Motor **5**. *E*-Isomere (**A**) sind rot, *Z*-Isomere (**C**) schwarz gekennzeichnet. (*S*)-konfigurierte Isomere sind mit gestrichelter, (*R*)-konfigurierte Isomere sind mit durchgezogener Linie dargestellt.

Die CD-Spektren zeigen jeweils paarweise einen zueinander gespiegelten Verlauf, so wie es für Enantiomere zu erwarten ist. Dadurch wird neben der getroffenen Zuordnung der HPLC-Fractionen zu den jeweiligen Strukturen nochmals der enantiomere Charakter der Isomere bestätigt.

Zum Vergleich wurden darüber hinaus UV/Vis- und CD-Spektren von Motor **5** theoretisch berechnet. Als Basis für die Berechnungen dienten die zuvor auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel optimierten (*S*)-Isomere **A**, **B**, **C** und **D** von **5** (siehe Kapitel 3.3.1.1). Sämtliche Spektren wurden auf B3LYP/6-311++G(d,p) Theorielevel in CH₂Cl₂ berechnet.^[IV] Sie sind in Abbildung 40 zusammen mit den (*S*)-konfigurierten Strukturen gezeigt.

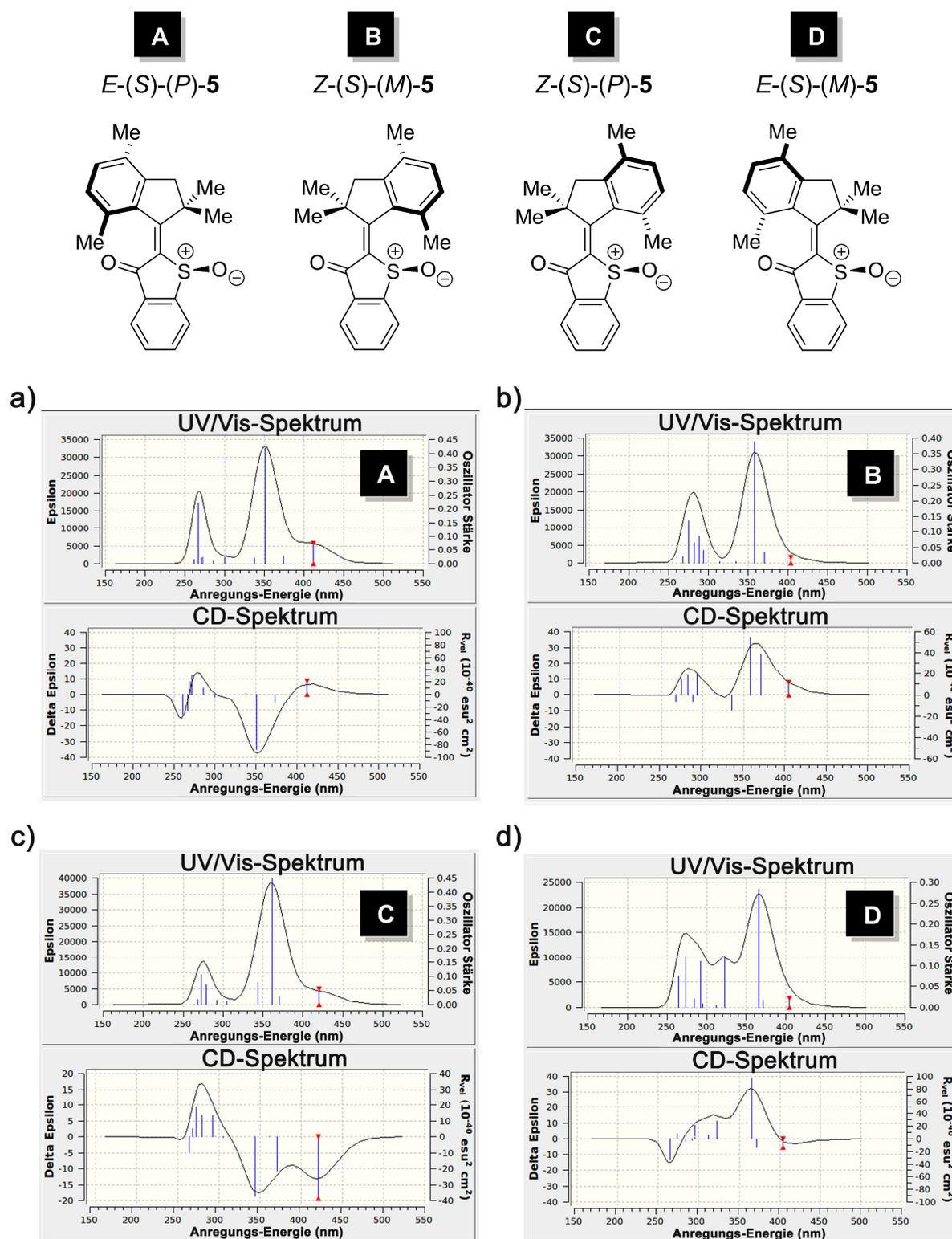


Abbildung 40 Theoretische molare Absorptionskoeffizienten und CD-Spektren der (*S*)-konfigurierten Isomere a) **A** (*E*-(*S*)-(P)) b) **B** (*Z*-(*S*)-(M)) c) **C** (*Z*-(*S*)-(P)) und d) **D** (*E*-(*S*)-(M)) von Motor **5**. Alle Spektren wurden in CH₂Cl₂ auf B3LYP/6-311++G(d,p) Theorielevel berechnet. Die zugrunde liegenden Geometrien wurden zuvor auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel optimiert (siehe Kapitel 3.3.1.1).^[IV]

Insgesamt stimmen die berechneten Spektren sehr gut mit den experimentellen Daten überein (vergleiche Abbildung 40 **a**) und **c**) mit Abbildung 38 und Abbildung 39). Die Form der UV/Vis-Spektren sowie die Anzahl und Lage der Maxima von **A** ($\lambda_{\text{Max}} = 350 \text{ nm}$, 410 nm) und **C** ($\lambda_{\text{Max}} = 365 \text{ nm}$) konnten von den Rechnungen sehr gut wiedergegeben werden. Auch der Verlauf der CD-Spektren, insbesondere das Vorzeichen der Absorption, konnte für beide (*S*)-Isomere präzise berechnet werden. Die berechneten Spektren der metastabilen Isomere **B** und **D** von **5** sind der Vollständigkeit halber gezeigt. Ihre deutlich abweichenden Verläufe gleichen keinem der experimentellen Spektren gut. Die DFT-Rechnungen bestätigen damit nochmals, dass es sich bei den stabilen Isomeren von Motor **5** um die **A** und **C** Isomere handelt und alle getroffenen Zuordnungen, besonders hinsichtlich der Konfiguration des Sulfoxids und der vorliegenden Helix, korrekt sind (siehe auch Abbildung 24).

3.3.2.2 Schaltverhalten – PSS und Quantenausbeute

Werden Hemithioindigos mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums bestrahlt, ist eine Photoisomerisierung der Doppelbindung beobachtbar. Ein ähnliches Verhalten kann auch beim HTI-basierten molekularen Motor **5** festgestellt werden. Bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ werden die stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** und **C** jeweils photoinduziert ineinander überführt. Die metastabilen *Z*- und *E*-Formen **B** und **D** sind bei dieser Temperatur zu kurzlebig und nicht beobachtbar. Das Isomerisierungsverhalten scheint daher bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ dem eines einfachen Photoschalters zu gleichen. Je nach Wellenlänge des Lichtes ist die Absorption der Isomere unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei andauernder Bestrahlung wird ein wellenlängenabhängiges, photochemisches Gleichgewicht mit einer charakteristischen Isomerenzusammensetzung erzeugt. Dieses Gleichgewicht wird als photostationärer Zustand (PSS) bezeichnet und das resultierende Verhältnis der Isomere kann mittels UV/Vis- oder $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden (siehe Kapitel 7.2.10.1 und 7.2.10.2).

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Isomerenzusammensetzung verschiedener PSS von Motor **5** in CD_2Cl_2 bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zugehörigen Messungen wurden wie in Kapitel 7.2.10.2 beschrieben durchgeführt. Zur Bestrahlung wurde Licht der Wellenlänge 365–490 nm verwendet.

Tabelle 2 Isomerenzusammensetzung der PSS von Motor **5** nach Bestrahlen mit verschiedenen Wellenlängen (365–490 nm). Die Isomerenverteilungen wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (CD₂Cl₂, 3.3 mM, 23 °C) bestimmt. Die PSS waren nach einer Bestrahlungsdauer von 30 min (bzw. *1 h) erreicht.

	Zusammensetzung des PSS		
	Wellenlänge in nm	A-5 in % (E-Isomer)	C-5 in % (Z-Isomer)
1	365	61	39
2	385	67	33
3	405	57	43
4	420	46	54
5	435	41	59
6	470	39	61
7	490*	39*	61*

Mit einer Wellenlänge von 385 nm konnte ein Maximum von 67 % **A-5** generiert werden. Bei Bestrahlung mit 470 nm konnte die Probe auf maximal 61 % **C-5** angereichert werden. Bei allen untersuchten Wellenlängen werden im PSS somit Isomerenzusammensetzungen von 67:33–39:61 **A:C** erhalten. Für einen Photoschalter wäre dieses wenig spezifische Schaltverhalten nicht wünschenswert, denn Ziel ist es selektiv Zustände ansteuern zu können. Hinsichtlich der Motorfunktion (siehe Kapitel 3.3.3) ist die fehlende Selektivität allerdings vorteilhaft. Mit nur einer einzigen Wellenlänge können beide Photoisomerisierungen (**A**→**C** und **C**→**A**) angeregt werden, sodass die 360°-Rotation bei durchgehender Bestrahlung mit nur einer einzigen Lichtquelle erfolgen kann. Zudem ist die Wahl der Wellenlänge im getesteten Bereich kaum eingeschränkt, da stets beide Isomere deutlich absorbieren. Für eine möglichst effiziente Motordrehung sollten allerdings Wellenlängen verwendet werden, bei denen beide Zustände gleich gut isomerisieren können. Praktisch sind das Wellenlängen, die im PSS ein Verhältnis von etwa 1:1 erzeugen, in diesem Fall also 405–420 nm.

Abbildung 41 zeigt beispielhaft die ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂, 3.3 mM, 23 °C) mit den größten photochemisch generierten Isomerenunterschieden. Es handelt sich um die PSS nach Bestrahlung von Motor **5** mit den Wellenlängen 385 nm und 470 nm.

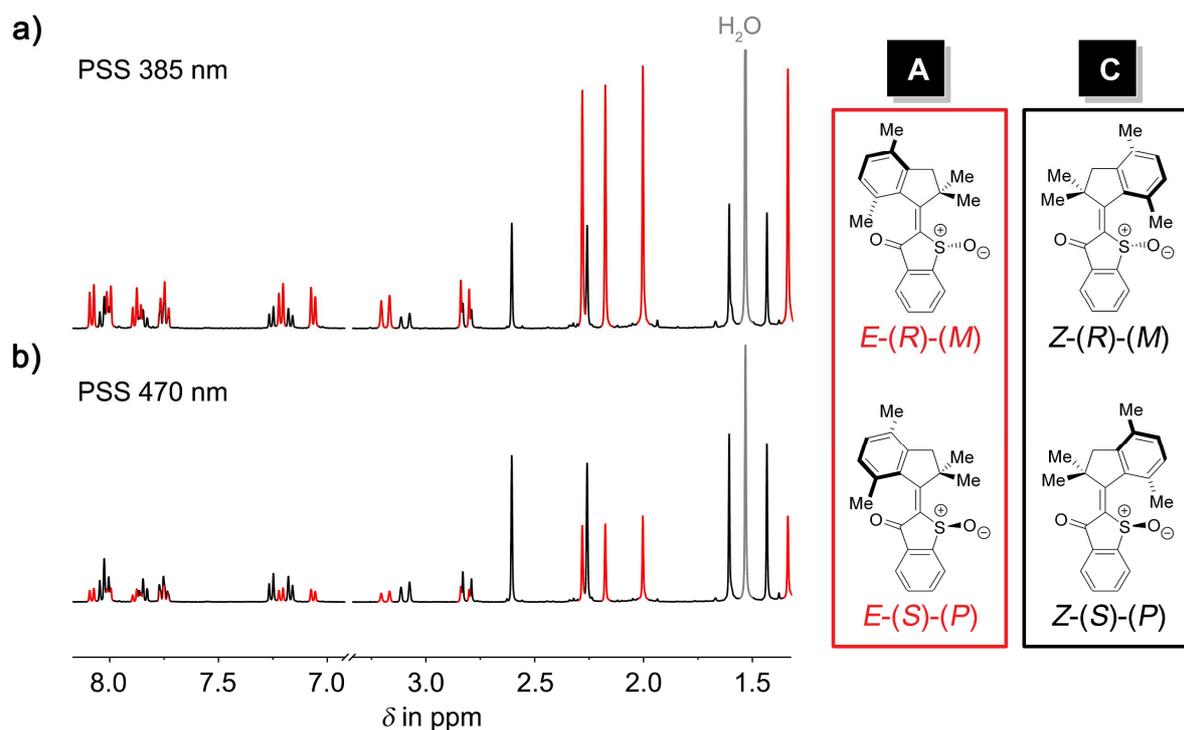


Abbildung 41 Relevante Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 3.3 mM, 23 °C) von Motor **5** im PSS. **a)** Nach Bestrahlung mit 385 nm. **b)** Nach Bestrahlung mit 470 nm. Die Signale von **A-5** (rot) und **C-5** (schwarz) sind jeweils farbig gekennzeichnet.

Des Weiteren wurden, wie in Kapitel 7.2.10.6 beschrieben, die Quantenausbeuten von Motor **5** für beide Isomerisierungsrichtungen bestimmt. Dafür wurde Licht der Wellenlänge 400 nm und 450 nm für die **C** nach **A** Isomerisierung und *vice versa* verwendet. Für die Effizienzen der Prozesse wurden Quantenausbeuten von $\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{A}} = 17\%$ und $\Phi_{\text{A} \rightarrow \text{C}} = 10\%$ ermittelt.

3.3.3 Motoranalyse

Nachdem die stabilen Isomere von **5** ausgiebig charakterisiert wurden, galt es nun die Motorfunktion zu untersuchen. Erwartet wurde ein analoger Mechanismus wie für die 360° Rotation des ersten HTI-basierten molekularen Motors (**1**) postuliert (siehe auch Kapitel 2.3.2).^[99] Abbildung 42 zeigt den Rotationszyklus HTI-basierter molekularer Motoren am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Isomere des Motors **5**.

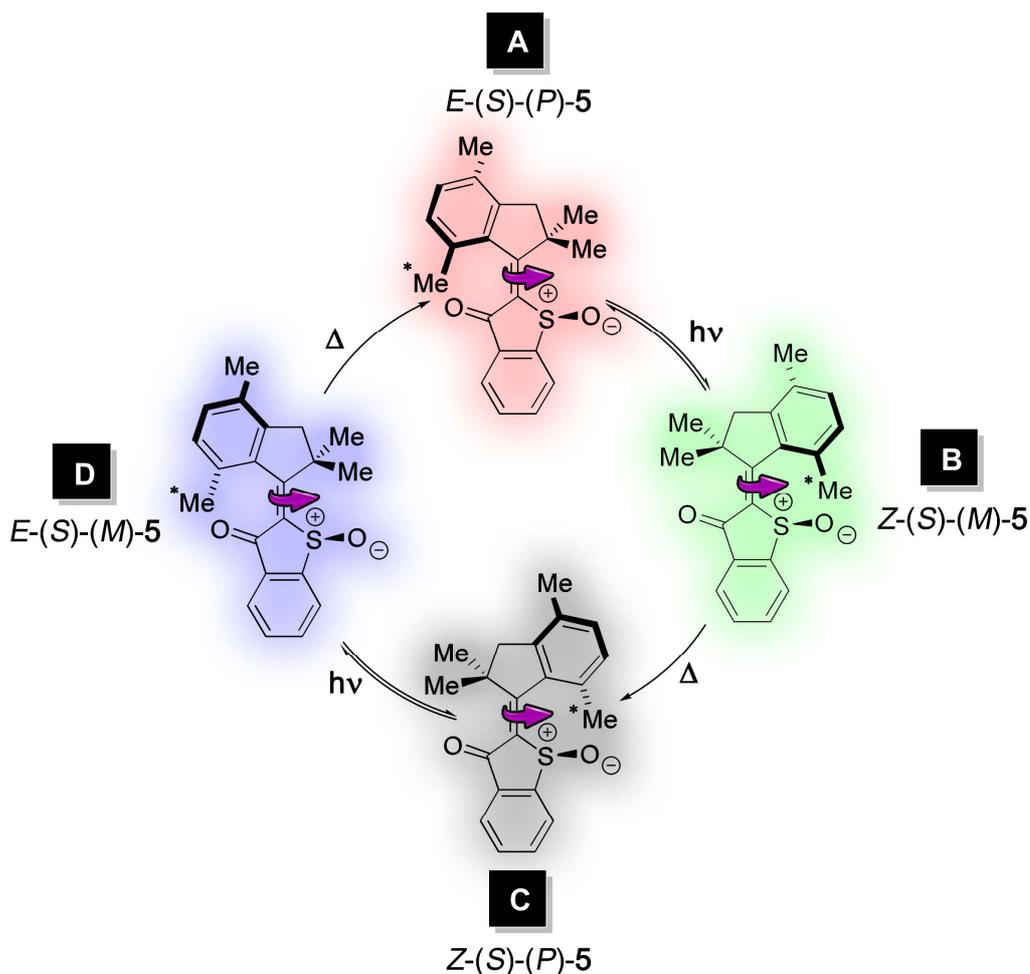


Abbildung 42 Rotationszyklus des sterisch anspruchsvollen HTI-basierten molekularen Motors **5** am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Isomere. Photochemische und thermische Schritte wechseln sich bei der Umwandlung von $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ jeweils ab. Die zum Thioindigo-Teil orientierte Methylgruppe in 7-Position wurde zum Zweck späterer Verweise mit * markiert.

Ein Rotationszyklus besteht demnach aus insgesamt vier unterschiedlichen isomeren Formen, die in einer definierten Reihenfolge $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ ineinander überführt werden. Ausgehend vom stabilen *E*-konfigurierten Isomer **A** findet im ersten Schritt eine photoinduzierte Doppelbindungsisomerisierung statt. Die Drehung des Indanon-Teils (Rotor) um die zentrale Doppelbindung erfolgt dabei entlang der Laufrichtung der präorganisierten Helix (ausgehend von der Carbonylgruppe des Thioindigo-Teils betrachtet), da in dieser Richtung die sterische Hinderung für die Rotation am geringsten ist. Die Konfiguration der Doppelbindung wird invertiert, ohne dass der zum Thioindigo-Teil (Stator) orientierte

Methylrest in 7-Position (siehe * Markierung in Abbildung 42) die Carbonylgruppe des Stators passieren muss. Es entsteht das metastabile *Z*-konfigurierte Isomer **B**. **B** ist jedoch thermisch nicht stabil, denn nun ist eben diese Methylgruppe (siehe * Markierung Abbildung 42) des Indanon-Teils räumlich nahe zum Sauerstoffatom des Sulfoxids, welches in die gleiche Molekülhälfte ragt, positioniert und die beiden Methylgruppen in 2-Position am Fünfring stehen mit dem Carbonyl des Thioindigo-Teils eng zusammen. Die sterische Abstoßung der Reste führt zu einer thermisch induzierten Helixinversion, um diesem ungünstigen Zustand auszuweichen. Die vorliegende (*M*)-Helix wird in eine (*P*)-Helix invertiert und aus **B** entsteht das deutlich stabilere **C** Isomer. Die Konfiguration der Doppelbindung bleibt dabei unverändert. Die erste Hälfte des Rotationszyklus ist damit vollendet. Zweitere erfolgt nach demselben Prinzip. Photochemische Anregung des *Z*-konfigurierten stabilen **C** Isomers führt zu einer weiteren Doppelbindungsisomerisierung. Auch hier erfolgt die Drehung des Rotors aus sterischen Gründen erneut entlang der Laufrichtung der präorganisierten Helix (ausgehend von der Carbonylgruppe des Thioindigo-Teils betrachtet). Es wird das metastabile *E*-konfigurierte Isomer **D** gebildet. Die (*M*)-Helix dieses Zustands sorgt erneut für große sterische Abstoßungen zwischen den Resten des Stators und Rotors. Relaxation wird durch eine weitere thermisch bedingte Helixinversion erreicht. Diese wandelt Isomer **D** unter Erhalt der Doppelbindungskonfiguration in Isomer **A** um. So wird die 360°-Rotation vollendet und das Startisomer regeneriert.

Essenziell für die unidirektionale Bewegung ist das Brechen der sogenannten *mikroskopischen Reversibilität*. Dies geschieht im Falle der HTI-basierten Motoren durch die thermisch induzierten Helixinversionen. Bei den photochemischen Isomerisierungen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, die in beide Richtungen ablaufen können. **A** bzw. **C** werden daher nicht nur in **B** bzw. **D** überführt, sondern auch umgekehrt **B** bzw. **D** in **A** bzw. **C**. Die resultierenden Bewegungen wären aus diesem Grund nicht gerichtet. Allerdings verhindern die thermischen Helixinversionen, ähnlich einem Ratschenmechanismus, die Rückreaktionen, denn die metastabilen Isomere **B** und **D** werden sofort nach ihrer Entstehung weiter umgewandelt und aus dem Photogleichgewicht entfernt. Eine unidirektionale Bewegung ist möglich.

Wie bereits deutlich wurde, spielt die Ausprägung der Helix sowohl in den Photoreaktionen als auch in den thermischen Schritten eine zentrale Rolle für die Richtung der Drehbewegung. Die Helix wiederum resultiert aus dem chiralen Charakter des Sulfoxids, welches für eine Desymmetrisierung der beiden Raumhälften des Moleküls verantwortlich ist. Das Stereozentrum diktiert somit über sterische Abstoßungen die bevorzugte Helix-Konfiguration und infolgedessen letztendlich die Drehrichtung der gesamten Rotation. (*S*)-konfigurierte Isomere favorisieren (*P*)-Helices und die Drehung erfolgt daher gegen den Uhrzeigersinn, während (*R*)-konfigurierte Isomere präferiert (*M*)-Helices ausbilden und die Drehrichtung im Uhrzeigersinn liegt.

Grundlage dieses komplexen Zusammenspiels ist eine hohe thermische Stabilität der Doppelbindung. Eine Isomerisierung darf für einen funktionierenden Rotationszyklus ausschließlich photoinduziert und

nicht unkontrolliert thermisch erfolgen. Im Falle von Motor **5** konnte bereits in Kapitel 3.3.1.4 gezeigt werden, dass diese wichtige Voraussetzung erfüllt ist. Im Folgenden sollen nun die übrigen Aspekte einer unidirektionalen Drehung untersucht und damit die Motorfunktion bewiesen werden. Ziel ist dafür eine direkte spektroskopische Beobachtung aller vier Zustände des Rotationszyklus. Es soll geklärt werden, ob die angenommene Reihenfolge, in der die Zustände ineinander überführt werden, korrekt ist und ob die Reaktionen tatsächlich thermisch oder photoinduziert ablaufen. Dabei sollen die zugehörigen Energien quantifiziert werden, sodass ein Energieprofil von **5** erstellt werden kann. Die (*S*)-konfigurierten Isomere von **5** sollen dazu weiterhin repräsentativ für **A**, **B**, **C** und **D** abgebildet werden und die Prozesse des Rotationszyklus für eine Drehung gegen den Uhrzeigersinn veranschaulichen.

3.3.3.1 Tieftemperatur-Untersuchungen

Um die metastabilen Zustände von Motor **5** beobachten zu können und die Motorfunktion zu bestätigen, waren Messungen bei tiefen Temperaturen erforderlich. Diese wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Bei der Wahl des deuterierten Lösemittels war auf eine ausreichende Löslichkeit von **5** zu achten sowie auf einen niedrigen Gefrierpunkt, der die Grenzen der Messtemperatur vorgibt. Im Zuge dessen wurde ein neues Lösemittelgemisch entwickelt, welches selbst Messungen bei -105 °C erlaubt. Kombiniert wurde dafür CD_2Cl_2 mit CS_2 in einem Verhältnis von 4:1. Während CS_2 den Gefrierpunkt deutlich absenkt, garantiert CD_2Cl_2 eine gute Löslichkeit des Motors und einen ausreichend hohen Anteil an Deuterium für den Lock der NMR-Messung. Zunächst wurde untersucht, wie sich der Zusatz von CS_2 auf die ^1H -NMR-Spektren auswirkt. Dafür wurden bei 27 °C Messungen der stabilen Isomere **A** und **C** in CD_2Cl_2 sowie $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 4:1 durchgeführt und miteinander verglichen.

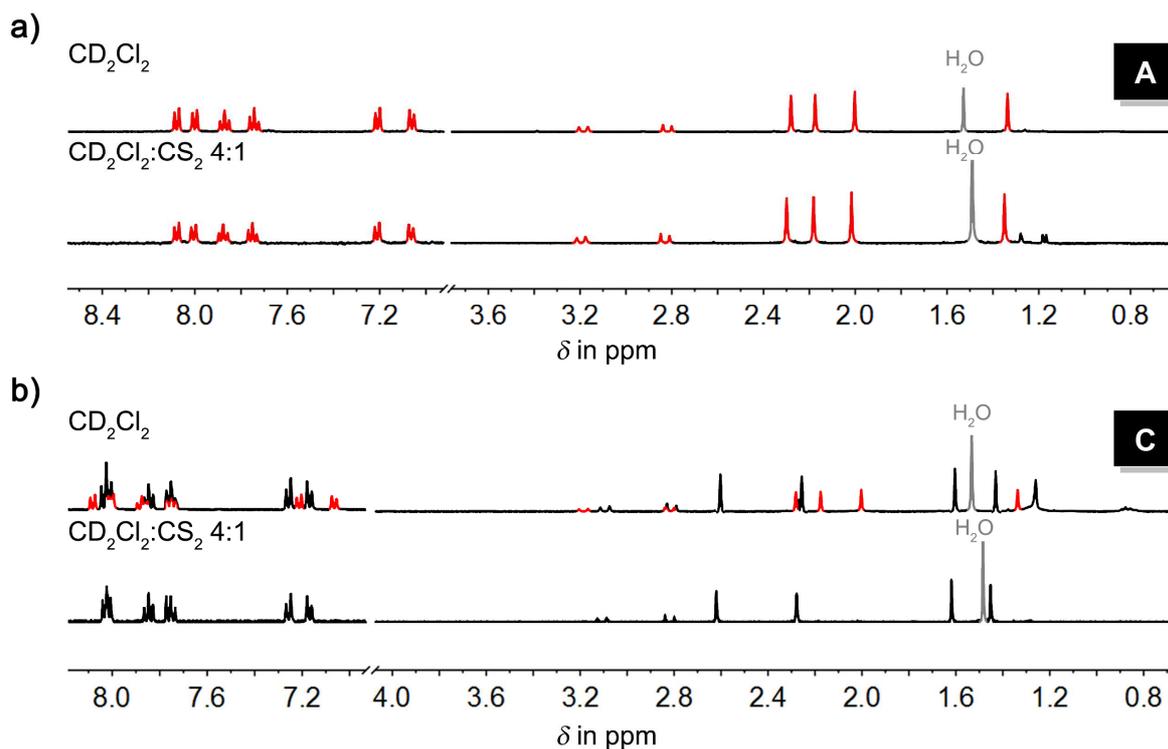


Abbildung 43 Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, 27 °C) von Motor 5 in unterschiedlichen Lösemitteln. Die Signale des A Isomers sind jeweils rot, die Signale des C Isomers schwarz eingefärbt. **a)** E-konfiguriertes A Isomer in CD₂Cl₂ bzw. CD₂Cl₂:CS₂ 4:1. **b)** Mischung aus A und C Isomer in CD₂Cl₂ bzw. reines E-konfiguriertes C Isomer in CD₂Cl₂:CS₂ 4:1.

Wie aus Abbildung 43 ersichtlich wird, werden die Spektren von Isomer A und C durch den CS₂ Zusatz nicht merklich beeinflusst. Sowohl die Verschiebungen als auch die Breite der Signale ist in beiden Lösemitteln gleich. Die einzig auffällige Veränderung liegt in der Lage des Wassersignals der NMR-Proben. Die jeweils leichte Hochfeldverschiebung im Beisein von CS₂ kann durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Schwefelatomen des CS₂ erklärt werden.

Des Weiteren wurde der Temperatureinfluss auf die ¹H-NMR-Spektren untersucht. Dazu wurden bei 21 °C bzw. 27 °C und –105 °C bzw. –80 °C Messungen der stabilen Isomere A und C in CD₂Cl₂:CS₂ 4:1 durchgeführt und die ¹H-NMR-Spektren miteinander verglichen.

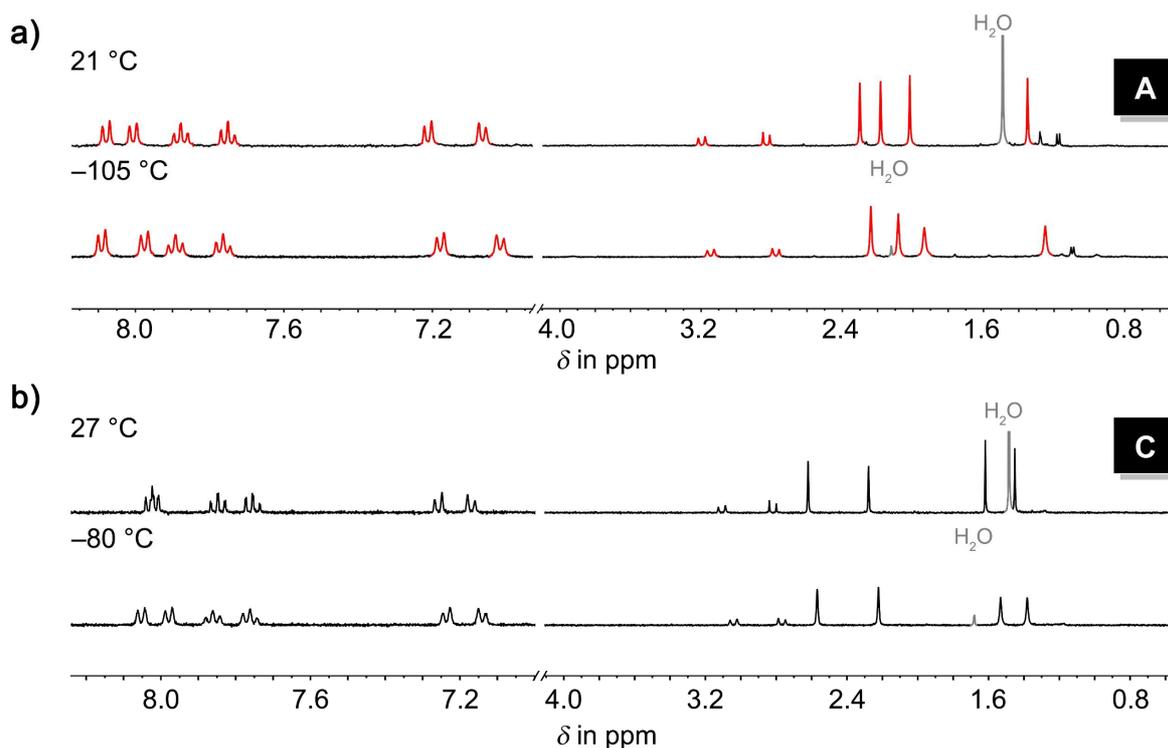


Abbildung 44 Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂:CS₂ 4:1, 400 MHz) von Motor **5** aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Signale des **A** Isomers sind rot, die Signale des **C** Isomers schwarz dargestellt. **a)** *E*-konfiguriertes **A** Isomer bei 21 °C und -105 °C. **b)** *Z*-konfiguriertes **C** Isomer bei 27 °C und -80 °C.

Wie Abbildung 44 zeigt, sind weder bei **A-5** noch bei **C-5** signifikante Temperatureffekte erkennbar. Bei tiefen Temperaturen sind lediglich minimale Verschiebungen sowie leichte Verbreiterungen der Signale feststellbar. Das Signal des Wasserrests zeigt im Vergleich dazu deutlich stärkere Veränderungen. Bei tiefen Temperaturen ist dies wesentlich kleiner und tieffeldverschobener (siehe graue Signale in Abbildung 44 **a)** 2.1 ppm, -105 °C **b)** 1.7 ppm, -80 °C) sichtbar. Die geringere Intensität des Wassersignals kann durch das teilweise Gefrieren und damit verbundene Kolloidbildung erklärt werden. Die signifikante Änderung der chemischen Verschiebung ist auf eine höhere Entschirmung des Wassersignals durch ausgeprägtere Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Diese liegen in der verminderten molekularen Bewegung bei tiefen Temperaturen begründet.

Um die Motorfunktion zu analysieren, wurde zunächst mit der Tieftemperatur-Bestrahlung des stabilen *Z*-konfigurierten Isomers **C** begonnen. Die reine **C-5** NMR-Probe (CD₂Cl₂:CS₂ 4:1) wurde dazu im NMR-Gerät selbst bei -80 °C mit Licht der Wellenlänge 470 nm bestrahlt. Nach einer definierten Zeitspanne wurde die Bestrahlung gestoppt, die Probe für 2 min auf 23 °C erwärmt und erneut bei -80 °C vermessen. Abbildung 45 zeigt die ¹H-NMR-Spektren während der andauernden Belichtung (Spektren **1-8**) sowie die Probe nach Erwärmen (Spektrum **9**). Für weitere Details zum Messablauf siehe Kapitel 7.2.10.3.

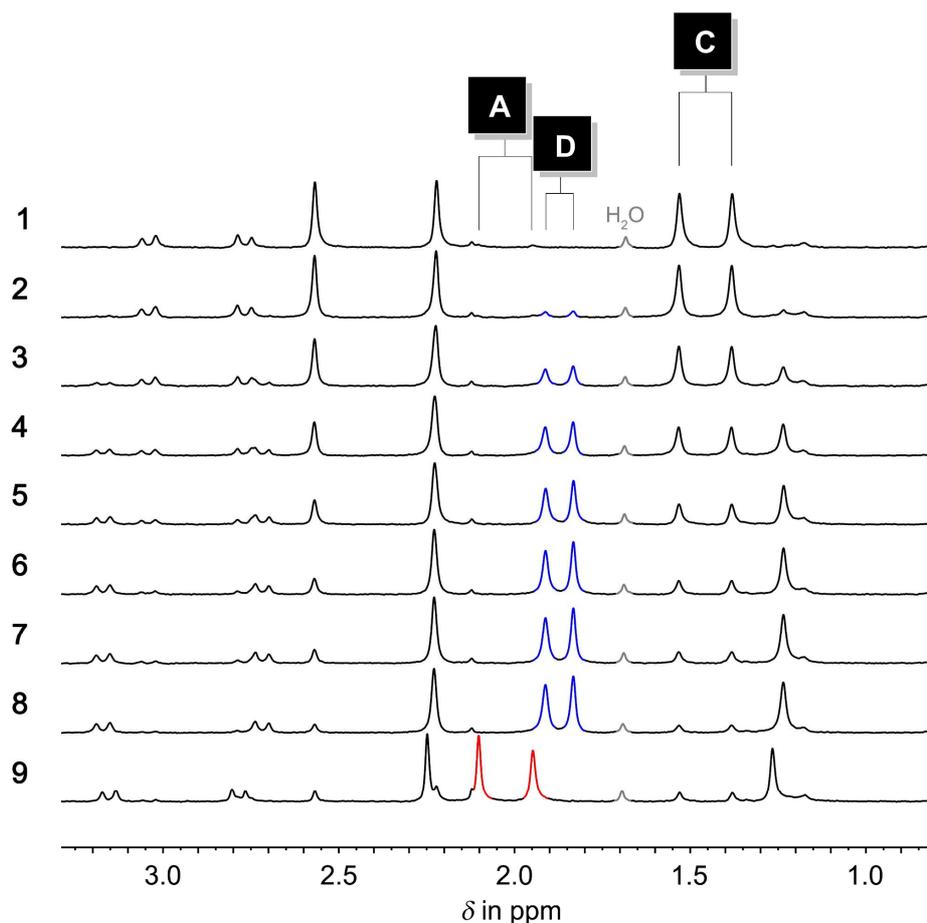


Abbildung 45 Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 4:1, 400 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 1.03 mM) von Motor **5** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Die Spektren **1–8** wurden in 20 s Intervallen während Bestrahlung von **C-5** mit Licht der Wellenlänge 470 nm aufgenommen. Spektrum **9** zeigt die bestrahlte Probe nach Erwärmen auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 min und erneutes Abkühlen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Ausgewählte Signale des **A** Isomers (rot), **C** Isomers (schwarz) und **D** Isomers (blau) sind entsprechend gekennzeichnet. Für Details zum Messablauf siehe Kapitel 7.2.10.3.

Bestrahlung von **C-5** führt ausschließlich zur Bildung eines einzigen neuen Signalsatzes. Dieser kann bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ durch andauernde Belichtung auf $> 90\%$ akkumuliert werden. Erwärmen der bestrahlten Probe auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer vollständigen Umwandlung des neuen Signalsatzes in bekannte Signale des stabilen **A** Isomers. Bei der neuen photochemisch generierten Spezies aus Isomer **C** muss es sich demnach um das metastabile **D** Isomer von Motor **5** handeln. Durch Bestrahlung wird die Doppelbindung von *Z*- in *E*-Konfiguration umgewandelt. Die präorganisierte Helix, die aus der chiralen Information des Sulfoxids resultiert, gibt dabei die Drehrichtung während der Doppelbindungsisomerisierung vor. Thermische Relaxation führt im Anschluss zu einer Helixinversion und wandelt **D-5** in das ebenfalls *E*-konfigurierte, aber deutlich stabilere **A** Isomer um. Die bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtete Isomerisierung von **C** zu **A** unter Bestrahlung ist demnach eigentlich eine photochemische Isomerisierung von **C** zu **D** gefolgt von einer schnellen thermischen Umwandlung von **D** zu **A**.

Für eine genauere Untersuchung der thermisch bedingten Isomerisierung und zur Quantifizierung der zugehörigen Barriere für die Helixinversion wurde eine Kinetikmessung im NMR-Gerät durchgeführt. Das **D** Isomer wurde dafür zuerst mittels Bestrahlung von **C** bei tiefer Temperatur so stark wie möglich angereichert. Im Anschluss wurde die Probe im Dunkeln bei konstanter Temperatur von -80 °C beobachtet, indem in definierten Zeitabständen ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen wurde. Die graduelle Umwandlung wurde anhand charakteristischer Signale verfolgt und für eine Reaktion 1. Ordnung ausgewertet. Allgemeine Details zum Messablauf und zur Auswertung sind in Kapitel 7.2.10.3 und 7.2.10.5 zu finden.

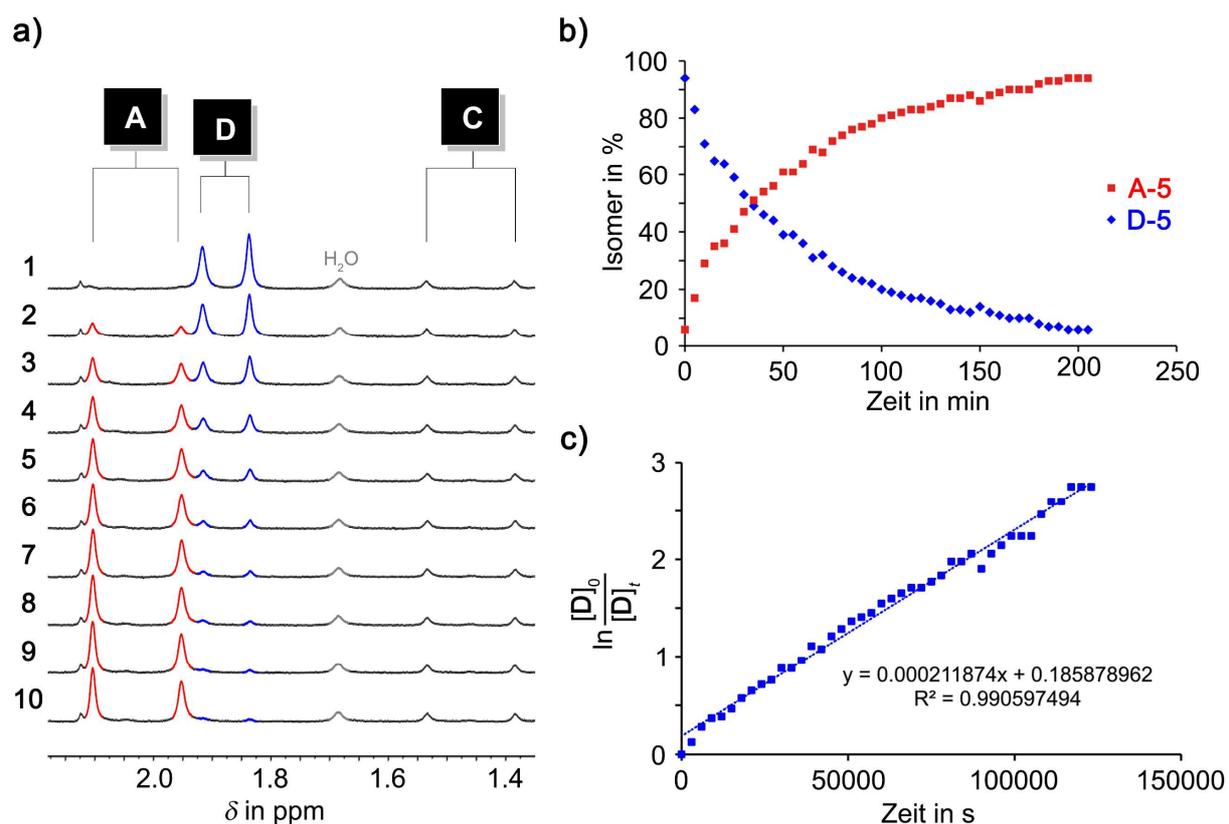


Abbildung 46 Thermische Stabilität von **D-5** bei -80 °C . **a)** Aliphatischer Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren (CD₂Cl₂:CS₂ 4:1, 400 MHz, -80 °C , 0,45 mm) von Motor **5** während der thermischen Isomerisierung von photochemisch generiertem **D** zu **A**. Die Spektren wurden im Dunkeln in 5 min Intervallen über 3,5 h hinweg aufgenommen. Die Umwandlung ist anhand ausgewählter Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten gezeigt. Charakteristische Signale von **A** (rot), **C** (schwarz) und **D** (blau) wurden entsprechend gekennzeichnet. **b)** Isomerenverhältnis von **A**:**D** über die Zeit. Das **A** Isomer ist rot, das **D** Isomer blau dargestellt. Nach 3,5 h bei -80 °C wurde eine Umwandlung $> 95\%$ erreicht. **c)** Linearisiertes Kinetik-Diagramm 1. Ordnung der Isomerisierung von **D**. Die Steigung m kann aus der Ausgleichsgeraden entnommen werden. Sie entspricht der Geschwindigkeitskonstanten und beträgt $k_{\text{D} \rightarrow \text{A}} = 0.00021\text{ s}^{-1}$. Aus dieser ergibt sich eine zugehörige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 14.38\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die thermische Helixinversion. Details zur Messung und Auswertung sind Kapitel 7.2.10.3 und 7.2.10.5 zu finden.

Wie aus Abbildung 46 a) ersichtlich wird, führt die thermische Isomerisierung von **D-5** ausschließlich zur Population von **A-5**. Der Anteil an **C** Isomer in den Spektren stammt aus der unvollständigen Photoreaktion zur Herstellung von **D**. Die Konzentration an **C** bleibt über den gesamten Verlauf der Messung im Dunkeln konstant. Nach 3.5 h bei -80 °C wurde $> 95\%$ an Isomer **D** in **A** überführt (siehe Abbildung 46 b)). Wird mit einer Ungenauigkeit der NMR-Messungen von 5% gerechnet, muss damit nach *Gibbs-Helmholtz* (siehe Gleichung 37 Kapitel 7.2.10.5) der freie Enthalpieunterschied der beiden Zustände $\Delta G > 1.13\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen. Bei der Auswertung der Reaktion 1. Ordnung kann eine Rückreaktion somit vernachlässigt werden. Linearisiertes Auftragen der Abnahme von **D** gegen die Zeit liefert daher eine Gerade, deren Steigung m direkt der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion entspricht (siehe Abbildung 46 c)). Sie beträgt bei der Helixinversion von **D** zu **A** $k_{D\rightarrow A} = 0.00021\text{ s}^{-1}$ und ergibt eine zugehörige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 14.38\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Damit konnten die ersten 180° der unidirektionalen Drehung direkt beobachtet und eingehend analysiert werden.

Zur Untersuchung der nächsten 180° der Drehung wurde das reine *E*-konfigurierte **A** Isomer von Motor **5** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 4:1 gelöst und bei der gerätebedingt niedrigst-möglichen Temperatur von -105 °C im NMR-Gerät mit Licht der Wellenlänge 470 nm bestrahlt. Abbildung 47 zeigt die ^1H -NMR-Spektren im Verlauf der andauernden Belichtung. Für Details zum allgemeinen Messablauf siehe Kapitel 7.2.10.3.

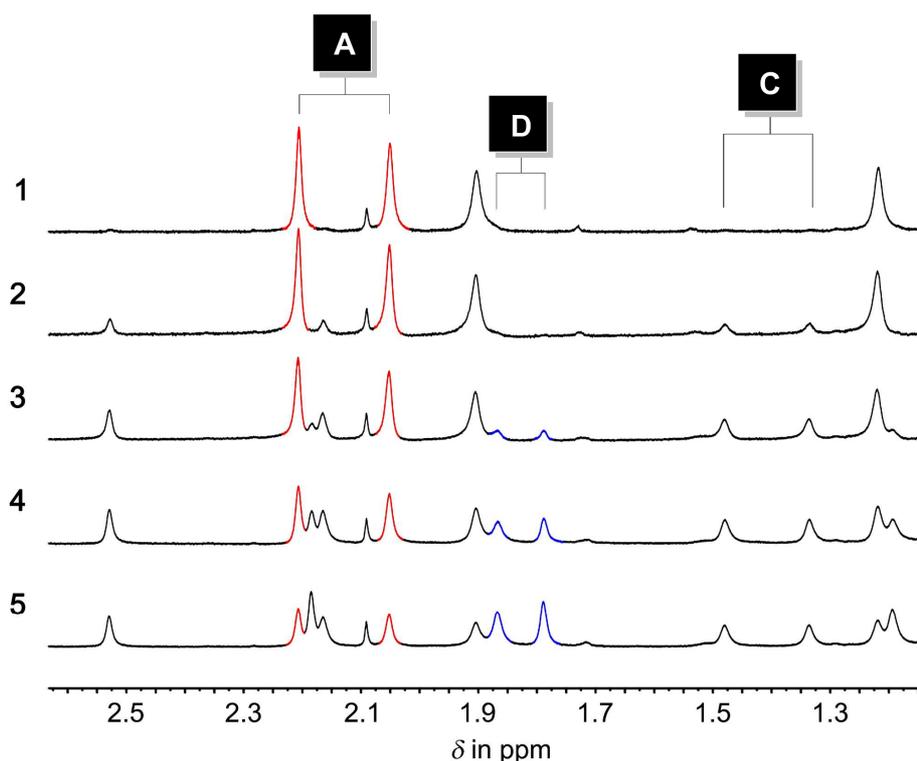


Abbildung 47 Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 4:1, 400 MHz, -105 °C 1.25 mM) während Bestrahlung von **A-5** bei -105 °C mit Licht der Wellenlänge 470 nm . Über eine Bestrahlungsdauer von 3 min wurden in 2.8 s Abständen Spektren aufgenommen. Spektrum **1** zeigt das reine **A** Isomer vor Bestrahlung. Spektrum **2**, **3**, **4** und **5** die Probe nach 28 s, 70 s, 112 s und 176 s andauernder Belichtung. Ausgewählte Signale des **A** Isomers (rot), **C** Isomers (schwarz) und **D** Isomers (blau) sind entsprechend gekennzeichnet.

Die Bestrahlung von stabilem *E*-konfiguriertem **A-5** führt bei -105 °C direkt zur Bildung des stabilen *Z*-konfigurierten **C-5**. Ein neuer unbekannter Signalsatz, der dem **B** Isomer zugeordnet werden könnte, ist nicht sichtbar. Anschließend absorbiert das generierte **C** Isomer ebenfalls das einfallende Licht und bildet, wie zuvor gezeigt (siehe Abbildung 45), das metastabile **D** Isomer als Photoprodukt. Andauernde Belichtung der Probe würde bei dieser Temperatur zur Akkumulation von **D** führen, nachdem dieses Isomer bei -105 °C thermisch nur langsam isomerisiert. Die Bestrahlung von Isomer **A** verlief daher für Motor **5** identisch wie für den ersten HTI-basierten Motor (**1**) der Gruppe *Dube*.^[99] Das Erhöhen des sterischen Anspruchs am Indanon-Teil durch Ersetzen der Methoxy- (bei **1**) durch Methylgruppen (bei **5**) sowie das Absenken der Messtemperatur während Bestrahlung von **A** (-90 °C bei **1** \rightarrow -105 °C bei **5**) genügte nicht, um Isomer **B** spektroskopisch nachweisen zu können. Mathematisch veranschaulicht bedeutet dies eine freie Aktivierungsenthalpie $< 10.50\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die vorhergesagte **B** \rightarrow **C** Helixinversion, wenn von einer Halbwertszeit $< 9\text{ s}$ bei -105 °C ausgegangen wird. Zudem muss der Gibbs-Energieunterschied zwischen **B** und **C** $> 1.13\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sein, denn bei Vermessen des reinen **C** Isomers bei -80 °C (siehe Abbildung 45) konnten keine Signale des **B** Isomers beobachtet werden. Für die Bestimmung der Grenzwerte wurde eine bis zu 5 %ige Ungenauigkeit der NMR-Messungen berücksichtigt, was einem nicht detektierten Verhältnis von 95:5 **C**:**B** entsprechen würde. Weitere Details zu den Berechnungen sind in Kapitel 7.2.10.5 zu finden.

Obwohl die Lebensdauer von **B** zu kurz für eine direkte Detektion der Spezies ist, weist jedoch die Reihenfolge, in welcher die Isomere ineinander überführt werden (**A** \rightarrow **C** \rightarrow **D** \rightarrow **A**), indirekt auf die Existenz eines **B** Isomers hin und damit, dass es sich bei **5** um einen molekularen Motor handelt. Wird Isomer **A** bestrahlt, scheint **C** das direkte Produkt der Isomerisierung zu sein. Photoinduzierte Anregung von **C** führt aber ausschließlich zur Bildung des metastabilen **D** Isomers, welches in einem weiteren Schritt durch thermische Helixinversion Isomer **A** bildet. Ein Photogleichgewicht zwischen **C** und **A** ist dabei nicht beobachtbar (siehe Abbildung 45). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Isomer **C** vermutlich kein direktes Photoprodukt von **A** ist, sondern durch schnelle thermische Umwandlung eines kurzlebigen, nicht sichtbaren Zustandes (**B**) entsteht. Unter Anregung mit Licht werden die Isomere von **5** damit in definierter Reihenfolge von **A** \rightarrow **B** \rightarrow **C** \rightarrow **D** \rightarrow **A** ineinander umgewandelt.

3.3.3.2 NMR-Spektren

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass es sich bei der beobachtbaren metastabilen Spezies, welche photochemisch aus **C** entsteht, tatsächlich um das **D** Isomer von Motor **5** handelt. Nachdem eine eingehende Charakterisierung wie bei den stabilen Isomeren **A** und **C** (siehe Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) aufgrund der thermischen Stabilität nicht möglich war, sollen DFT-Rechnungen die Konformation bestätigen. Dazu werden simulierte Spektren auf Basis optimierter Geometrien mit den Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren aller beobachtbaren Isomere verglichen. Abbildung 48 zeigt die isolierten Signalsätze von **C**, **D** und **A** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 4:1 bei -80 °C in der Reihenfolge, in der sie auch im Rotationszyklus ineinander umgewandelt werden.

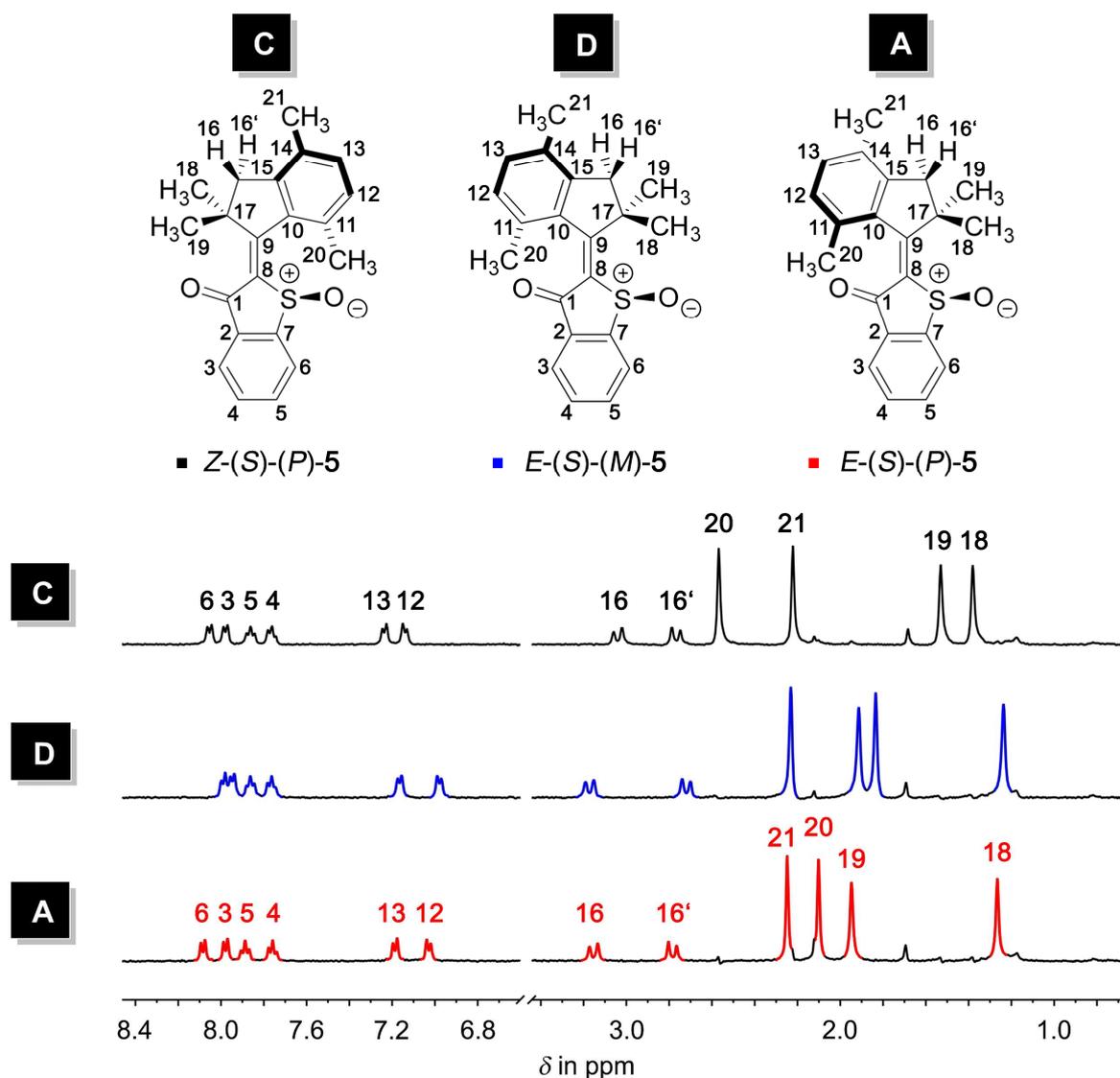


Abbildung 48 ^1H -NMR-Spektren ($\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 4:1, 400 MHz, -80°C) der beobachtbaren Isomere **C** (schwarz), **D** (blau) und **A** (rot) von Motor **5**. Falls möglich wurden die Signale den Molekülstrukturen zugeordnet. Das Spektrum des **D** Isomers wurde durch Subtraktion der Signale des **C** Isomers aus einem Mischspektrum von **C** und **D** erhalten. Das Mischspektrum wurde durch Bestrahlung von **C** mit 470 nm bei -80°C erhalten.

Während die Spektren von **A-5** und **C-5** direkt aus Messungen der reinen Verbindungen stammen, wurden die Signale von **D-5** aus einem Mischspektrum von **C** und **D** extrahiert. Dazu wurde eine Probe bestehend aus reinem **C** Isomer bei -80°C mit 470 nm bestrahlt, bis Isomer **D** größtmöglich akkumuliert war. Anschließend wurde der verbliebene Prozentsatz an **C** durch entsprechende anteilige Subtraktion des ^1H -NMR-Spektrums entfernt, um den isolierten Signalsatz von **D** zu erhalten. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu der Molekülstruktur von **D** war ohne 2D NMR-Spektren nicht möglich.

Abbildung 49 zeigt die simulierten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller Isomere von Motor **5**. Sie wurden auf Basis zuvor optimierter Geometrien (MPW1K/6-311G(d,p), siehe Kapitel 3.3.1.1) auf B97-2/6-311++G(d,p) Theorielevel berechnet.^[IV]

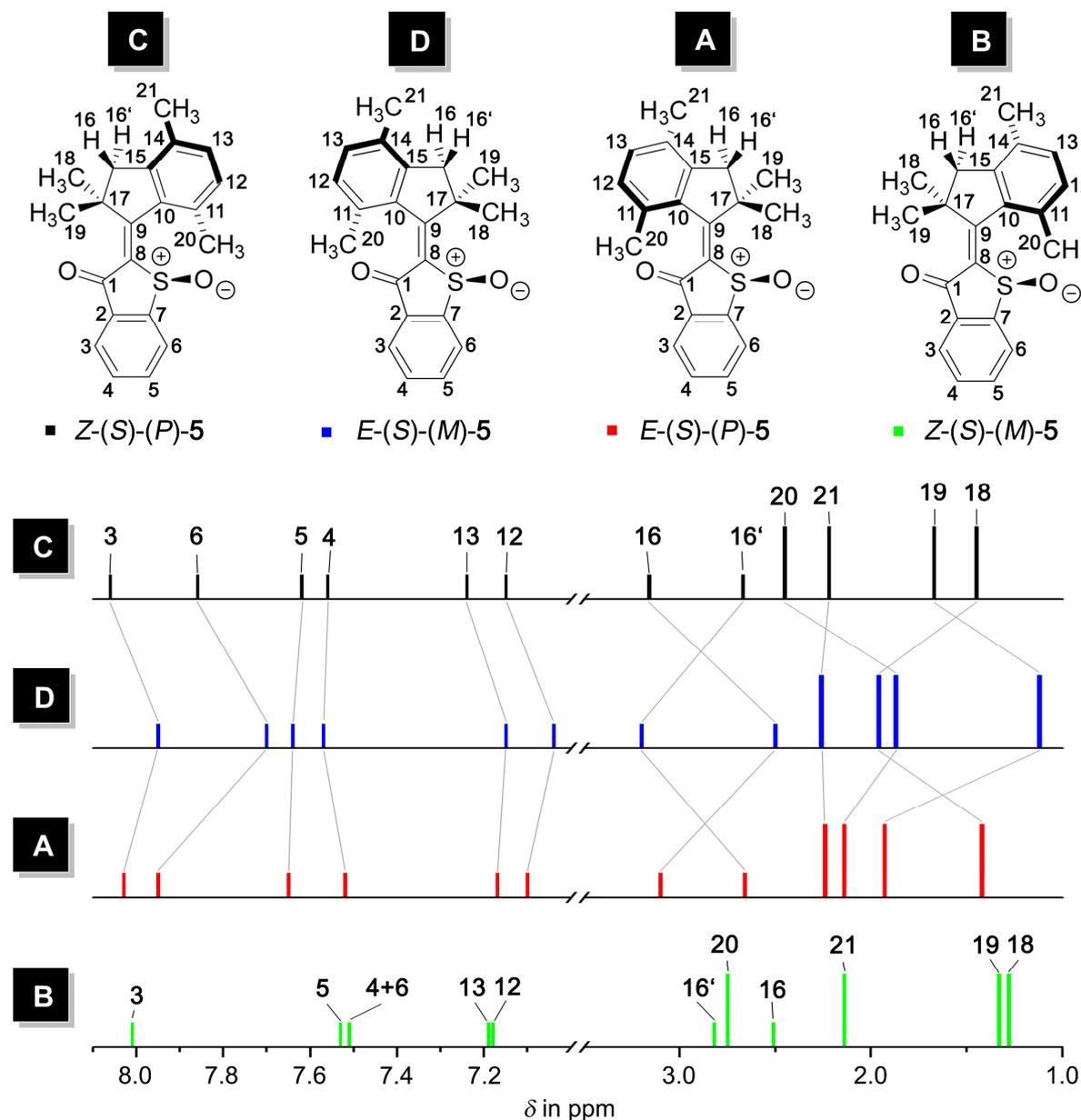


Abbildung 49 Berechnete $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Motor **5** auf B97-2/6-311++G(d,p) Theorielevel. Die zu Grunde liegenden Geometrien wurden zuvor auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel optimiert (siehe Kapitel 3.3.1.1).^[IV] Alle Signale von **C** (schwarz), **D** (blau), **A** (rot) und **B** (grün) wurden den entsprechenden Molekülstrukturen zugeordnet. Die grauen Linien verdeutlichen die Signalverschiebungen aufgrund der Isomerisierungsprozesse.

Tabelle 3 fasst die Ergebnisse aus Abbildung 48 und Abbildung 49 zusammen und führt die chemischen Verschiebungen aller Protonen aus Experiment und Rechnung nochmals explizit auf.

Tabelle 3 Verschiebungen δ der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Motor **5** in ppm. Verglichen werden experimentelle Daten ($\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 4:1, 400 MHz, $-80\text{ }^\circ\text{C}$) mit berechneten Werten auf B97-2/6-311++G(d,p) Theorielevel. Die zu Grunde liegenden Geometrien der DFT-Rechnungen wurden zuvor auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel optimiert (siehe Kapitel 3.3.1.1).^[IV] Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen sind als Durchschnitt der jeweiligen zugehörigen drei Protonensignale angegeben. Die Zuordnung der exp. Verschiebungen von **D** zu den Protonen erfolgte nicht wie üblich mithilfe von 2D-NMR-Spektren, sondern basiert ausschließlich auf dem Vergleich mit dem berechneten Signalsatz.

	Protonen	C-5		D-5		A-5		B-5
		exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	ber.
1	H(3)	7.98	8.06	7.99	7.95	7.98	8.03	8.01
2	H(4)	7.76	7.56	7.76	7.57	7.76	7.52	7.51
3	H(5)	7.86	7.62	7.86	7.64	7.89	7.65	7.53
4	H(6)	8.05	7.86	7.95	7.70	8.09	7.95	7.51
5	H(12)	7.14	7.15	6.98	7.04	7.03	7.10	7.18
6	H(13)	7.24	7.24	7.16	7.15	7.19	7.17	7.19
7	H(16)	3.04	3.16	2.72	2.50	3.15	3.10	2.51
8	H(16')	2.77	2.67	3.17	3.20	2.78	2.66	2.82
9	H ₃ C(18)	1.38	1.45	1.91	1.96	1.27	1.42	1.33
10	H ₃ C(19)	1.53	1.67	1.24	1.12	1.95	1.93	1.28
11	H ₃ C(20)	2.57	2.45	1.83	1.87	2.10	2.14	2.75
12	H ₃ C(21)	2.22	2.22	2.23	2.26	2.25	2.24	2.14

Bei Vergleich der experimentellen Spektren der stabilen Isomere von Motor **5** mit den berechneten Signalsätzen wird deutlich, wie gut die Vorhersage der Rechnung ist. Sowohl bei **A** als auch bei **C** gibt es bis auf Proton **6** keine Abweichung in der Reihenfolge der Signale im NMR-Spektrum. Die hinreichend kleinen Unterschiede in den Verschiebungen (< 0.25 ppm) sind lediglich auf Lösemittel- und Temperatureffekte zurückzuführen. Schließlich wurden die simulierten Daten ohne Lösemittel bei 0 K berechnet, während die experimentellen Spektren in $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 4:1 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen wurden. Direkter Vergleich der berechneten Spektren von **D** und **B** mit dem isolierten metastabilen Signalsatz der Tieftemperatur-Bestrahlung bestätigt die Zuordnung dessen zu **D-5**. Neben dem Verschiebungsmuster aller Signale belegen insbesondere die Methylgruppensignale H₃C(18) und H₃C(19) die Konformation. Während diese Protonensignale in *Z*-konfigurierten Isomeren wie **B** und **C** am deutlichsten hochfeldverschoben sind und eine sehr ähnliche chemische Verschiebung besitzen, liegen diese in *E*-konfigurierten Spezies wie **D** und **A** > 0.5 ppm voneinander entfernt. Damit wurde die *E*-Konfiguration im Falle des metastabilen Isomers belegt und die Zuordnung zu **D** bestätigt.

3.3.3.3 Energieprofil des Grundzustands

Das Energieprofil von Motor **5** ist in Abbildung 50 dargestellt. Es veranschaulicht nochmals genau den postulierten Rotationszyklus des Motors anhand der (*S*)-konfigurierten Isomere und gibt einen Überblick über die energetischen Zusammenhänge. Das Energieprofil führt neben den experimentell bestimmten Werten (blau) auch alle quantenchemisch berechneten Energien (schwarz) auf und erleichtert damit den direkten Vergleich. Sämtliche Berechnungen dafür wurden mittels DFT auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel durchgeführt.^[IV] Die optimierten Geometrien der Grundzustände **A**, **B**, **C** und **D** sind in Kapitel 3.3.1.1 dargestellt. Für die Übergangszustände sind ausschließlich die Energieunterschiede in Abbildung 50 angegeben. Die zugehörigen optimierten Geometrien wurden nicht abgebildet.

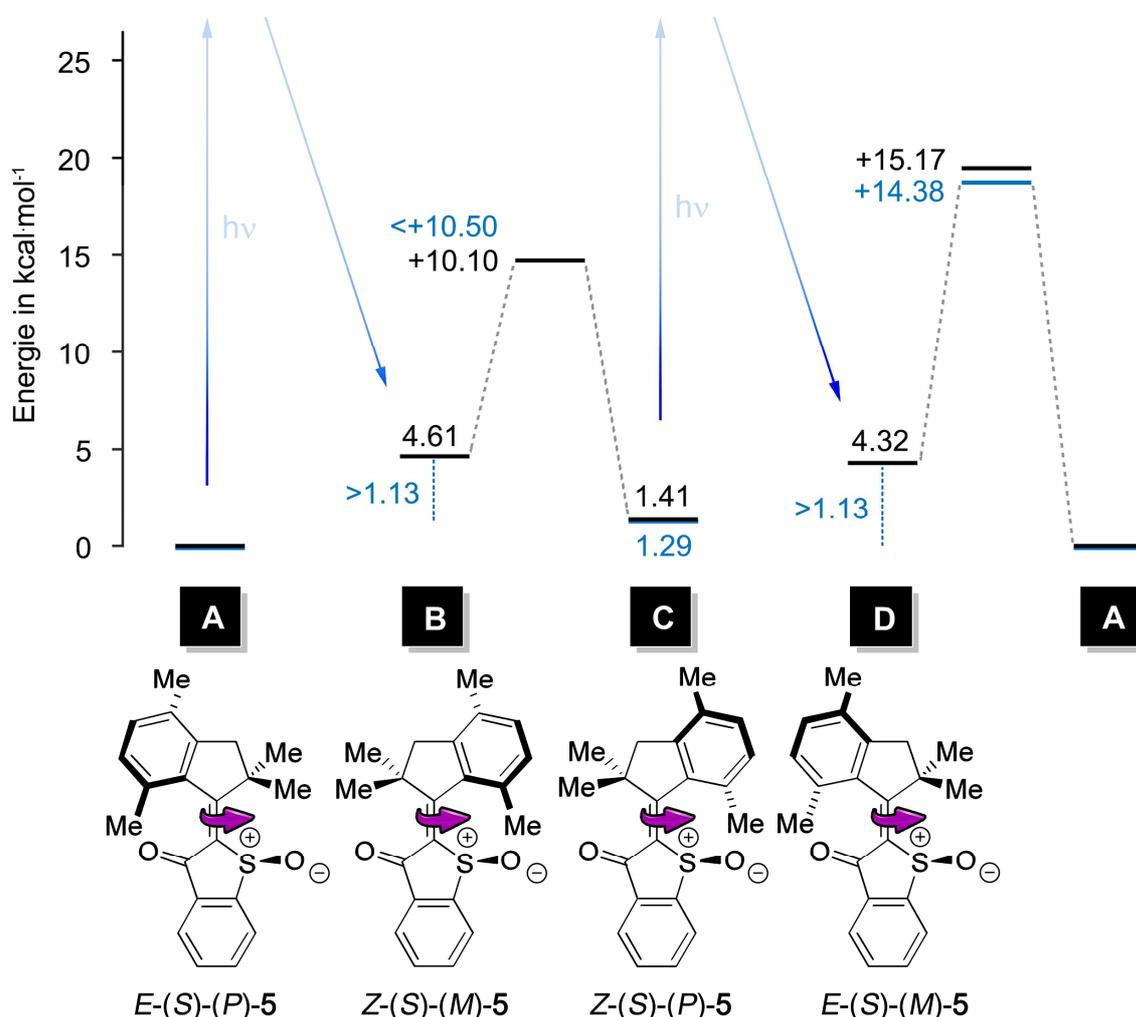


Abbildung 50 Energieprofil des sterisch anspruchsvollen HTI-basierten Motors **5** am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Isomere. Alle berechneten (schwarz) und experimentell ermittelten Energiewerte (blau) sind in kcal·mol⁻¹ angegeben. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mittels DFT auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel durchgeführt (siehe Kapitel 3.3.1.1).^[IV] In den Experimenten wurde für beide Anregungsschritte Licht der Wellenlänge 470 nm verwendet.

Wie das Heizen einer Lösung von **5** zeigte, stellt Isomer **A** die thermodynamisch stabilste Form des Motors dar (siehe Kapitel 3.3.1.4, Abbildung 36). Dieses Isomer wird auch durch die DFT Rechnungen korrekt als absolutes Minimum vorhergesagt. Bestrahlen von Isomer **A** führt zur Bildung von **B**, welches über eine thermische Helixinversion zu **C** relaxiert. Experimentell konnte **B** selbst bei einer Temperatur von -105 °C nicht nachgewiesen werden. Es wurde stets sofort **C** beobachtet. Der Gibbs-Energieunterschied von **B** und **C** muss daher $> 1.13\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen und die freie Aktivierungsenthalpie für die thermische Umwandlung $< 10.50\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sein (siehe Kapitel 3.3.3.1, Abbildung 47). Quantenchemisch werden diese Grenzwerte bestätigt. Für Isomer **B** wird eine relative Energie von $4.61\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu **A** vorhergesagt und für die Aktivierungsbarriere der Helixinversion von **B** zu **C** wurde ein Wert von $+10.10\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ rechnerisch ermittelt. Aus dem Heizexperiment von Motor **5** (siehe Kapitel 3.3.1.4, Abbildung 36) wurde zudem deutlich, dass neben **A** auch **C** zu den bei 23 °C stabilen Konfigurationen zählt. Eine unkontrollierte, ungerichtete thermische Isomerisierung der Doppelbindung findet merklich erst bei hohen Temperaturen statt und endet in einem stabilen Gleichgewichtsverhältnis zwischen **A** und **C**. Als Aktivierungsbarriere für die Doppelbindungsisomerisierung wurde bei 100 °C ein Wert von $29.7\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt. Damit ist eine essenzielle Voraussetzung für einen funktionierenden Rotationszyklus des Motors erfüllt. Ein quantenchemischer Vergleichswert für diese Barriere ist nicht existent. Aus der Isomerenzusammensetzung bei 100 °C konnte darüber hinaus die relative Energie von **C** bestimmt werden. Diese liegt $1.29\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als die des **A** Isomers (siehe Kapitel 3.3.1.4, Abbildung 36). Die quantenchemischen Rechnungen bestätigen den Energieunterschied zwischen **A** und **C** und sagen für eben diese Differenz einen ähnlichen Wert von $1.41\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ voraus. Wird **C** nun photochemisch angeregt, führt dies ausschließlich zur Bildung von Isomer **D**, welches thermisch in Isomer **A** überführt wird. Die 360° Rotation ist damit vollendet und das Startisomer regeneriert. Experimentell wurde diese Photoreaktion gefolgt von der thermischen Helixinversion bei -80 °C analysiert. Als Aktivierungsbarriere wurde dabei ein Wert von $14.38\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die **D** zu **A** Isomerisierung ermittelt und energetisch betrachtet muss Isomer **D** $> 1.13\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegen als **A** (siehe Kapitel 3.3.3.1, Abbildung 45 und Abbildung 46). Die DFT-Rechnungen kommen zu kongruenten Resultaten von $15.17\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die thermische Barriere der Helixinversion und $4.32\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für den Energieunterschied zwischen **D** und **A**. Zusammenfassend stimmen die quantenchemischen Berechnungen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Kleine Abweichungen können unter anderem durch Temperatureffekte erklärt werden. Experimentell wurden die Energiewerte in einem Temperaturfenster von -105 °C bis 100 °C bestimmt, während die DFT-Energien für Geometrien bei 0 K berechnet wurden.

Obwohl der Rotationszyklus des Motors **5** mit den bisherigen Untersuchungen nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, bestärken alle Ergebnisse den postulierten Motormechanismus. Zusammengefasst beschreibt dieser insgesamt vier unterschiedliche isomere Formen, die unter Anregung mit Licht in definierter Reihenfolge **A**→**B**→**C**→**D**→**A** ineinander umgewandelt werden.

Photochemische und thermische Schritte wechseln sich dabei jeweils ab. Die thermischen Helixinversionen brechen die mikroskopische Reversibilität und sind ausschlaggebend für die Unidirektionalität der Drehbewegung. Während das Photogleichgewicht zwischen **A** und **B** sowie **C** und **D** eine Reaktion in beide Richtungen zulassen würde, sorgt der große Stabilitätsunterschied zwischen den Helices, **B** und **C** sowie **D** und **A** ($> 1.13 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für das Abfließen der Helixinversionen in eine Vorzugsrichtung und unterbindet eine Rückreaktion und damit Drehbewegung in die entgegengesetzte Richtung. Unter Annahme einer bis zu 5 %igen Ungenauigkeit der NMR-Messung ergibt sich somit aus der Kinetikanalyse von **D**→**A** bei -80 °C (siehe Kapitel 3.3.3.1, Abbildung 46) eine Unidirektionalität von mind. 95 % für die gesamte Drehbewegung von Motor **5**. Im Falle der repräsentativ abgebildeten (*S*)-konfigurierten Isomere verläuft diese entgegen dem Uhrzeigersinn. Wird die höchste thermische Barriere des Motorzyklus als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet, kann die maximal erreichbare Rotationsgeschwindigkeit des Motors bestimmt werden. Im Falle des methylierten HTI-Motors **5** ist das die thermische Barriere der **D**→**A** Helixinversion. Sie beträgt $14.38 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, was einer maximal erreichbaren Frequenz von 114 Hz bei 22 °C entspricht.

3.3.4 Vergleich des methylierten Motors 5 mit dem ersten HTI-Motor 1

3.3.4.1 Motorfunktion und Energieprofil im Grundzustand

Der Mechanismus der Drehbewegung von Motor **5** ist prinzipiell identisch mit dem des ersten HTI-basierten Motors **1** der Arbeitsgruppe Dube.^[99] Werden die Energieprofile der beiden Motoren jedoch direkt einander gegenübergestellt (siehe Abbildung 51), wird der Effekt der Substitution auf die energetischen Zusammenhänge deutlich.

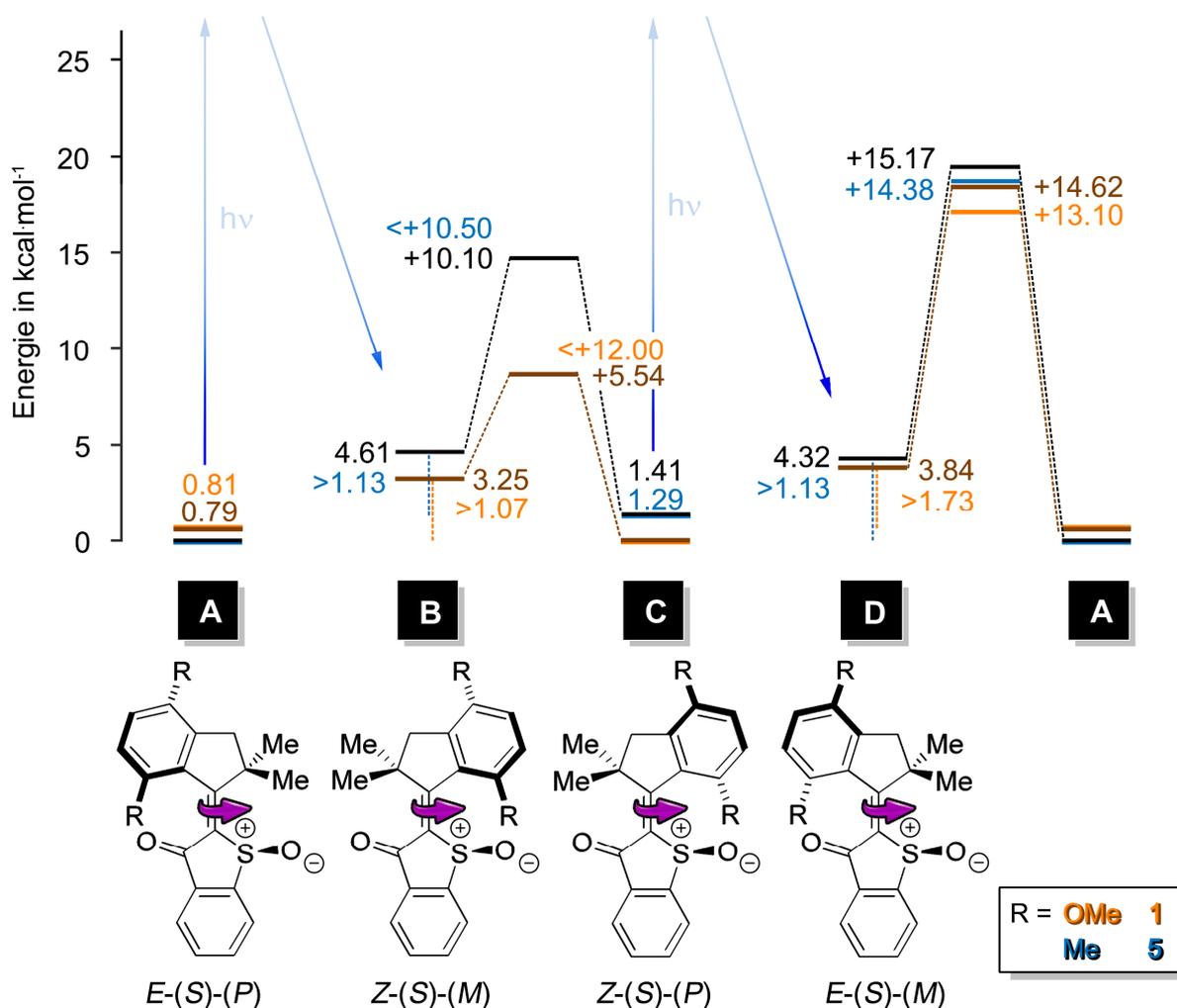


Abbildung 51 Energieprofil des ersten HTI-basierten Motors **1** sowie des Motors **5** im Vergleich.^[99] Die Isomere **A–D** sind am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Strukturen gezeigt. Alle berechneten (schwarz bzw. braun) und experimentell ermittelten Energiewerte (blau bzw. orange) sind in kcal·mol⁻¹ angegeben. Sämtliche quantenchemischen Rechnungen wurden mittels DFT auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel durchgeführt.^[IV]

Obwohl die Reihenfolge, in der die Isomere ineinander überführt werden (**A**→**B**→**C**→**D**→**A**), für beide Motorderivate gleich ist, führt das Erhöhen des sterischen Anspruchs in unmittelbarer Nähe zur isomerisierbaren Doppelbindung zu deutlichen Veränderungen des Energieprofils. So verursacht die erhöhte Sterik, laut Rechnung eine signifikant höhere thermische Barriere für die Helixinversion von **B** nach **C**. Die thermische Barriere der Umwandlung von **D** nach **A** hingegen wird dabei deutlich weniger

stark beeinflusst, wie experimentelle Daten und DFT-Vergleichswerte zeigen. Des Weiteren bewirkt bereits der leicht höhere sterische Anspruch der Methylgruppe (**5**) im Vergleich zur Methoxygruppe (**1**) eine Umkehr in der Stabilität der Isomere **A** und **C**. Während Isomer **C** bei Motor **1** die thermodynamisch stabilste Struktur darstellt, ist Isomer **A** bei Motor **5** das thermodynamische Minimum. Beide Beobachtungen lassen darauf schließen, dass der sterische Effekt an dieser 7-Position des Indanon-Fragments besonders die (*Z*)-konfigurierten Strukturen, bei denen die unterschiedlichen Substituenten auf der Seite des Sulfoxids liegen, beeinflusst. Es scheint so, als ob der Zusammenhang zwischen Sterik und thermischer Barriere der Helixinversion in einer Anhebung der Energien der Übergangszustände begründet liegt. Trotzdem macht die Variation im Energieprofil der Motoren vor allen Dingen hinsichtlich unterschiedlich thermodynamisch günstigster Isomere unmöglich den Einfluss der Minima Lagen der Grundzustände gänzlich auszuschließen.^[163]

Auch wenn die Erhöhung der Sterik des Indanon-Teils von OMe auf Me nicht ausreicht, um Isomer **B** direkt spektroskopisch beobachten zu können, scheint doch die richtige Stellschraube zum Erreichen des Ziels gefunden worden zu sein. Laut DFT-Rechnungen konnte die betreffende thermische Barriere bereits von $+5.54 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei **1** auf $+10.10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei **5** angehoben werden, ohne die Motorfunktion zu beeinträchtigen und die ohnehin ausreichend hohe Barriere der **D** zu **A** Helixinversion weiter stark zu erhöhen. Für eine realistische Detektion bei $-105 \text{ }^\circ\text{C}$ im NMR-Gerät wäre eine Barriere $> 10.50 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ notwendig. Eine weitere Vergrößerung des Restes an der 7-Position des Indanon-Fragments ist demzufolge die synthetische Herangehensweise um die Lebensdauer von **B** weiter zu verlängern und einen direkten spektroskopischen Nachweis zu ermöglichen.^[170]

3.3.4.2 Transiente Messungen und Energieprofil im angeregten Zustand

Ein alternativer Lösungsansatz das thermisch labile **B** Isomer nachzuweisen und damit den postulierten Rotationsmechanismus HTI-basierter Motoren direkt zu beweisen, stellt die Ultrakurzzeit-Spektroskopie dar. Im Speziellen bietet sich dazu die transiente Absorptionsspektroskopie (TA-Spektroskopie) als Methode der Wahl an.^[188–194] Sie gehört zu den Anregungs-Abfrage-Experimenten und beruht auf der von Norrish und Porter 1949 entwickelten Blitzlichtphotolyse. Ein Lichtblitz hoher Intensität, heutzutage typischerweise ein kurzer intensiver Laserpuls, wird auf die zu untersuchende Probe geschossen. Dadurch wird das System in einen angeregten elektronischen Zustand versetzt. Mithilfe eines zweiten Laserpulses, der gegenüber dem Anregepuls zeitlich verzögert ist, wird die Antwort der Probe abgefragt. Durch Variation der Verzögerungszeit, während der Relaxation des Systems, kann die Änderung der Absorption sogar zeitaufgelöst aufgenommen werden. Je nach experimentellem Aufbau wird so die Analyse von Prozessen im Bereich von ms–fs oder gar as möglich. Neben kurzlebigen Intermediaten erlaubt diese Messmethode sogar Vorgänge im angeregten Zustand zu beobachten. Im Falle der HTI-basierten Motoren werden neben der Detektion von Isomer **B** auch tiefere Einblicke in den Ablauf der photoinduzierten Isomerisierungen möglich.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Riedle* des Lehrstuhls für BioMolekulare Optik der LMU München wurde der erste HTI-basierte Motor **1** und der methylierte Motor **5** genauer untersucht. Alle transienten Messungen sowie deren Auswertungen wurden von *Dr. Roland Wilcken* durchgeführt.^[VI] Details zu den experimentellen Aufbauten und Messabläufen sind in den entsprechenden Publikationen zu finden.^[160,172] Vorbereitend dazu wurde in einer weiteren Kooperation mit theoretischen Chemikern der Arbeitsgruppe von *Prof. de Vivie-Riedle* der LMU München das Energieprofil eines HTI-basierten Motors im angeregten Zustand berechnet. Die komplexen quantenchemischen Rechnungen wurden am Beispiel des ersten HTI-Motors **1** durchgeführt. Sie sollen einen Überblick über mögliche Prozesse im angeregten Zustand geben sowie unterstützend zur Interpretation der transienten Daten beitragen. Sämtliche quantenchemischen Berechnungen und Auswertungen dazu wurden von *Dr. Florian Rott*^[VII] durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden anhand der (*S*)-konfigurierten Isomere zusammengefasst. Weitere Details können der entsprechenden Publikation entnommen werden.^[172]

Um die Prozesse im angeregten Zustand von Motor **1** zu simulieren, wurden definierte Punkte unterschiedlicher Torsion um die zentrale Doppelbindung des Singulett- und Triplett-Potentials berechnet. Zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichungen wurde die Methode mit vollständig aktivem Raum des selbstkonsistenten Feldes (CASSCF) unter Verwendung des 6-31G* Basissatzes gewählt. Aufgrund der Größe von Motor **1** konnten dabei nicht alle π -Orbitale in den aktiven Raum der CASSCF-Rechnung mit einbezogen werden. Anhand von Voruntersuchungen und Vergleichsrechnungen zum Grundchromophor HTI wurde der aktive Raum auf die energetisch relevantesten 12 Elektronen und 11 Orbitale beschränkt.^[145] Darin mit eingeschlossen wurden die zentrale C,C-Doppelbindung (π_5), die C,O-Doppelbindung (π_2) sowie das freie Elektronenpaar des Sauerstoffes der C,O-Doppelbindung (n_1), zwei bindende und anti-bindende Orbitalpaare des Indanon-Teils (π_3 , π_4) und ein bindendes und anti-bindendes Orbital des Thioindigo-Teils (π_1). Ausgehend von den Grundzuständen **A-1** und **C-1** wurde jeweils mit einer senkrechten photochemischen Anregung gestartet und in den entsprechenden angeregten Zuständen die möglichen Reaktionspfade ermittelt. Die berechneten Energielandschaften zeigen potenziell ablaufende Prozesse während der beiden Photoschritte des Rotationszyklus und beschreiben geometrisch betrachtet mehr als 320° der vollständigen 360° Drehung des Motorsystems.

Abbildung 52 zeigt das berechnete Energieprofil und die möglichen Reaktionspfade nach photochemischer Anregung von **A-1**.

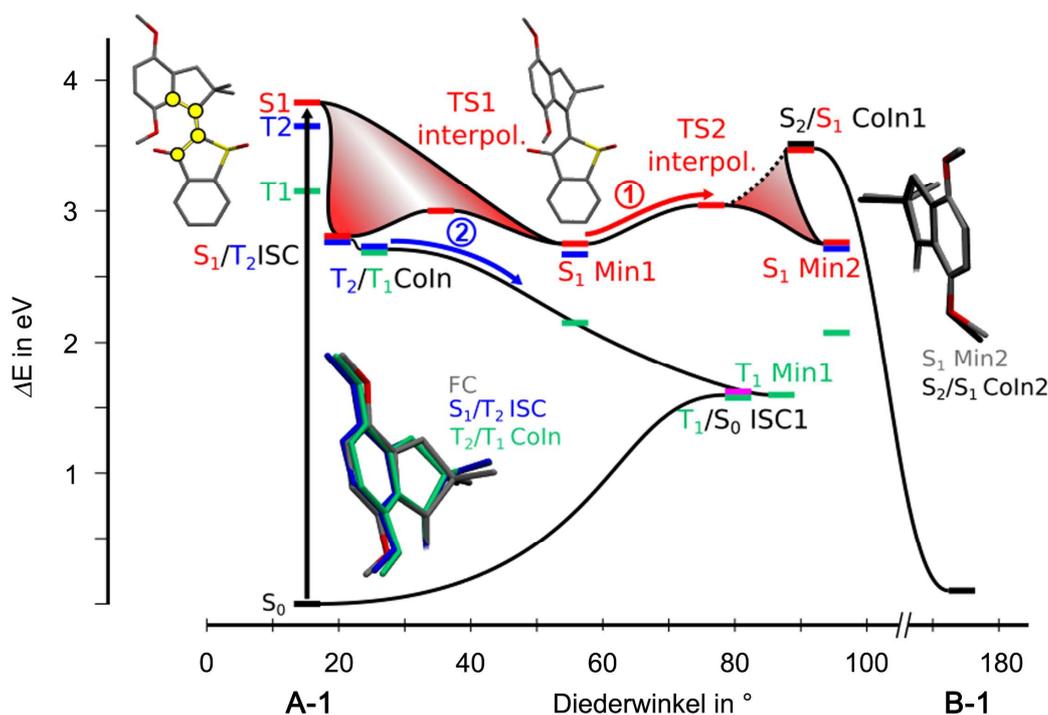


Abbildung 52 Berechnetes Energieprofil des angeregten Zustands von **A-1** mit möglichen Reaktionspfaden nach der Photoanregung aus S_0 . Die Energiewerte der optimierten berechneten Strukturen sind in eV ($1 \text{ eV} = 23.0609 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) relativ zur kalkulierten Grundzustandsenergie (S_0) von **A-1** angegeben. Gezeigt ist der Verlauf der Energie als Funktion des Diederwinkels (in $^\circ$) der zentralen C,C-Doppelbindung. Die zugehörigen Kerne des aufgetragenen Diederwinkels sind in der *Franck-Condon* (FC) Struktur gelb markiert. Des Weiteren werden geometrische Unterschiede an übereinandergelegten Strukturen verdeutlicht. Verglichen werden die Geometrien an den Punkten S_1/T_2 ISC (blau) und T_2/T_1 CoIn (grün) mit FC (grau) sowie S_2/S_1 CoIn2 (schwarz) mit S_1 Min2 (grau).^[VIII]

Im Grundzustand S_0 besitzt **A-1** einen Diederwinkel von 16.3° um die zentrale Doppelbindung. Senkrechte photochemische Anregung (schwarzer Pfeil in Abbildung 52) führt zur Population des angeregten Zustands S_1 ($n\pi^*$) mit identischer Torsion. An dieser Stelle im angeregten Zustand können zwei unterschiedliche Reaktionspfade ((1) und (2) in Abbildung 52) eingeschlagen werden.

Auf Weg (1) bleibt das System im Singulett-Zustand und relaxiert in das S_1 Minimum S_1 Min1. Dabei wird ein Diederwinkel von 56° eingenommen und die zentrale Doppelbindung deutlich gestreckt. Das System besitzt genügend Energie um durch weitere Rotation die konische Durchschneidung S_2/S_1 CoIn1 bei einem Torsionswinkel von etwa 90° zu erreichen. Dabei wird ein Übergangszustand TS2 interpol. durchlaufen. Ausgehend von diesem kann alternativ ein weiteres Minimum auf der S_1 Potentialfläche S_1 Min2 populiert werden. Das S_1 Min2 besitzt einen Diederwinkel von 91.1° und aus diesem Minimum ist das System ebenfalls in der Lage die konische Durchschneidung S_2/S_1 CoIn1 zu erreichen. Interpolation zwischen den beiden Minimumstrukturen der S_1 Potentialfläche (S_1 Min1 und S_1 Min2) liefert eine obere Grenze für die Energie des Übergangszustands und zeigt, dass TS2 interpol. energetisch

niedriger liegen muss als die konische Durchschneidung S_2/S_1 CoIn1. Da aber sowohl TS2 interpol. als auch S_2/S_1 CoIn1 niedrigere Energien besitzen als der *Franck-Condon* (FC) Punkt, welcher der Geometrie aus dem wahrscheinlichsten Übergang der photochemischen Anregung entspricht, können beide Zustände energetisch problemlos erreicht werden. Über die konische Durchschneidung S_2/S_1 CoIn1 gelangt das System auf die höher gelegene S_2 Potentialfläche und relaxiert sofort im Anschluss unter weiterer Rotation und Vollendung der Doppelbindungsisomerisierung in den Grundzustand S_0 des **B** Isomers von **1**.

Alternativ kann nach der photochemischen Anregung auch Weg (2) durchlaufen werden. Dabei geht in der Nähe des FC Punktes das System strahlungslos mittels Intersystem Crossing (ISC) in den Triplett-Zustand T_2 ($n\pi^*$) über. Charakteristisch für diesen Übergang ist eine längere C,C-Doppelbindung in Kombination mit einem verkippten Indanon-Teil (vergleiche übereinandergelegte Geometrien in Abbildung 52). Vermutlich wird S_1/T_2 ISC direkt ausgehend vom FC Punkt erreicht, jedoch ist auch ein Reaktionspfad über das S_1 Minimum denkbar. Nach Relaxation in das S_1 Min1 kann eine Rückrotation um die zentrale C,C-Doppelbindung zum S_1/T_2 ISC führen. Dabei wird der Übergangszustand TS1 interpol. durchlaufen. Die Energie des Übergangszustandes liegt laut Interpolation zwischen den beiden Geometrien (S_1/T_2 ISC und S_1 Min1) unterhalb des FC Punktes, sodass beide genannten Pfade zum Erreichen des S_1/T_2 ISC plausibel sind. Sobald das System im T_2 Zustand ist, kann über eine Neigung des Indanon-Teils (vergleiche übereinandergelegte Geometrien in Abbildung 52) die energetisch nahe liegende konische Durchschneidung T_2/T_1 CoIn erreicht werden. Das System kann auf die T_1 ($\pi\pi^*$) Potentialfläche übergehen und in das entsprechende Minimum T_1 Min1 relaxieren. Strukturell geht dies mit einer deutlichen Rotation um die C,C-Doppelbindung (Diederwinkel von ca. 80°) und einer weiteren Verkipfung des Indanon-Teils einher. Ausgehend von T_1 Min1 führen alle berechneten ISC Punkte mit dem Grundzustand S_0 zurück in **A-1**. Produktive Übergänge im Sinne der Doppelbindungsisomerisierung, die zu **B-1** führen, konnten aus T_1 Min1 nicht gefunden werden.

Die quantenchemischen Ergebnisse zum zweiten Photoschritt der unidirektionalen 360° Drehung sind in Abbildung 53 zusammengefasst. Gezeigt wird das berechnete Energieprofil und die zugehörigen möglichen Reaktionspfade nach photochemischer Anregung von **C-1**.

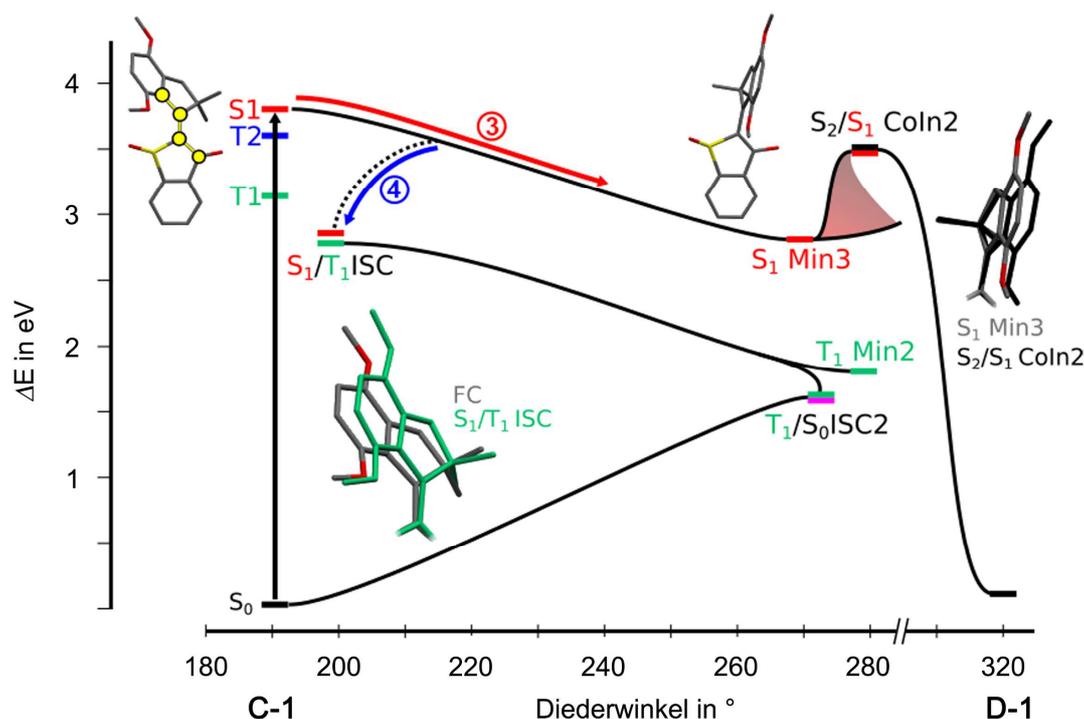


Abbildung 53 Berechnetes Energieprofil des angeregten Zustands von **C-1** mit möglichen Reaktionspfaden nach der Photoanregung aus S_0 . Die Energiewerte der optimierten berechneten Strukturen sind in eV ($1 \text{ eV} = 23.0609 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) relativ zur kalkulierten Grundzustandsenergie (S_0) von **C-1** angegeben. Gezeigt ist der Verlauf der Energie als Funktion des Diederwinkels (in $^\circ$) der zentralen C,C-Doppelbindung. Die zugehörigen Kerne des aufgetragenen Diederwinkels sind in der Franck-Condon (FC) Struktur gelb markiert. Des Weiteren werden geometrische Unterschiede an übereinandergelegten Strukturen verdeutlicht. Verglichen werden die Geometrien an den Punkten S_1/T_1 ISC (grün) mit FC (grau) sowie S_2/S_1 CoIn2 (schwarz) mit S_1 Min3 (grau).^[VII]

Im Grundzustand S_0 besitzt **C-1** einen Diederwinkel von 189.0° um die zentrale Doppelbindung. Senkrechte photochemische Anregung (schwarzer Pfeil in Abbildung 53) führt auch hier zur Population des angeregten Zustands S_1 ($n\pi^*$) mit identischer Torsion. Wieder können an dieser Stelle im angeregten Zustand zwei unterschiedliche Reaktionspfade ((3) und (4) in Abbildung 53) eingeschlagen werden.

Auf Weg (3) bleibt das System im Singulett-Zustand und relaxiert in das S_1 Minimum S_1 Min3. Dabei wird ein Diederwinkel von 270° eingenommen und die zentrale Doppelbindung deutlich gestreckt. Durch weitere Rotation erreicht das System die konische Durchschneidung S_2/S_1 CoIn2 bei einem Torsionswinkel von 277.4° . Obwohl S_2/S_1 CoIn2 energetisch höher liegt als das Minimum S_1 Min3 kann der Zustand problemlos erreicht werden, denn die konische Durchschneidung liegt energetisch niedriger als die FC Region. Das System bringt durch die photochemische Anregung daher genügend Energie zur Population von S_2 mit. Nach dem Übergang auf die S_2 Potentialfläche relaxiert das System unter weiterer Rotation und Vollendung der Doppelbindungsisomerisierung in den Grundzustand S_0 von **D-1**.

Alternativ kann nach der photochemischen Anregung auch Triplet-Pfad (4) durchlaufen werden. Dabei geht das System von der S_1 Potenzialfläche mittels ISC in den Triplet-Zustand T_1 ($\pi\pi^*$) über. Dieser strahlungslose Übergang befindet sich etwas weiter entfernt von der FC Region bei einem Diederwinkel von 195.8° der zentralen C,C-Doppelbindung (vergleiche übereinandergelegte Geometrien in Abbildung 53). Auf der Potentialfläche von T_1 relaxiert das System in das Minimum T_1 Min2, wobei ein Diederwinkel von 280° eingenommen wird. Erneut führen alle aus dem Triplet-Zustand gefundenen ISC Punkte mit dem Grundzustand S_0 zurück zum Ausgangsisomer der Bestrahlung, in diesem Fall **C-1**.

Die Rotation um die zentrale C,C-Doppelbindung erfolgt laut Rechnungen demnach über die Singulett-Pfade (1) und (3) der beiden Photoschritte. Die Triplet-Pfade (2) und (4) stellen konkurrierende unproduktive Relaxationsprozesse aus dem angeregten Zustand dar, die zu keiner Isomerisierung der Doppelbindung führen.

Im Folgenden werden nun die transienten Absorptionsmessungen der beiden Motoren **1** und **5** eingehend diskutiert. Die zeitaufgelösten Messungen wurden bei 22°C jeweils ausgehend von den reinen **A** bzw. **C** Isomeren gelöst in CH_2Cl_2 durchgeführt.^[V1] Nach dem Anregepuls wurde die transiente Absorption der Probe in einem Zeitregime von fs bis hin zu ms aufgenommen, sodass sowohl die Photoisomerisierungen als auch die nachfolgenden thermischen Prozesse zeitaufgelöst beobachtet werden konnten.

Begonnen wird mit der Analyse der Spektren des ersten HTI-basierten Motors **1** der Gruppe *Dube*.^[172] Abbildung 54 und Abbildung 55 zeigen den Verlauf der transienten Absorption auf fs-ps sowie ns- μs Zeitskala nach photochemischer Anregung von **A-1**.

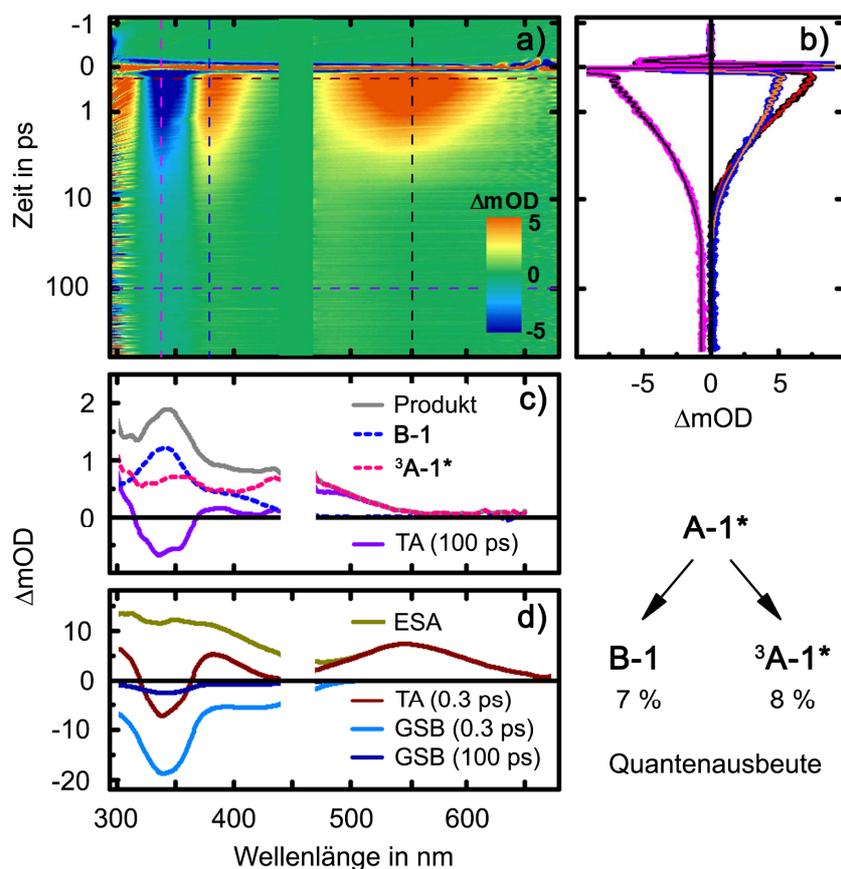


Abbildung 54 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten auf fs–ps Zeitskala nach photochemischer Anregung (460 nm) von **A-1** (CH₂Cl₂, 22°C). Aus dem angeregten Zustand **A-1*** werden sowohl **B-1** (7 %) als auch ³**A-1** (8 %) populiert. **a)** Transiente Absorptionsspektren auf ps Zeitskala. **b)** Mathematischer Fit der Kinetiken ausgewählter Wellenlängen (Farbcode entspricht den gestrichelten Wellenlängen aus **a)**). **c)** Rekonstruierte Absorptionen des Produkt-Mischspektrums sowie des Isomers **B-1** und Triplettzustandes ³**A-1*** aus der transienten Absorption (TA) 100 ps nach photochemischer Anregung (vergleiche lila gestrichelte Linie in **a)**). **d)** TA nach 0.3 ps (vergleiche braun gestrichelte Linie in **a)**) sowie daraus resultierende spektrale Rekonstruktionen der Absorption des angeregten Zustands (*engl. excited state absorption*, ESA) sowie der fehlenden Grundzustandsabsorption (*engl. ground state bleach*, GSB) nach 0.3 ps. Vergleich der GSB nach 0.3 ps mit der GSB nach 100 ps liefert die summierte Quantenausbeute der Photoprozesse. Aus dieser lassen sich die Quantenausbeuten der einzelnen Reaktionen bestimmen.^[VI]

Sofort nach der Anregung von **A-1** ist eine starke Absorption des angeregten Zustands (*engl. excited state absorption*, ESA) beobachtbar (siehe Abbildung 54 **a)** rötliche Bereiche). Diese Charakteristik stimmt gut mit bereits beschriebenem Verhalten von HTI Chromophoren überein.^[41,142,146,150,195,196] Damit einher geht eine deutlich fehlende Absorption des Grundzustandes, die sogenannte Grundzustandsbleiche (*engl. ground state bleach*, GSB). Besonders deutlich ist die GSB im Bereich um 350 nm sichtbar, da an dieser Stelle die ESA diesen nicht überlagert (siehe Abbildung 54 **a)** blauer Bereich). Innerhalb von 1.5 ps nach photochemischer Anregung ist die ESA vollständig verschwunden.

Der angeregte Zustand **A-1*** geht dabei teilweise in langlebigere Absorptionsbanden über, fällt aber größten Teils zurück in den Grundzustand, was an der deutlich verringerten GSB (85 %) erkennbar ist (siehe Abbildung 54 **d**). Auffällig an dem verbliebenen Signal (15 %) ist die ungewöhnlich langwellige Absorption bis hin zu 550 nm, die keinem der bekannten Isomere **A-D** von Motor **1** zugeordnet werden kann. Wie sich im Verlauf der Untersuchungen herausstellte, handelt es sich bei dieser Absorption um ein Mischspektrum das sich aus zwei verschiedenen Spezies zusammensetzt. Aus **A-1*** entsteht neben dem erwarteten und nun beobachtbaren **B-1** ($\Phi = 7 \pm 2 \%$) auch der Tripletzustand $^3\text{A-1}^*$ ($\Phi = 8 \pm 2 \%$), der für diese langwellige Absorptionsbande verantwortlich ist (siehe Abbildung 54 **c**). Die beiden gleichzeitig gebildeten Spezies können lediglich zu einem späteren Zeitpunkt der Messung anhand ihrer unterschiedlichen nachfolgenden Dynamiken unterschieden werden. Daraus lassen sich auch die Quantenausbeuten der beiden einzelnen Prozesse ermitteln.

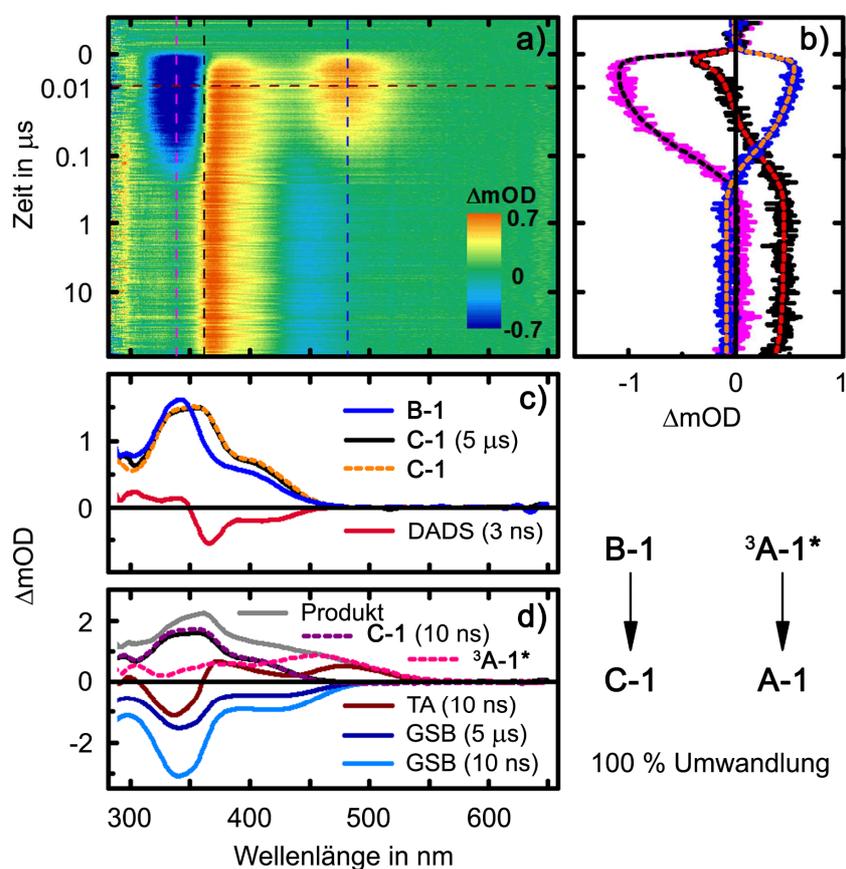


Abbildung 55 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten auf ns– μ s Zeitskala nach photochemischer Anregung (460 nm) von **A-1** (CH_2Cl_2 , 22°C). Gezeigt wird die vollständige thermische Umwandlung der photogenerierten Zustände **B-1** und $^3\text{A-1}^*$ in **C-1** und **A-1**. **a**) Transiente Absorptionsspektren auf μ s Zeitskala. **b**) Mathematischer Fit der Kinetiken der Abnahme von **B-1** und $^3\text{A-1}^*$. **c**) Rekonstruiertes Absorptionsspektrum des Produktes aus **B-1** nach 5 μ s (schwarzer Graph) entspricht **C-1**, wie Vergleich mit dem Reinspektrum von **C** zeigt. **d**) Thermische Relaxation von $^3\text{A-1}^*$ halbiert die Intensität der GSB, während das Signal von **C-1** unverändert bleibt.^[VI]

Bei Betrachtung eines längeren Zeitraums nach der photochemischen Anregung ist die Änderung des Produkt Mischspektrums mit einer Zeitkonstanten von 3 ns beobachtbar. Am deutlichsten kann diese Dynamik bei 360 nm verfolgt werden (siehe Abbildung 55 **a**) und **b**) schwarzer Graph). Während der gesamten Absorptionsänderung bleibt die Intensität der GSB konstant. Mithilfe spektraler Analyse der zugehörigen Abnahme-Differenz-Spektren (*engl. decay-associated difference spectra, DADS*) konnte die Absorption der abnehmenden Spezies rekonstruiert werden (siehe Abbildung 55 **c**) blauer Graph). Das Absorptionsspektrum gleicht in vielerlei Hinsicht dem des **C** Isomers von **1**. Besonders die langwellige Schulter deutet auf eine ebenfalls *Z*-konfigurierte Doppelbindung der Spezies hin. Vergleich mit quantenchemisch berechneten UV/Vis-Spektren der Isomere von **1** erlaubt eine eindeutige Zuordnung.^[99] Bei der Spezies, die nach 1.5 ps aus dem angeregten Zustand von **A-1** entsteht und nach 3 ns thermisch relaxiert, handelt es sich folglich um das nun zum ersten Mal beobachtbare **B** Isomer des Motors **1**.

Die Abnahme der verbleibenden Absorption mit der stark rot verschobenen Absorptionsbande bei 550 nm (siehe Abbildung 55 **d**) pink gestrichelter Graph) verläuft noch langsamer. Mit einer Zeitkonstanten von 100 ns wird diese Spezies zurück in den Grundzustand **A-1** überführt und regeneriert dabei die verbliebene GSB (15 %) um etwas mehr als die Hälfte (daraus ergeben sich die genannten Quantenausbeuten). Folglich stellt dieser Reaktionspfad eine unproduktive Konkurrenzreaktion zur Doppelbindungsisomerisierung dar. Die langwellige Absorption dieser Spezies sowie die lange Lebensdauer und Umwandlung zurück in den Grundzustand **A-1** lassen vermuten, dass es sich dabei um den Triplettzustand ³**A-1*** handelt. Die quantenchemischen Rechnungen des angeregten Zustands untermauern diese Zuordnung (siehe Abbildung 52). Das Energieprofil zeigt einen möglichen Triplettpfad (**2**) auf, bei dem das System über ISC in den Triplettzustand übergehen kann bevor auf der Reaktionskoordinate ein Torsionswinkel von 90° um die Doppelbindung erreicht wurde.

Nachdem der Triplettzustand ³**A-1*** vollständig in den Grundzustand relaxiert ist, verbleibt eine langlebige Absorption. Diese ist mit der von **C-1** identisch (siehe Abbildung 55 **c**)). Daraus lässt sich schließen, dass die zuvor beschriebene Abnahme von **B-1** (innerhalb von 3 ns) ausschließlich zur Bildung von **C-1** führt. Eine Identifikation von **C-1** konnte jedoch erst nach vollständiger Abnahme von ³**A-1*** erfolgen, da beide Absorptionen überlappen. Aus der Zeitkonstanten von 3 ns bei 22 °C kann eine Aktivierungsbarriere von +5.8 kcal·mol⁻¹ für diese thermisch induzierte Helixinversion berechnet werden. Dieser Wert stimmt gut mit der der quantenchemischen Vorhersage von +5.54 kcal·mol⁻¹ für die entsprechende Barriere überein (siehe Kapitel 3.3.4.1 Abbildung 51).

Der zweite Teil der 360° Rotation wurde ausgehend vom **C** Isomer des Motors **1** untersucht. Abbildung 56 und Abbildung 57 zeigen den Verlauf der transienten Absorption auf fs–ps sowie μs–ms Zeitskala nach photochemischer Anregung von **C-1**.

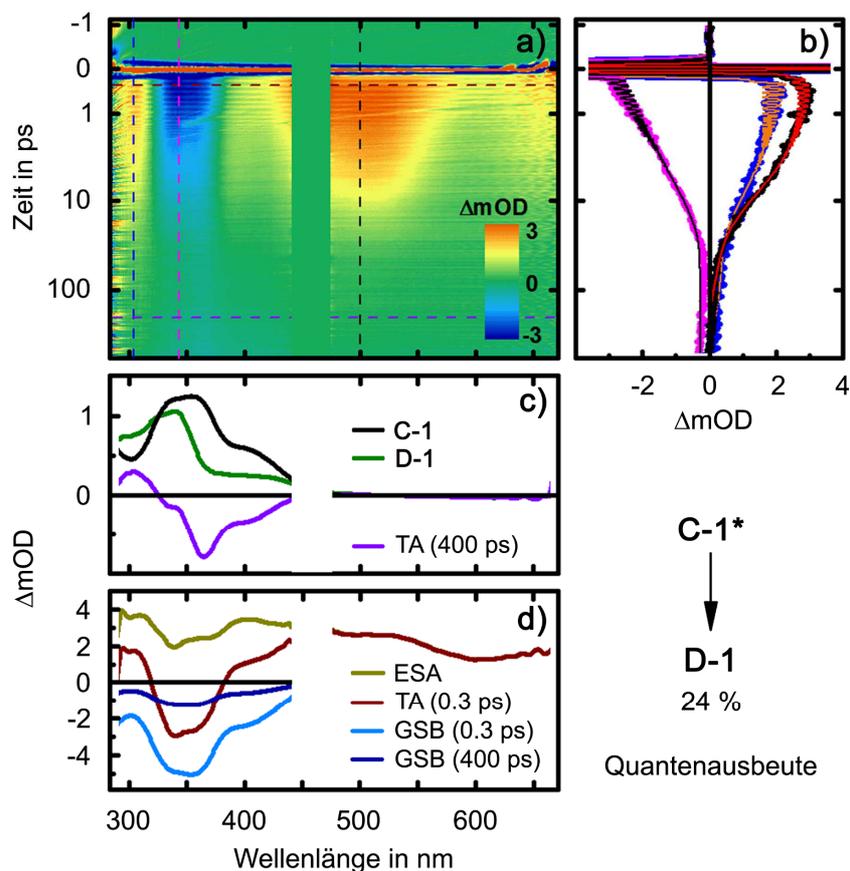


Abbildung 56 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten auf fs–ps Zeitskala nach photochemischer Anregung (460 nm) von **C-1** (CH_2Cl_2 , 22°C). Aus dem angeregten Zustand **C-1*** wird ausschließlich **D-1** (24 %) gebildet. **a)** Transiente Absorptionsspektren auf ps Zeitskala. **b)** Mathematischer Fit der Kinetiken ausgewählter Wellenlängen (Farbcode entspricht den gestrichelten Wellenlängen aus **a)**). **c)** Rekonstruiertes Absorptionsspektrum des Isomers **D-1** populiert aus **C-1***. **d)** TA nach 0.3 ps sowie daraus resultierende spektrale Rekonstruktionen der ESA sowie der GSB nach 0.3 ps. Vergleich der GSB nach 0.3 ps und 400 ps liefert die Quantenausbeute der Photoisomerisierung.^[VI]

Anregung von **C-1** mit 460 nm führt ebenfalls zu einer starken ESA die sich in diesem Fall über den gesamten Messbereich (285–700 nm) erstreckt (siehe Abbildung 56 **a)**). Der angeregte Zustand **C-1*** verschwindet innerhalb von 7.9 ns. Es entsteht eine neue langlebige Absorption und 76 % der GSB werden regeneriert (siehe Abbildung 56 **c)** und **d)**). Mittels spektraler Rekonstruktion zu einem späteren Zeitpunkt der Messung konnte das Absorptionsspektrum der neu entstandenen Spezies erhalten werden. Es ähnelt dem des **A** Isomers von **1** und besitzt ebenso wie dieses ein Plateau im langwelligen Absorptionsbereich, sodass eine *E*-konfigurierte Doppelbindung naheliegend ist. Vergleich mit den quantenchemisch berechneten UV/Vis-Spektren der Isomere von **1**^[99] erlaubt eine eindeutige Zuordnung der aus **C-1*** entstandenen Spezies zu **D-1** ($\Phi = 24 \pm 2\%$). Die Bildung eines Triplettzustandes konnte nicht beobachtet werden, obwohl die quantenchemischen Rechnungen des angeregten Zustands einen solchen nicht ausschließen (siehe Abbildung 53).

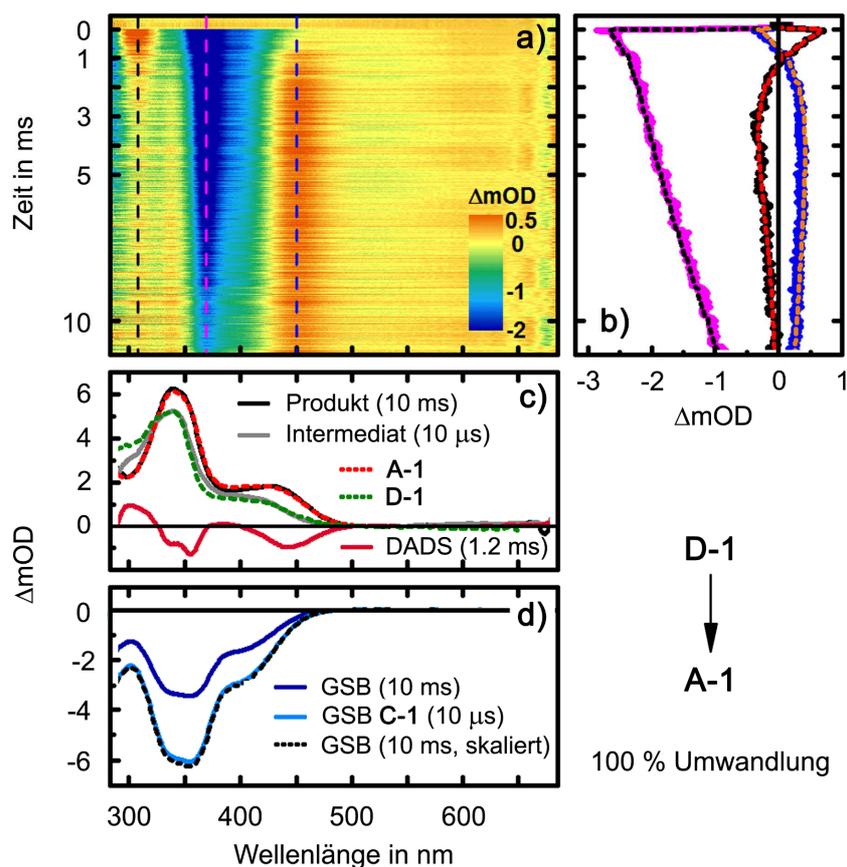


Abbildung 57 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten auf μs – ms Zeitskala nach photochemischer Anregung (350 nm) von **C-1** (CH_2Cl_2 , 22°C). Gezeigt wird die vollständige thermische Umwandlung des photogenerierten Zustandes **D-1** in **A-1**. **a)** Transiente Absorptionsspektren auf ms Zeitskala. **b)** Mathematischer Fit der Kinetik der Abnahme von **D-1**. **c)** Rekonstruiertes Absorptionsspektrum des Produktes aus **D-1** (schwarz) entspricht **A-1**, wie Vergleich mit dem Reinspektrum von **A** zeigt. **d)** Das Signal der GSB bleibt über 10 ms hinweg konstant (skaliert an die messtechnisch bedingte Abnahme des Signals aufgrund der Durchflusszelle).^[VI]

Auf der ns – μs Zeitskala konnten keine weiteren spektralen Veränderungen beobachtet werden. Erst eine separate Messung auf der ms Zeitskala erlaubte die thermische Abnahme des **D** Isomers bei 22°C zu verfolgen. Mit einer Zeitkonstanten von 1.2 ms wird **D-1** vollständig in **A-1** überführt (siehe Abbildung 57 **a)**, **b)** schwarzer Graph und **c)**). Die GSB bleibt bis auf die messtechnisch bedingte Abnahme des Signals identisch (siehe Abbildung 57 **d)**). Zuvor konnte die thermische induzierte Helixinversion von **D** zu **A** bereits mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie (-90°C) analysiert werden.^[99] Für diesen thermischen Prozess wurde eine Aktivierungsbarriere von $+13.14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt (siehe Kapitel 3.3.4.1 Abbildung 51), den die transienten Daten nun mit einem kaum abweichenden Wert von $+12.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestätigen. Des Weiteren erlaubte diese Messmethode erstmals die vollständige Umwandlung von **D** zu **A** bei 23°C zu beobachten. Demzufolge muss der Energieunterschied zwischen den beiden isomeren Formen mindestens $1.84 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen.

Ähnliche Ergebnisse liefern auch die zeitaufgelösten Messungen des methylierten HTI-Motors **5**.^[160] Abbildung 58 und Abbildung 59 zeigen den Verlauf der transienten Absorption auf fs–ps sowie ns– μ s Zeitskala nach photochemischer Anregung von **A-5**.

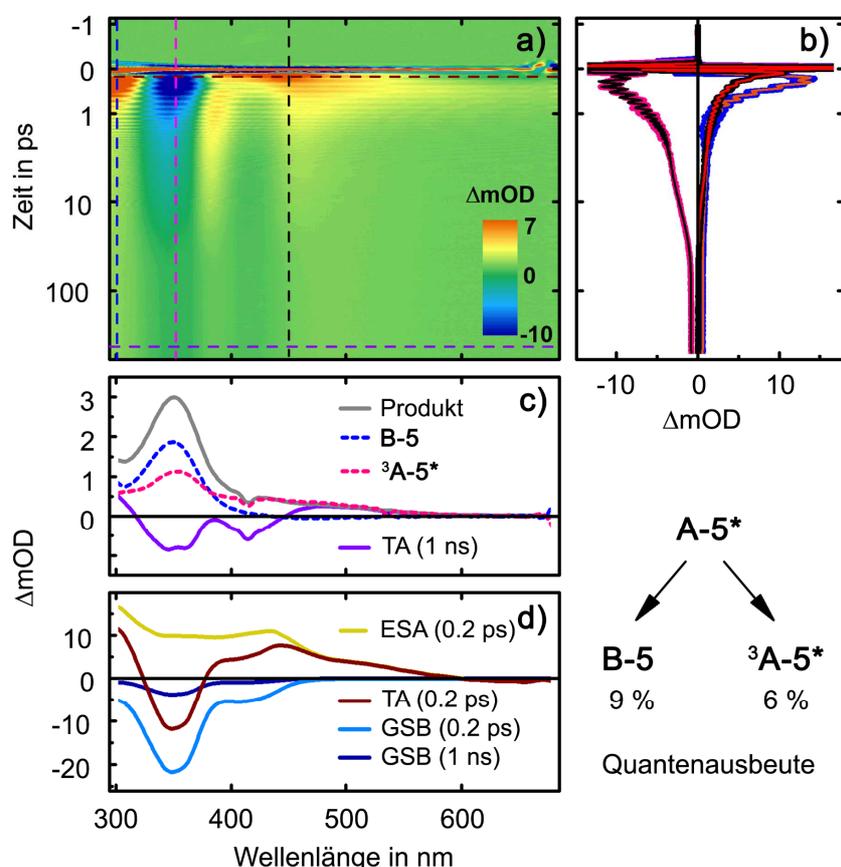


Abbildung 58 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten auf fs–ps Zeitskala nach photochemischer Anregung (420 nm) von **A-5** (CH_2Cl_2 , 22°C). Aus dem angeregten Zustand **A-5*** werden sowohl **B-5** (9 %) als auch $^3\text{A-5}^*$ (6 %) populiert. **a)** Transiente Absorptionsspektren auf ps Zeitskala. **b)** Mathematischer Fit der Kinetiken ausgewählter Wellenlängen (Farbcode entspricht den gestrichelten Wellenlängen aus **a)**). **c)** Rekonstruierte Absorptionen des Produkt-Mischspektrums sowie des Isomers **B-5** und Tripletzustandes $^3\text{A-5}^*$ aus der TA 1 ns nach photochemischer Anregung. **d)** TA nach 0.2 ps sowie daraus resultierende spektrale Rekonstruktionen der ESA und des GSB. Vergleich des GSB nach 0.2 ps mit dem GSB nach 1 ns liefert die summierte Quantenausbeute der Photoprozesse. Aus dieser lassen sich die Quantenausbeuten der einzelnen Reaktionen bestimmen.^[VI]

Nach Anregung von **A-5** ist wie zu erwarten eine deutliche ESA beobachtbar (siehe Abbildung 58 **a)**). Mit einer Zeitkonstanten von 120 fs findet eine erste Änderung dieser Absorption statt, die auf eine strukturelle Relaxation ($^3\text{A-5}^*$) zurückzuführen ist. Die Hauptabnahme des Signals findet allerdings innerhalb von 330 fs statt und kann der Umwandlung von **A-5*** zu **B-5** zugeordnet werden. Nachfolgend sind noch schwächere spektrale Änderungen bis zu 8 ps nach photochemischer Anregung beobachtbar. Diese können durch thermisches Kühlen im Grundzustand von **B-5** erklärt werden. Die verbleibende Absorption (siehe Abbildung 58 **c)** grauer Graph) setzt sich analog zu Motor **1** aus zwei verschiedenen

Spezies zusammen und besitzt ebenfalls einen stark rotverschobenen Absorptionsausläufer. Die beiden Kinetiken von $^3\text{A-5}^*$ und **B-5** zu differenzieren und die Absorptionsspektren zu rekonstruieren (siehe Abbildung 58 c)) war im Falle von Motor **5** nun deutlich einfacher, da sich die nachfolgenden Dynamiken zeitlich stärker voneinander unterscheiden. Vergleich der GSB nach 0.2 ps und 1 ns (siehe Abbildung 58 d)) zeigt, dass insgesamt 15 % der ursprünglich angeregten Moleküle im Tripletzustand $^3\text{A-5}^*$ ($\Phi = 6 \pm 2\%$) sind oder in Photoprodukt **B-5** ($\Phi = 9 \pm 2\%$) umgewandelt wurden. Die Quantenausbeuten der einzelnen Prozesse lassen sich aus den nachfolgenden Dynamiken erschließen.

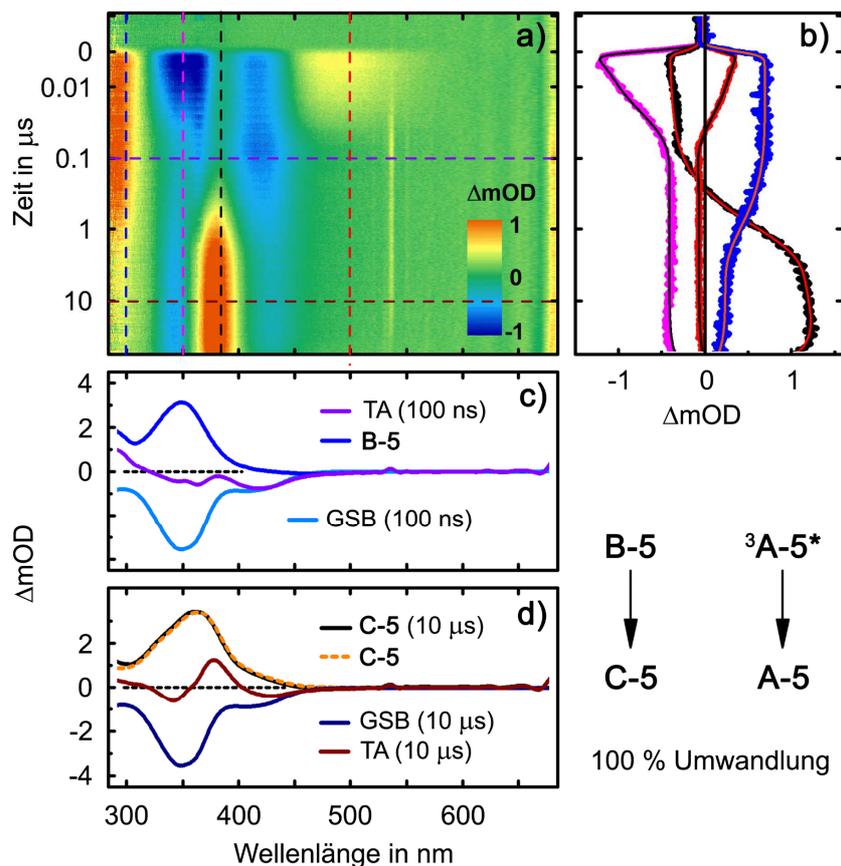


Abbildung 59 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten auf ns– μs Zeitskala nach photochemischer Anregung (420 nm) von **A-5** (CH_2Cl_2 , 22°C). Gezeigt wird die vollständige thermische Umwandlung der photogenerierten Zustände **B-5** und $^3\text{A-5}^*$ in **C-5** und **A-5**. **a)** Transiente Absorptionsspektren auf μs Zeitskala. **b)** Mathematischer Fit der Kinetiken der Abnahme von **B-5** und $^3\text{A-5}^*$. **c)** Rekonstruiertes Absorptionsspektrum von **B-5** aus TA nach 100 ns. **d)** Rekonstruiertes Absorptionsspektrum des Produktes aus **B-5** nach 10 μs (schwarz) entspricht **C-5**, wie Vergleich mit dem Reinspektrum von **C** zeigt.^[VI]

Das Produkt Mischspektrum bestehend aus $^3\text{A-5}^*$ und **B-5** zeigt mit zwei deutlich unterschiedlichen Zeitkonstanten spektrale Veränderungen. Innerhalb von 25 ns fällt $^3\text{A-5}^*$ zurück in den Grundzustand **A-5** und regeneriert dabei 40 % der verbliebenen GSB (demnach ergibt sich 4:6 für $^3\text{A-5}^*:\text{B-5}$ und daraus die genannten Quantenausbeuten). Der stark rotverschobene Absorptionsverlauf sowie die Abnahmekinetik zurück zu **A-5** gleichen dem Verhalten von $^3\text{A-1}^*$ und erlauben eine sichere Zuordnung

der Spezies zum Triplettzustand $^3\mathbf{A-5}^*$. Analog zu Motor **1** ist der Triplettpfad ein unproduktiver Photoprozess bezüglich der Motofunktion. Innerhalb von 990 ns wird das Signal von **B-5** vollständig und ausschließlich in **C-5** umgewandelt. Die GSB bleibt während des thermischen Prozesses unverändert. Aus der Zeitkonstanten von 990 ns bei 22 °C ergibt sich eine Aktivierungsbarriere von $+9.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Helixinversion von **B-5** zu **C-5**. Dieser Wert ist etwas niedriger als die quantenchemische Vorhersage von $+10.10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die entsprechende Barriere (siehe Kapitel 3.3.4.1 Abbildung 51).

Die starke spektrale Trennung dieser beiden Prozesse im Vergleich zu Motor **1** ist auf die kürzere Lebensdauer des Triplettzustandes sowie die höhere Aktivierungsbarriere für die thermische Helixinversion von **B** zu **C** zurückzuführen. Vermutlich ist sowohl das schnelle ISC zum Triplettzustand sowie die zügige Rückkehr zum Grundzustand der ähnlichen Energie der entsprechenden Triplettzustände und Singulettzustände sowie konischen Durchschneidungen geschuldet.

Der zweite Teil der transienten Daten für die 360° Rotation ist in Abbildung 60 und Abbildung 61 dargestellt. Gezeigt wird der Verlauf der transienten Absorption in fs-ps sowie ns- μ s nach photochemischer Anregung von **C-5**.

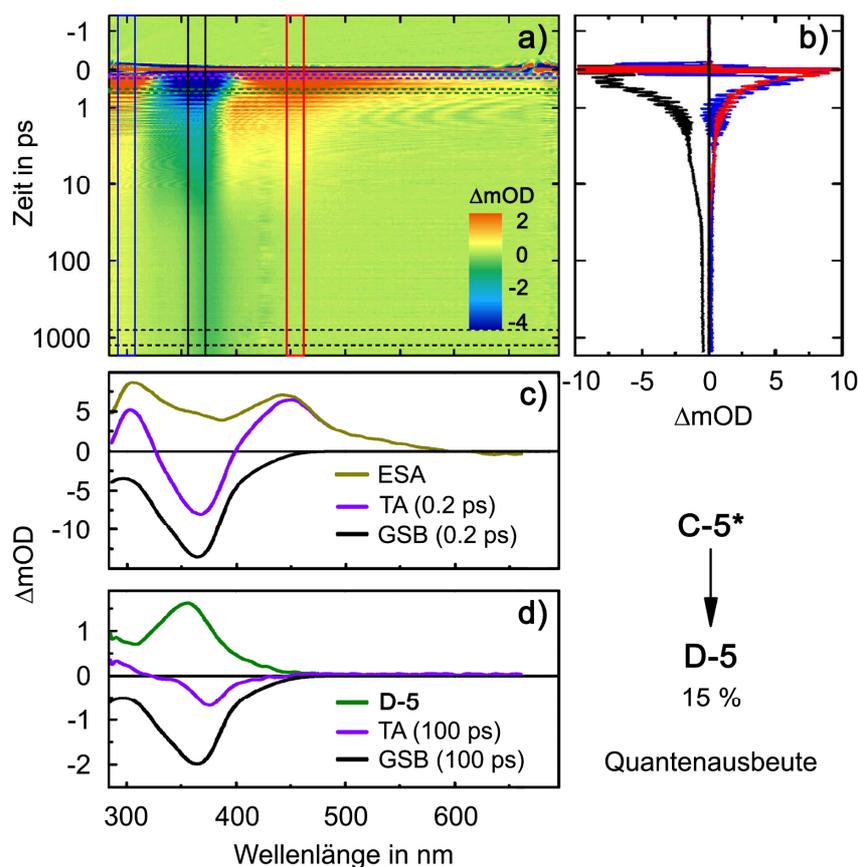


Abbildung 60 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten auf fs–ps Zeitskala nach photochemischer Anregung (420 nm) von **C-5** (CH_2Cl_2 , 22°C). Aus dem angeregten Zustand **C-5*** wird **D-5** (15 %) gebildet. **a)** Transiente Absorptionsspektren auf ps Zeitskala. **b)** Mathematischer Fit der Kinetiken ausgewählter Wellenlängen (Farbcode entspricht den farblich markierten Wellenlängen aus **a)**). **c)** Rekonstruierte Absorptionsspektren der ESA und des GSB aus der TA nach 0.2 ps. **d)** Rekonstruiertes Absorptionsspektrum von **D-5** sowie des GSB aus der TA nach 100 ps. Vergleich der GSB nach 0.2 ps und 100 ps liefert die Quantenausbeute der Photoisomerisierung.^[VI]

Auch die zweite Photoreaktion ausgehend vom **C** Isomer von **5** ist im Verlauf ähnlich wie die des Motors **1**. Erneut konnte keine Triplettbildung beobachtet werden. Sofort nach der Anregung von **C-5** finden rasche spektrale Veränderungen der ESA mit einer Zeitkonstanten von 100 fs statt. Innerhalb von 370 fs verschwindet der angeregte Zustand **C-5***, während die GSB zu 85 % regeneriert wird (vergleiche GSB Abbildung 60 **c)** und **d)**). Nach thermischem Kühlen mit einer Zeitkonstante von 5.2 ps ist **D-5** ($\Phi = 15 \pm 3\%$) das einzige beobachtbare Photoprodukt der Reaktion. Die Zuordnung zum **D** Isomer konnte anhand der vergleichsweise langen Lebensdauer und mithilfe von quantenchemisch berechneten UV/Vis-Spektren (siehe Kapitel 3.3.2.1 Abbildung 40) eindeutig erfolgen. Die Quantenausbeute ermittelt aus der transienten Messung stimmt gut mit dem zuvor experimentell bestimmten Wert von 17 % überein (siehe Kapitel 3.3.2.2).

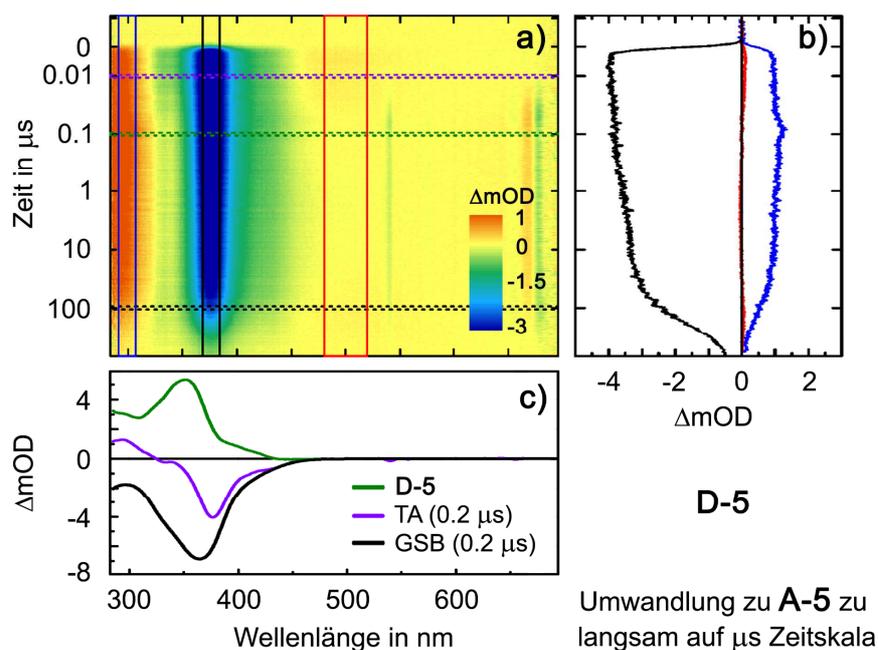


Abbildung 61 Zeitaufgelöste transiente Absorptionsdaten auf ns- μs Zeitskala nach photochemischer Anregung (420 nm) von **C-5** (CH_2Cl_2 , 22°C). Das **D-5** Signal bleibt über den Beobachtungszeitraum konstant, da die Isomerisierung zu **A-5** zu langsam verläuft, um sie im gewählten Zeitfenster beobachten zu können. **a)** Transiente Absorptionsspektren auf μs Zeitskala. **b)** Mathematischer Fit der Kinetik verschiedener Wellenlängen (Farbcode entspricht den farbig markierten Wellenlängen aus **a)**). **c)** Rekonstruierte Absorptionsspektren von **D-5** sowie des GSB aus der TA nach 0.2 μs .^[VI]

Die thermisch induzierte Helixinversion von **D-5** zu **A-5** kann im Zeitfenster von ns- μs nach photochemischer Anregung nicht beobachtet werden. Das Signal des **D** Isomers bleibt über den gesamten Verlauf der zeitaufgelösten Messung konstant (siehe Abbildung 61), da die Dauer der Isomerisierung den Messzeitraum von 1000 μs deutlich überschreitet. Eine separate transiente Absorptionsspektromessung im Zeitregime von ms nach Photoanregung wie bei Motor **1** wurde diesmal nicht durchgeführt. Jedoch konnte die Helixinversion bereits mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.3.3.1 Abbildung 46) nachgewiesen und eingehend analysiert werden.

Mithilfe der zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektromessungen und der quantenchemischen Rechnungen gelang eine umfassende kinetische sowie thermodynamische Beschreibung der HTI-basierten Motoren sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand. Erstmals konnte die Existenz des **B** Isomers nachgewiesen werden und damit die Unidirektionalität der 360° Drehung sowie der postulierte Rotationsmechanismus direkt bewiesen werden. Abbildung 62 fasst die Ergebnisse der transienten Absorptionsspektromessungen nochmals zusammen und stellt die Rotationszyklen beider Motoren einander direkt gegenüber.

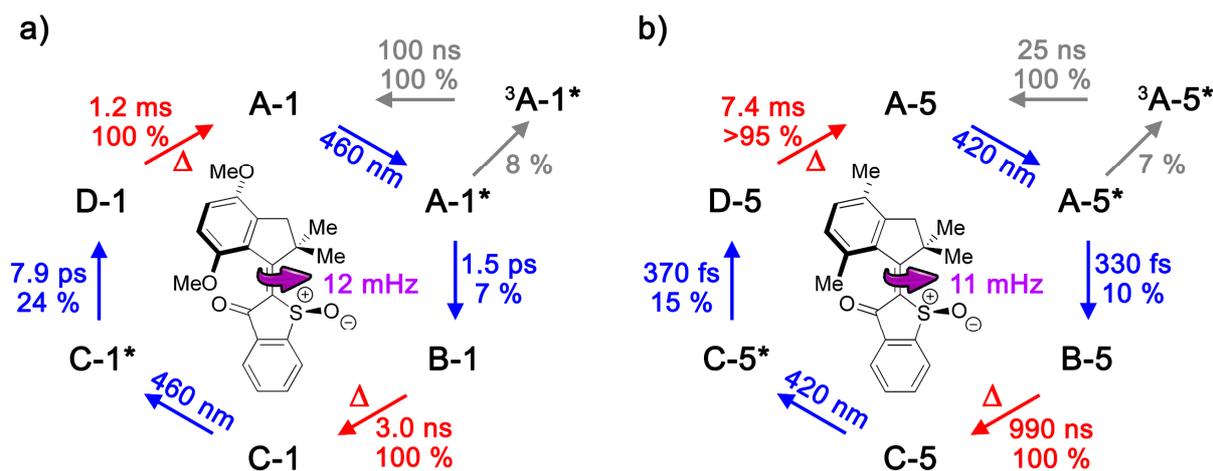


Abbildung 62 Quantitative Beschreibung der Rotationszyklen (22 °C, CH₂Cl₂) der transient vermessenen HTI-Motoren. Prozesse im angeregten Zustand sind blau (Singulett-Pfad) und grau (Tripletts-Pfad) dargestellt. Thermische Umwandlungen im Grundzustand sind rot gezeigt. Die angegebenen Rotationsfrequenzen (lila) beziehen sich auf 22 °C unter realistischen Bestrahlungsbedingungen. Gerechnet wurden mit 2 mL einer 0.1 mM Motor-Lösung in einer 1025 mm Quarzküvette unter 100 mW·cm⁻² Bestrahlungsleistung einer 350 nm Lichtquelle. **a)** Erster HTI-basierter Motor **1** der Gruppe *Dube*. **b)** Methylierter Motor **5**. Die Lebensdauer von **D-5** wurde mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bei -80 °C bestimmt (siehe Kapitel 3.3.3.1 Abbildung 46) und linear auf 22 °C extrapoliert.

Die Photoisomerisierung von **A** nach **B** verläuft im Falle von Motor **1** innerhalb von 1.5 ps, während Motor **5** nur 330 fs benötigt. Die zugehörigen Quantenausbeuten sind vergleichbar und betragen 7 % bzw. 10 %. Bei beiden Motorderivaten wird neben dem **B** Isomer auch ein Triplettszustand ³**A*** populierte. Dieser relaxiert innerhalb von 100 ns bei **1** bzw. 25 ns bei **5** zurück in den Grundzustand des jeweiligen **A** Isomers und stellt einen unproduktiven Konkurrenzprozess dar. Die zugehörigen Quantenausbeuten für diese Identitäts-Reaktionen sind ähnlich und betragen 8 % bzw. 7 %. Ausgehend von dem jeweiligen **B** Isomer findet ausschließlich eine thermisch induzierte Helixinversion in das entsprechende **C** Isomer statt. Die Umwandlung ist bei beiden Motorderivaten vollständig und verläuft im Falle von Motor **1** innerhalb von nur 3.0 ns, während Motor **5** mit 990 ns erheblich länger benötigt. Dies entspricht zugehörigen Aktivierungsenergien für die Helixinversion von +5.8 kcal·mol⁻¹ bzw. +9.2 kcal·mol⁻¹. Die Werte stimmen gut mit den entsprechenden quantenchemischen Rechnungen überein (siehe Kapitel 3.3.4.1 Abbildung 51) und belegen den starken Zusammenhang zwischen sterischem Anspruch des Indanon-Teils und der entsprechenden Barriere der Helixinversion. Die Photoisomerisierung von **C** nach **D** erfolgt bei Motor **1** in 7.9 ps. Motor **5** benötigt für denselben Prozess nur 370 fs. Im Vergleich zum ersten Photoschritt sind zwar die Quantenausbeuten beider Motorderivate signifikant höher, jedoch weichen sie diesmal deutlicher voneinander ab. Die Quantenausbeute von Motor **1** beträgt 24 %, die von Motor **5** ist merklich geringer und liegt bei 15 %. Die Population eines Triplettszustandes konnte bei Anregung der **C** Isomere nicht beobachtet werden, sodass ein derartiger unproduktiver Reaktionspfad

entfällt. Die thermisch induzierte Helixinversion von **D** nach **A** vollendet die 360° Rotation und regeneriert das jeweilige Startisomer der Motoren. Bei **1** konnte die vollständige thermische Umwandlung bei 22 °C innerhalb von 1.2 ms beobachtet werden. Das entspricht einer zugehörigen Aktivierungsenergie von +12.9 kcal·mol⁻¹, die sehr gut mit dem ermittelten Wert der Tieftemperatur-NMR-Messungen übereinstimmt (siehe Kapitel 3.3.4.1 Abbildung 51). Im Falle von Motor **5** wurde keine gleichartige Messung durchgeführt. Aus der Aktivierungsenergie der Tieftemperatur-NMR-Messungen von +14.38 kcal·mol⁻¹ lässt sich jedoch die Dauer der Helixinversion bei 22 °C linear extrapolieren. Mit einer Zeitkonstanten von 7.4 ms läuft diese im selben Zeitregime ab wie bei **1**.

Aus dem direkten Vergleich der beiden untersuchten Motorderivate wird deutlich, auf welche Weise die unterschiedliche Substitution in 4- und 7-Position am Indanon-Teil den Grund- und angeregten Zustand beeinflussen. Eine erhöhte Sterik bei zugleich geringerer Elektronendichte führt zu schnelleren Dynamiken im angeregten Zustand. Sowohl **A*** als auch **C*** werden bei Motor **5** schneller depopuliert als bei Motor **1**. Das deutet auf kleinere Barrieren im angeregten Zustand hin und erklärt die schneller ablaufenden Photoisomerisierungen im Falle von **5**. Einen umgekehrten Trend zeigen die Prozesse im Grundzustand. Bei größerer sterischer Hinderung und kleinerer Elektronendichte laufen die thermischen Helixinversionen langsamer ab. Dabei wird durch die Substitution wie erwartet besonders stark die Barriere der Umwandlung von **B** zu **C** und damit die Lebensdauer des **B** Isomers beeinflusst. Minimal ändert sich jedoch auch die höhere thermische Barriere der **D** zu **A** Helixinversion. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn anhand dieser die theoretisch erreichbare Maximalgeschwindigkeit der Motoren ermittelt wird. Während bei 22°C der erste HTI-basierte Motor **1** eine Frequenz von bis zu 1 kHz erreichen kann, liegt die Maximalgeschwindigkeit des methylierten Motors **5** bei nur 114 Hz. Grundannahme dieser Berechnungen ist, dass das metastabile **D** Isomer stets ausreichend populiert ist und daher den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Drehbewegung darstellt. Unter realistischen Bestrahlungsbedingungen ist dies jedoch aufgrund der niedrigen Quantenausbeuten beider Photoisomerisierungen nicht der Fall.^[197] Werden diese in die Berechnungen miteinbezogen ergeben sich bei Bestrahlung von 2 mL einer 0.1 mM Motor-Lösung mit Licht der Wellenlänge 350 nm und einer Leistung von 100 mW·cm⁻² tatsächliche Frequenzen von 12 mHz für **1** und 11 mHz für **5**. Um die Effizienz und tatsächliche Rotationsgeschwindigkeit künftiger Motoren zu steigern, gilt es daher die Quantenausbeuten der Photoschritte zu erhöhen und unproduktive Photoreaktionen wie z. B. Triplettbildung zu vermeiden. Vergleich der Quantenausbeuten von **1** und **5** zeigt, dass sich die unterschiedliche Substitution besonders auf einen der beiden Photoschritte auswirkt. Während die Quantenausbeute der photoinduzierten Umwandlung von **A** nach **B** für beide Motorderivate ähnlich ist, zeigt sich ein signifikanter Unterschied bei der Photoisomerisierung von **C** nach **D**. Die Quantenausbeute sinkt bei Substitution der Methoxygruppe durch Methyl und damit bei höherem sterischem Anspruch und geringerer Elektronendichte. Vielversprechend für eine Steigerung scheint daher die Substitution mit elektronendonierenden Gruppen mit mäßigem sterischem Anspruch.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Projektes war das bislang nicht beobachtbare **B** Isomer HTI-basierter Motoren nachzuweisen, um den postulierten Rotationszyklus dieser vielversprechenden Motor-Klasse direkt zu beweisen. Eine Verlängerung der Lebensdauer von Isomer **B** sollte durch Anheben der Barriere der zugehörigen thermischen Helixinversion von **B** nach **C** erreicht werden. Gelingen sollte dies anhand eines Motorderivats mit erhöhtem sterischem Anspruch um die zentrale Doppelbindung, konkret durch Modifikation des Indanon-Teils des Motors in 7-Position.

Zu diesem Zweck wurde der methylierte HTI-Motor **5** synthetisiert und vollständig charakterisiert.^[170] Wann immer möglich wurden dabei quantenchemische Berechnungen^[IV] zur Unterstützung der experimentellen Daten herangezogen.

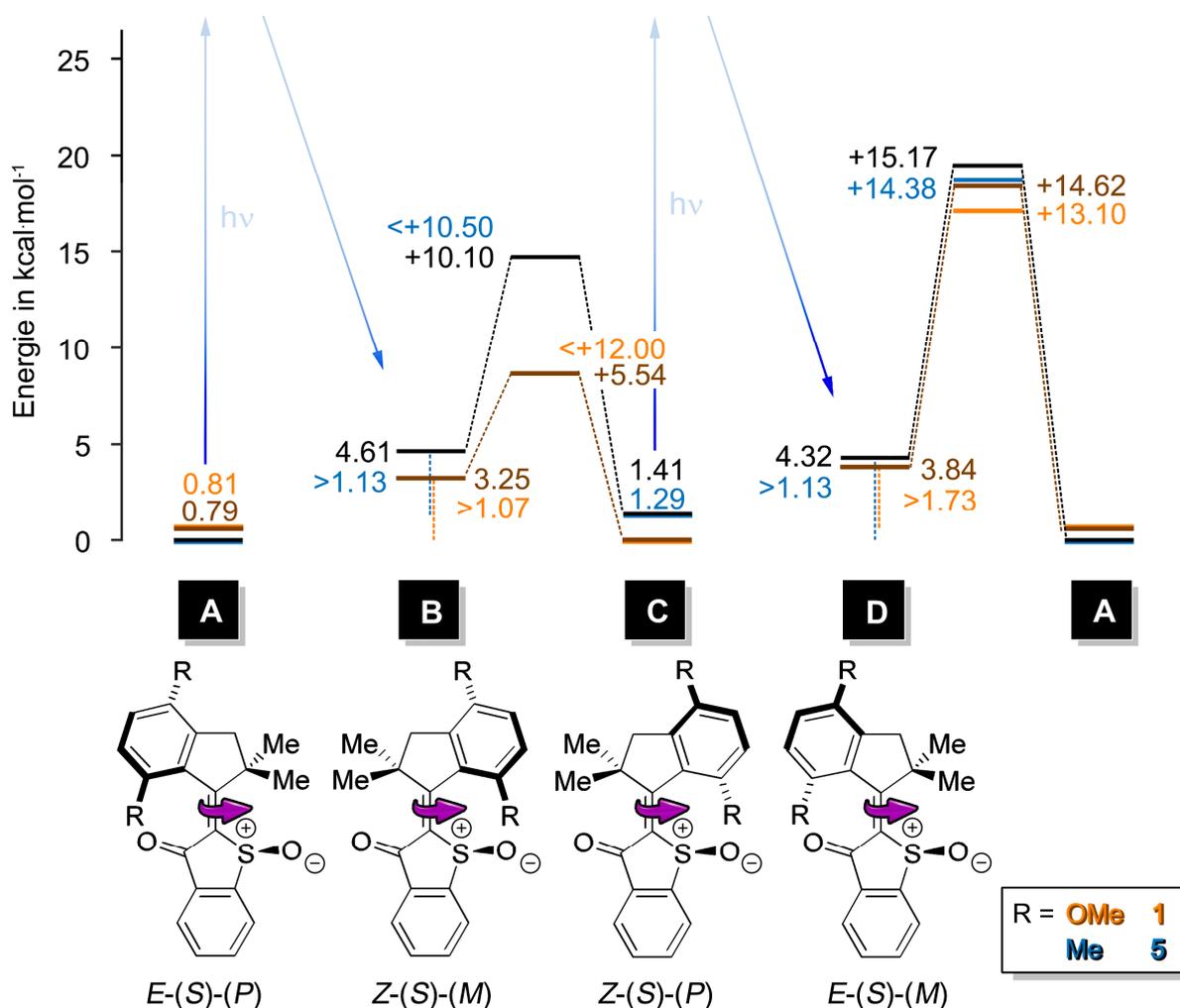


Abbildung 63 Energieprofil des ersten HTI-basierten Motors **1** sowie des Motors **5** im Vergleich.^[99] Die Isomere **A–D** sind am Beispiel der (S)-konfigurierten Strukturen gezeigt. Alle berechneten (schwarz bzw. braun) und experimentell ermittelten Energiewerte (blau bzw. orange) sind in kcal·mol⁻¹ angegeben. Sämtliche quantenchemischen Rechnungen wurden mittels DFT auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel durchgeführt.^[IV]

Die erfolgreiche Herstellung von Motor **5** gelang über eine neue Syntheseroute, die von *Ludwig Huber*^[II] entwickelt wurde. Statt einer einzelnen, verknüpfenden Kondensations-Reaktion, welche sonst die zentrale Doppelbindung des Motors formt und den sterischen Anspruch generiert, wurde bei dieser neuen Methode die sterische Hinderung im Laufe der Synthese schrittweise erhöht und die Doppelbindung zu einem früheren Zeitpunkt eingeführt. Die bei 23 °C stabilen Isomere von **5** wurden mit chiraler HPLC getrennt und eingehend untersucht. Mittels Kristallstrukturdaten sowie 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie gelang eine eindeutige Identifizierung der jeweiligen (*R*)- und (*S*)-konfigurierten **A** und **C** Isomere sowie eine detaillierte strukturelle Analyse dieser. Im Zuge dessen konnte zudem bewiesen werden, dass es sich bei dem chiralen Sulfoxid um eine stabile, unveränderliche Stereoinformation des Motorsystems handelt. Eine Racemisierung konnte selbst nach andauerndem Heizen (12 h, 100 °C) nicht beobachtet werden. Des Weiteren wurde das Absorptions- und Schaltverhalten von **5** bei 23 °C untersucht. Dazu wurden UV/Vis- und CD-Spektren, die Zusammensetzung verschiedener photostationärer Zustände und Quantenausbeuten der Photoisomerisierungen bestimmt. Die Analyse der Motorfunktion erfolgte bei tiefer Temperatur mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. *In situ* Bestrahlung des Motors im gekühlten NMR-Gerät und Nachverfolgung der daraus resultierenden thermischen Prozesse lieferte einen sorgfältigen Einblick in die energetischen Zusammenhänge des Motorsystems im Grundzustand. Eine neu optimierte Lösemittelmischung (4:1 CD₂Cl₂:CS₂) erlaubte dabei sogar Messungen bei –105 °C durchzuführen. Trotzdem war eine Beobachtung des **B** Isomers spektroskopisch nicht möglich. Analog zu den Untersuchungen des ersten HTI-basierten Motors **1** der Gruppe *Dube* konnten ausschließlich drei von postulierten vier Isomeren der unidirektionalen 360° Rotation nachgewiesen werden.^[99] Vergleich der Energieprofile von **5** und **1** ließ jedoch auf eine zielführende Veränderung der Energielandschaft durch den sterisch anspruchsvolleren Indanon-Teil schließen. Laut quantenchemischen Berechnungen konnte die betreffende thermische Barriere der **B** zu **C** Helixinversion bereits von +5.54 kcal·mol⁻¹ bei **1** auf +10.10 kcal·mol⁻¹ bei **5** angehoben werden.

Um die Substitutionseffekte sorgfältig zu analysieren und das **B** Isomer doch noch nachweisen zu können, wurden die beiden Motorderivate **1** und **5** mittels Ultrakurzzeitspektroskopie untersucht. In Kooperationen mit Physikern der Arbeitsgruppe *Riedle*^[VI] wurden nach photochemischer Anregung der Motoren zeitaufgelöste transiente Absorptionmessungen auf fs–ms Zeitskala durchgeführt.^[160,172] Zur Unterstützung bei der Auswertung der transienten Daten wurden quantenchemische Rechnungen des angeregten Zustands von **1** hinzugezogen. Diese wurden in einer weiteren Kooperation mit theoretischen Chemikern der Arbeitsgruppe *de Vivie-Riedle*^[VIII] erhalten.^[172] Mithilfe der transienten Daten gelang erstmals eine vollständige 360° Rotation HTI-basierter Motoren Schritt für Schritt bei 22 °C nachzuverfolgen. Dabei wurde die Existenz des **B** Isomers bestätigt. Der postulierte Rotationszyklus der eine Umwandlung der Motorisomere in definierter Reihenfolge von **A**→**B**→**C**→**D**→**A** vorhersagt, konnte bewiesen werden. Neben den Isomeren, die Teil der Drehbewegung sind, wurde bei Anregung der **A** Isomere die Population eines Triplettzustands beobachtet. Dieser relaxiert nach Anregung zurück

in das jeweilige **A** Isomer und stellt einen unproduktiven Konkurrenzprozess zur Motordrehung dar. Die transienten Daten erlaubten eine ganzheitliche kinetische und thermodynamische Beschreibung der Motorsysteme sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand. Sämtliche transient bestimmten thermischen Barrieren, bestätigten die zuvor mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie erhaltenen Werte und die quantenchemischen Berechnungen. Es konnte ein tieferer Einblick in die Photoprozesse erhalten werden. Die Geschwindigkeiten aller Photoreaktionen wurden quantifiziert sowie deren Effizienz in Form von Quantenausbeuten bestimmt.

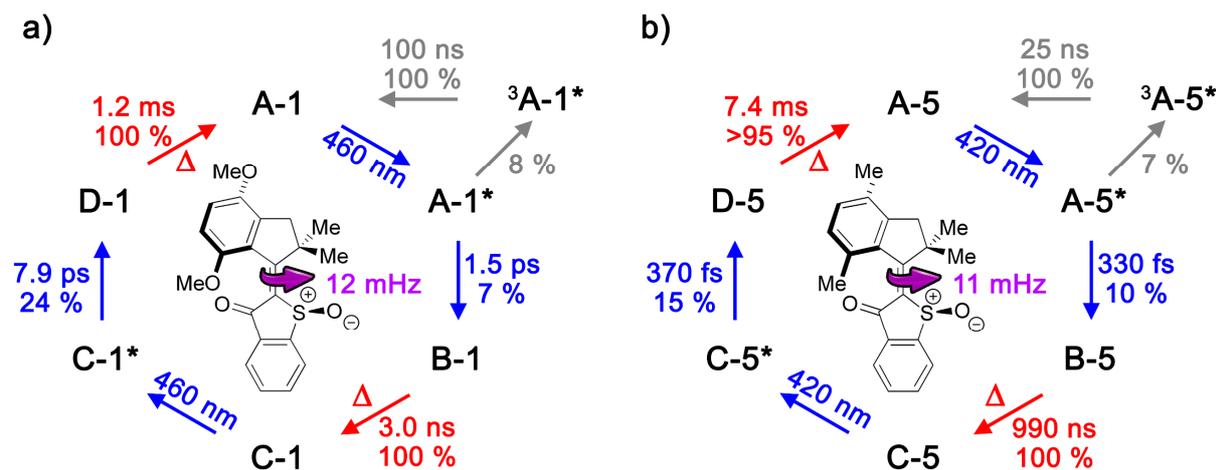


Abbildung 64 Quantitative Beschreibung der Rotationszyklen (22 °C, CH₂Cl₂) ermittelt aus transienten Absorptionsdaten. Prozesse im angeregten Zustand sind blau (Singulett-Pfad) und grau (Triplet-Pfad) dargestellt. Thermische Umwandlungen im Grundzustand sind rot gezeichnet. **a)** Erster HTI-basierter Motor **1** der Gruppe *Dube*. **b)** Methylierter Motor **5**. Die Lebensdauer von **D-5** wurde mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie bei –80 °C bestimmt und linear auf 22 °C extrapoliert.

Deutlich wurde, wie essenziell hohe Quantenausbeuten der Photoreaktionen für die tatsächliche Motorperformance sind. Unter realistischen Bestrahlungsbedingungen können sonst die geschwindigkeitslimitierenden Prozesse nicht ausreichend populiert werden, sodass die Photoisomerisierungen selbst zu den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten im Motorzyklus werden und die Rotationsgeschwindigkeit drosseln. Aus der Analyse der Substitutionseffekte konnten elektronendonierende Gruppen mit mäßig sterischem Anspruch als vielversprechende Reste ermittelt werden. Sie könnten bei gleichem Substitutionsmuster zu effizienteren Motorderivaten mit höheren Quantenausbeuten führen.

Durch den Austausch der Methoxy- durch Methylgruppen konnte die thermische Barriere der **B** zu **C** Helixinversion bereits deutlich angehoben werden. Die korrekte Stellschraube zur Modifikation der Lebensdauer von **B** wurde somit erfolgreich gefunden.

Mithilfe der neuen leistungsstarken Synthesemethode gelang *Ludwig Huber* et. al. die Herstellung vieler sterisch anspruchsvoller HTI-Motoren mit Substituenten am Indanon-Teil. Unter diesen auch ein an der

7-Position des Rotors *iso*-Propyl (*iPr*) substituiertes Derivat, welches der aller erste HTI-Motor war, der über diese Syntheseroute zugänglich wurde. Dieser *iPr*-HTI-Motor erlaubte zudem auch erstmals die direkte experimentelle Beobachtung aller vier Isomere und deren Umwandlungen ineinander mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie (siehe Abbildung 65).

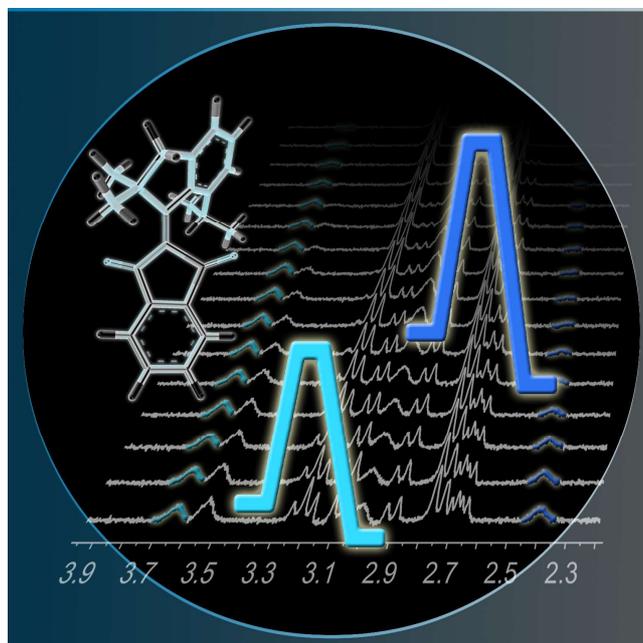


Abbildung 65 Titelbild der ersten Publikation von *Huber et al.* betreffend des *iPr*-HTI-Motors. Neben der Molekülstruktur sind Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren, die erstmals das **B** Isomer (hellblau) des Rotationszyklus HTI-basierter Motoren zeigen, dargestellt.^[170] Copyright © 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Die transienten Daten des *iPr*-HTI-Motors sowie die experimentellen Ergebnisse anderer sterisch anspruchsvoller Derivate bestätigten und erweiterten die beschriebenen Erkenntnisse und Trends hinsichtlich Einfluss der Substitution am Indanon-Teil. Die Ergebnisse wurden zusammen mit dem methylierten Motor **5** veröffentlicht und können im Detail in den entsprechenden Referenzen nachgelesen werden.^[160,163,170]

Nachdem die Funktionsweise und Eigenschaften HTI-basierter Motoren nun eingehend verstanden wurden, besteht der nächste große Schritt in der Integration dieser interessanten Motorklasse in größere supramolekulare Einheiten und Prozesse. Eine Funktionalisierung des Grundkörpers ist hinsichtlich dessen ein vielversprechender Ansatzpunkt und eröffnet zahlreiche Perspektiven. Das nächste Kapitel beschäftigt sich daher mit chlorierten HTI-Motoren und deren Eigenschaften.

4 Chlorierte HTI-Motoren – Substitution am Thioindigo-Teil

4.1 Einführung und Zielsetzung

Im Ausblick des vorherigen Kapitels wurde bereits darauf hingewiesen, dass ein übergeordnetes Ziel die Integration molekularer Motoren in größere supramolekulare Einheiten und komplexere Prozesse ist. Um dies zu erreichen, ist eine Funktionalisierung des Grundkörpers ein erster wichtiger Schritt. Eine Halogenierung im Speziellen eröffnet zahlreiche synthetische Perspektiven und stellt deshalb einen vielseitigen und interessanten Ausgangspunkt dar. Damit einhergehend stellt sich jedoch die wichtige Frage, inwiefern eine Modifikation die Eigenschaften und Funktion des Motors beeinflusst.

Im Zuge dieses Projektes sollte daher der Einfluss einer Substitution am Thioindigo-Teil des Motors untersucht werden. Dazu sollten drei dichlorierte Motorderivate unterschiedlichen Substitutionsmusters hergestellt und charakterisiert werden.

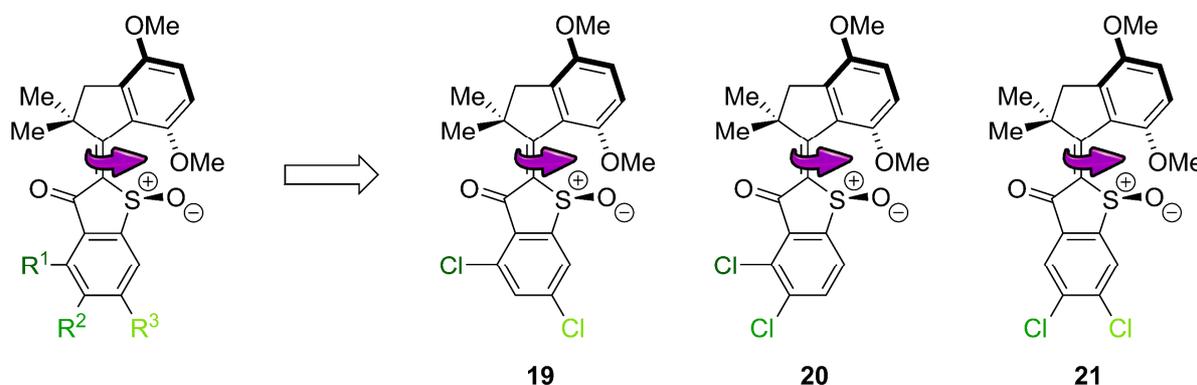


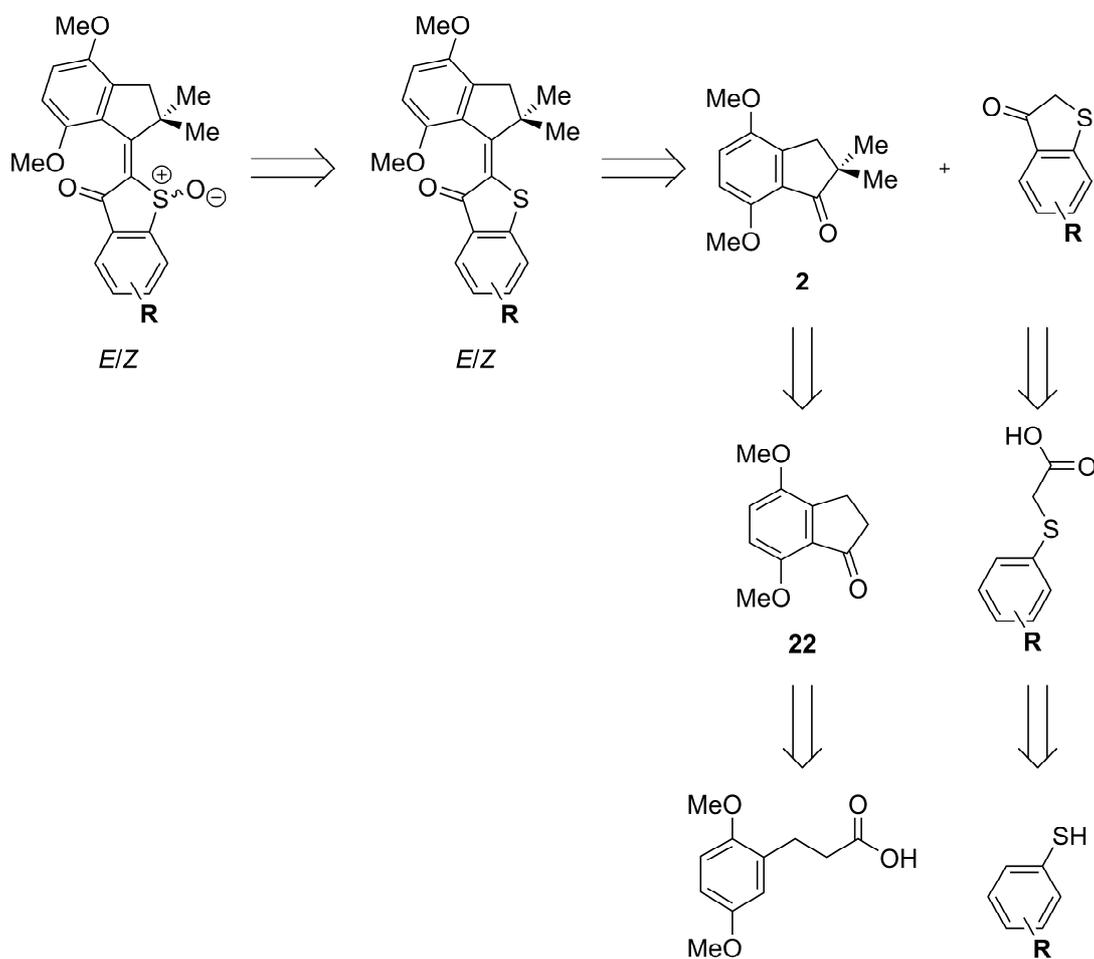
Abbildung 66 HTI-Motorderivate **19**, **20** und **21** mit zweifach chloriertem Thioindigo-Teil an unterschiedlich kombinierten Positionen R^1 , R^2 und R^3 . Die Molekülstrukturen sind beispielhaft an den stabilen (*S*)-konfigurierten *C*-Isomeren (*Z*-(*S*)-(P)) gezeigt.

Untersucht werden sollte der Einfluss der Substituenten auf strukturelle und photochemische Eigenschaften. Darüber hinaus sollte die Motorfunktion aller chlorierten Derivate bewiesen und der Einfluss der Halogenierung auf das Energieprofil analysiert werden.

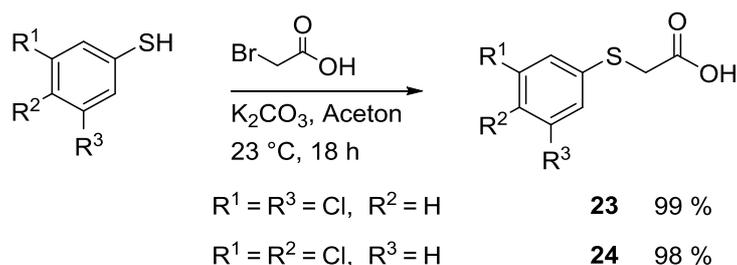
Sämtliche Daten zum chlorierten HTI-Motor **19** wurden bereits publiziert und können unter den entsprechenden Referenzen nachgelesen werden.^[161,169] Zum Vergleich mit dem unsubstituierten Vertreter wurde der erste HTI-basierte Motor **1** der Arbeitsgruppe *Dube* von *Güntner et al.* herangezogen.^[99]

4.2 Synthese

Die zweifach-chlorierten HTI-Motorderivate sind ausschließlich am Thioindigo-Teil modifiziert. Die Indanon-Teile der Motoren sind identisch mit dem des ersten HTI-basierten Motors **1** und tragen jeweils eine Methoxygruppe in 4- und 7-Position sowie zwei Methylgruppen in 2-Position. In unmittelbarer Nähe zur zentralen Doppelbindung liegen somit keine Veränderungen vor, sodass von ähnlichen sterischen Verhältnissen bei den chlorierten Spezies und dem ersten HTI-basierten Motor **1** ausgegangen werden kann. Für die Herstellung der chlorierten Motoren wurde daher die Synthese von **1** als Vorbild gewählt.^[99] Schema 18 zeigt die Syntheseroute anhand eines verallgemeinerten HTI-basierten molekularen Motors mit substituiertem Thioindigo-Teil aus retrospektivischer Sicht.

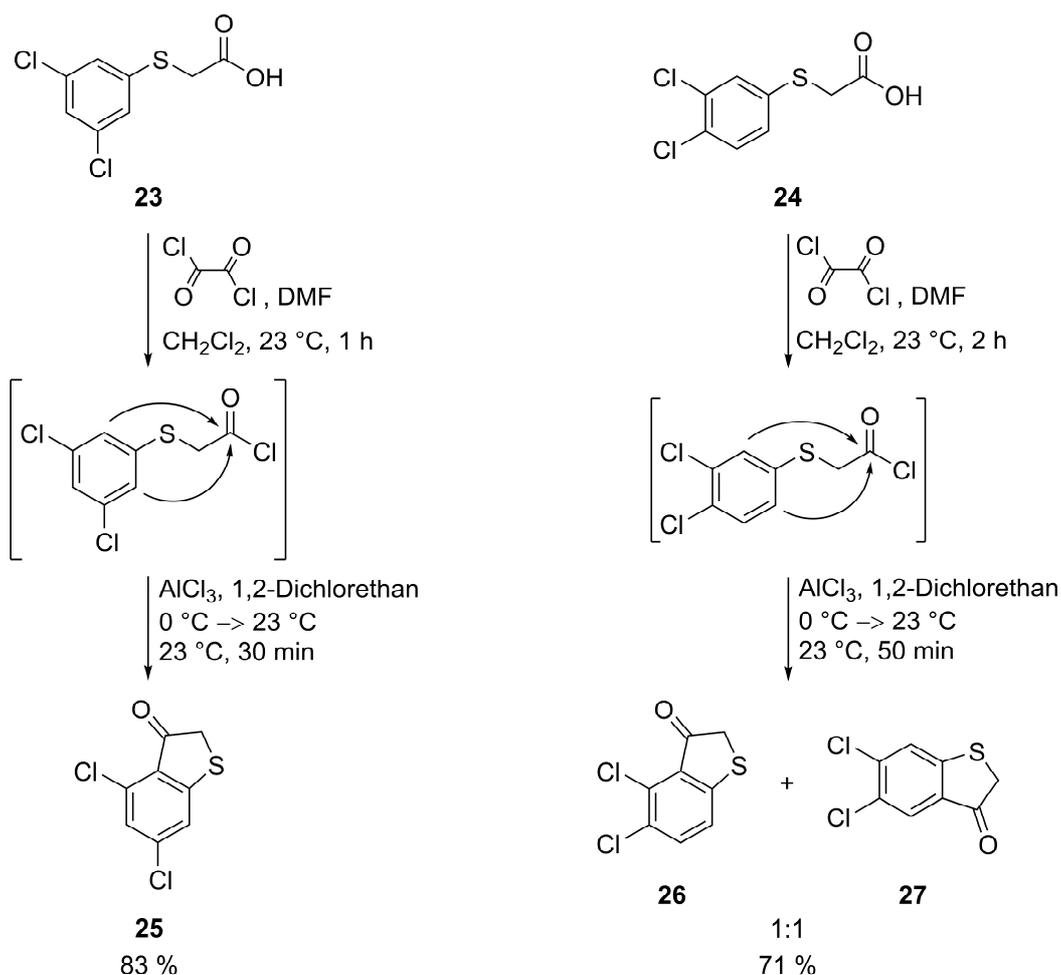


Schema 18 Verallgemeinerte Retrosynthese HTI-basierter molekularer Motoren mit substituiertem Thioindigo-Teil. **R** symbolisiert nicht spezifizierte Reste am Thioindigo-Teil und dessen Vorstufen. Die Synthese lässt sich auf die kommerziell erhältliche 3-(2,5-Dimethoxyphenyl)propansäure und das entsprechend substituierte Thiophenol zurückführen. Zur vereinfachten Darstellung sind für HTI- und Motor-Struktur repräsentativ jeweils nur die *E*-konfigurierten Isomere gezeigt.



Schema 20 Synthese der Carbonsäure-Vorstufen **23** und **24** ausgehend von den kommerziell erhältlichen dichlorierten Thiophenolen.

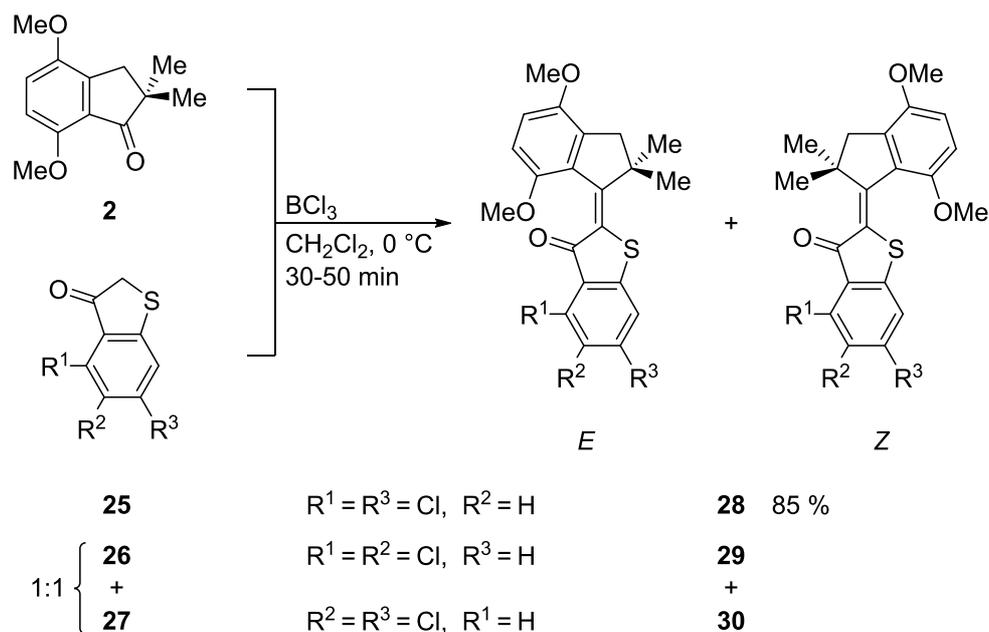
Die jeweiligen Dichlorthiophenole wurden mittels Kaliumcarbonat deprotoniert. Anschließend wurden die Thiolate mit Bromessigsäure zur Reaktion gebracht. Die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen lieferten unter Abspaltung von Bromid die jeweiligen zugehörigen Carbonsäurederivate **23** bzw. **24** in exzellenten Ausbeuten von 99 % bzw. 98 %. Diese wurden ohne säulenchromatographische Reinigung sofort weiter zu den entsprechenden Benzothiophenonen umgesetzt. Die Ringschlussreaktionen wurden in Anlehnung an die Synthesevorschrift des ersten HTI-basierten Motors **1** der Gruppe *Dube* durchgeführt.^[99]



Schema 21 Synthese der Dichlorbenzothiophenone **25**, **26** und **27** ausgehend von den entsprechenden zweifach chlorierten Carbonsäurederivaten **23** und **24**. Die intramolekulare Cyclisierung erfolgt nach Carbonsäure-Aktivierung über eine *Friedel-Crafts*-Acylierung.

Für die intramolekulare Cyclisierung wurde einleitend die Carbonsäuregruppe aktiviert. Dazu wurde **23** bzw. **24** unter Luft- und Wasserausschluss mit Oxalylchlorid und katalytischen Mengen Dimethylformamid (DMF) versetzt. DMF reagierte mit Oxalylchlorid und formte das reaktive *Vilsmeier*-Reagenz Imidchlorid, welches die jeweilige Carbonsäure chlorierte. Die *in situ* gebildeten reaktiven Carbonsäurechloride wurden sofort weiter mit Aluminiumchlorid umgesetzt. Die intramolekularen *Friedel-Crafts*-Acylierungen lieferten unter Abspaltung von Chlorid die unterschiedlichen Benzothiophenonderivate. Ausgehend von **23** wurde ausschließlich **25** in guter Ausbeute von 83 % erhalten. Die Ringschlussreaktion beider *ortho*-Positionen führt in diesem Fall zu ein und demselben Produkt. Anders verhielt es sich bei der Cyclisierung der Carbonsäure **24**. Je nachdem von welcher *o*-Position aus der nukleophile Angriff erfolgte, wurde Dichlorbenzothiophenon **26** oder **27** gebildet. Chlor-Substituenten sind sowohl *ortho* als auch *para* dirigierend, jedoch ist in diesem Substitutionsmuster keine Position eindeutig bevorzugt. Die zweifach chlorierten Benzothiophenone wurden daher als 1:1 Gemisch mit einer guten Ausbeute von 71 % erhalten. Bemerkenswert ist, dass die Stabilität aller chlorierten Vertreter deutlich über der des unsubstituierten Derivats liegt. Eine Dimerisierung an Luftsauerstoff zu Thioindigo ist nur sehr langsam beobachtbar. Daher lassen sich die Dichlorbenzothiophenone auch säulenchromatographisch aufreinigen und müssen nicht sofort als Rohprodukt weiter umgesetzt werden. Eine Trennung von **26** und **27** gelang jedoch aufgrund des sehr ähnlichen Trennverhaltens nicht. Die anschließenden Reaktionen wurden deshalb mit einem gereinigten 1:1 Gemisch bestehend aus beiden Regioisomeren durchgeführt.

Im nächsten Schritt wurden die einzelnen Bausteine miteinander verknüpft, um die chlorierten HTIs zu erhalten. Synthetisch wurde dazu ähnlich wie beim ersten HTI-basierten Motor **1** eine *Lewis*-Säure katalysierte Kondensationsmethode gewählt.^[99] Allerdings wurden die Reaktionsbedingungen nach einer optimierten Synthesevorschrift von *Edgar Uhl*^[VIII] angepasst.

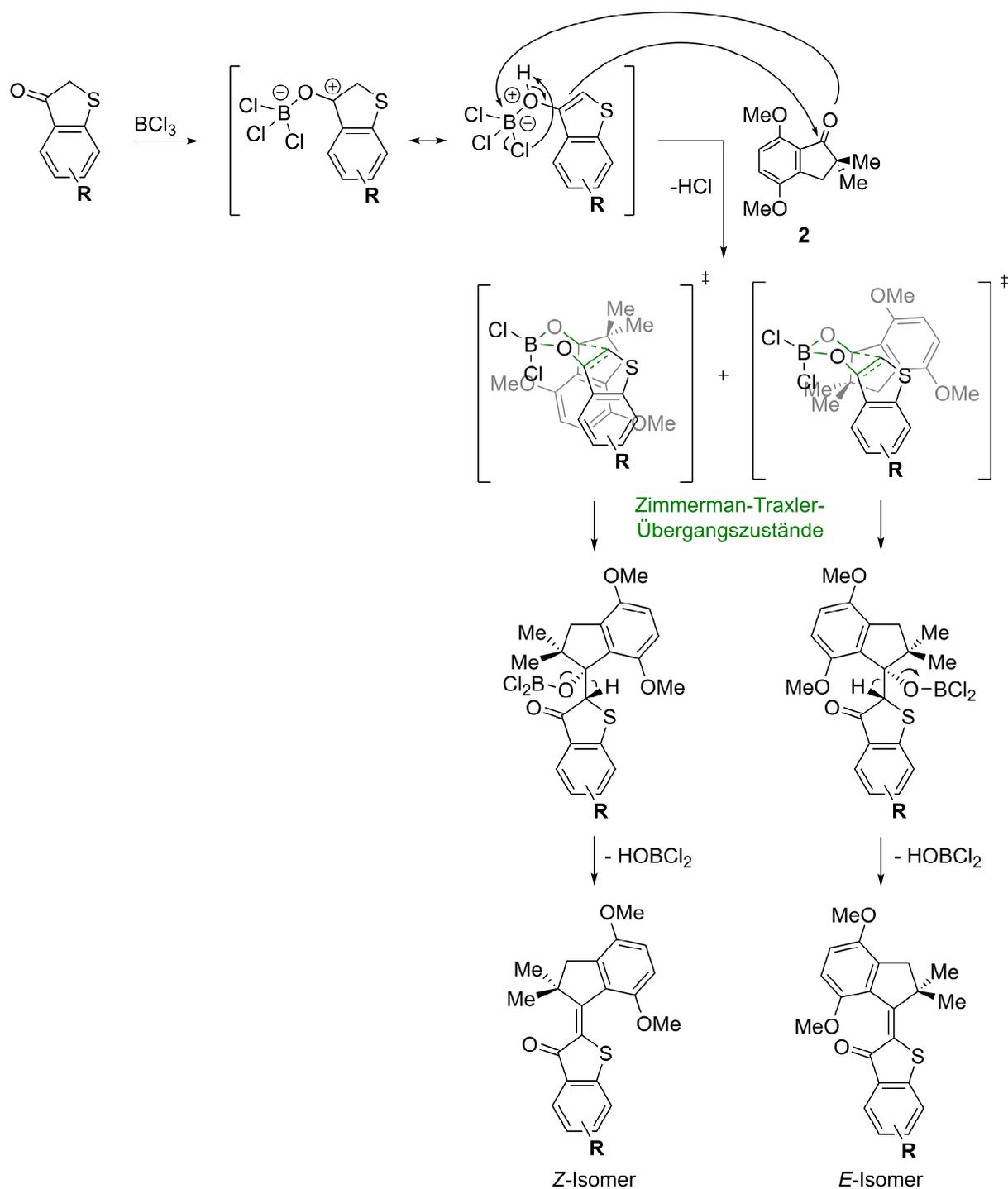


Schema 22 Synthese der *E*- und *Z*-konfigurierten Dichlor-HTIs **28**, **29** und **30** aus den entsprechend substituierten Benzothiophenonderivaten **25**, **26** und **27** sowie Indanon **2**. **26** und **27** wurden als 1:1 Gemisch in der Kondensationsreaktion eingesetzt. Die Zusammensetzung und Ausbeute des resultierenden Produktgemisches aus *E/Z*-**29** und *E/Z*-**30** konnte nicht bestimmt werden.

Die zweifach chlorierten Benzothiophenonderivate (**25** und **26:27** 1:1) wurden jeweils mit Indanon **2** umgesetzt. Als *Lewis*-Säure wurde BCl_3 verwendet. Ausgehend von **25** konnte so HTI **28** als *E*- und *Z*-Isomer in sehr guter Ausbeute von 85 % hergestellt werden. Aus der 1:1 Mischung von **26** und **27** wurde eine Produktmischung aus *E/Z*-**29** und *E/Z*-**30** erhalten. Eine Trennung und Aufreinigung der Isomere war mittels Säulenchromatographie nicht möglich, weshalb keine Ausbeuten bestimmt werden konnten und diese HTIs als unsauberes Gemisch weiter umgesetzt wurden.

Mit BF_3 als Katalysator der Kondensationsreaktion, welches bei der Synthese des ersten HTI-basierten Motors **1** verwendet wurde, konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Entscheidend für den Erfolg der Reaktion war zudem die Reihenfolge, in der die Zugabe der einzelnen Reaktanden erfolgte, sowie die Temperatur der Lösungen. Die beiden HTI-Bausteine wurden in separaten Kolben unter Luft- und Sauerstoffausschluss in CH_2Cl_2 gelöst. Die Indanon-Lösung wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$, die Benzothiophenon-Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde letztere Lösung mit BCl_3 versetzt und das kalte Reaktionsgemisch so zügig wie möglich zur Indanon-Lösung gegeben. Gemeinsames Vorlegen der Edukte vor Zugabe von BCl_3 , versetzen der Indanon-Lösung mit der *Lewis*-Säure oder höhere Temperaturen führten jeweils zu deutlich niedrigeren Ausbeuten $< 30\%$. Eine identifizierbare Nebenreaktion war dabei die Entschützung einer Methoxygruppe des Indanons. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da *Lewis*-Säure katalysierte Entschützungen diverser Ether bereits in der Literatur beschrieben sind.^[201]

Schema 23 gibt einen Überblick über den möglichen Reaktionsmechanismus der Kondensation.

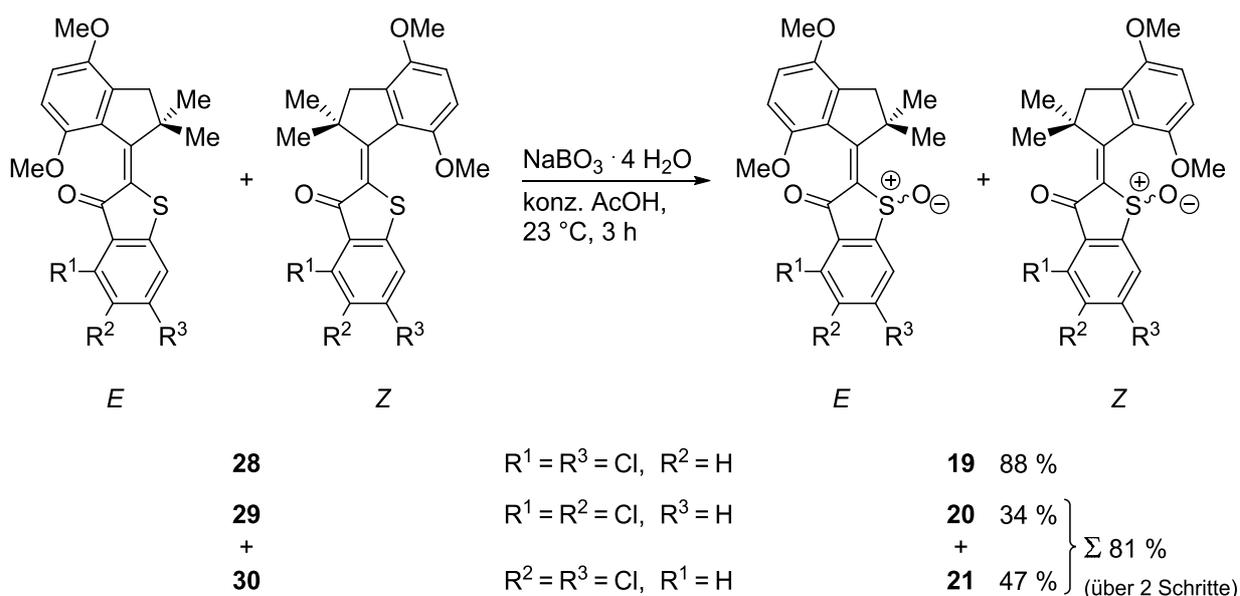


Schema 23 Möglicher Mechanismus der BCl_3 katalysierten Kondensationsreaktion von Benzothiophenonen mit Indanon **2** zu *E*- und *Z*-konfigurierten HTIs. **R** symbolisiert nicht spezifizierte Reste am Benzothiophenon und Thioindigo-Teil des Motors.

Im dargestellten Mechanismus wird davon ausgegangen, dass Benzothiophenon von der *Lewis*-Säure aktiviert wird. Anschließend können mit **2** zwei unterschiedliche *Zimmerman-Traxler*-Übergangszustände eingegangen werden.^[202] Durch Formen der C-C-Bindung werden zwei neue Stereozentren gebildet. Aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Orientierung des Indanons folgen aus den Übergangszuständen somit unterschiedliche Intermediate, deren Konfiguration am neu geformten

Stereozentrum des Indanon-Teils gegensätzlich ist. Eliminierung von Dichlorhydroxyboran generiert die zentrale Doppelbindung und es resultieren die *E*- bzw. *Z*-konfigurierten HTIs. Prinzipiell könnte BCl_3 auch an die Carbonylfunktion des Indanons **2** binden und dieses für die Kondensation aktivieren. Es würden die gleichen *Zimmermann-Traxler*-Übergangszustände geformt und auf die gleiche Weise zu den HTIs gelangt werden. Nachdem jedoch bei der Synthese besonders auf die Reihenfolge der Reaktanden geachtet werden muss und eine Mischung aus Benzothiophenon und *Lewis*-Säure auf die Indanon-Lösung gegeben wird, scheint die Aktivierung von Benzothiophenon, wie im abgebildeten Mechanismus, wahrscheinlicher.

Im letzten Schritt der Synthese wurden die HTIs zu den entsprechenden Motoren oxidiert. Die racemischen Oxidationsreaktionen wurden nach dem Vorbild des in Kapitel 3 beschriebenen methylierten Motors **5** mit Natriumperborat-Tetrahydrat in konzentrierter Essigsäure durchgeführt.^[170] Zur besseren Löslichkeit der HTIs wurden bei Bedarf einige Tropfen EtOAc zugesetzt und während der Reaktion kräftig gerührt, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Mechanistische Details zur Oxidationsreaktion können Kapitel 3.2 Schema 15 entnommen werden.



Schema 24 Oxidation der zweifach chlorierten *E/Z*-HTIs **28**, **29** und **30** zu den entsprechenden Motoren **19**, **20** und **21**. **29** und **30** wurden als unsauberes Gemisch unbekanntes Verhältnisses umgesetzt. In diesem Fall beziehen sich die Ausbeuten über 2 Schritte auf das 1:1 Gemisch der Benzothiophenone **26** und **27**, die in der vorangegangenen Kondensationsreaktion (siehe *Schema 22*) eingesetzt wurden.

Wie besonders deutlich an der Ausbeute von Motor *E/Z*-**19** erkennbar ist, konnten auch die chlorierten HTI-Derivate erfolgreich oxidiert werden. *E/Z*-**29** und *E/Z*-**30** konnten zuvor nicht separiert und von Verunreinigungen befreit werden. Aus diesem Grund wurde das unsaubere Gemisch dieser HTIs aus der Kondensationsreaktion in der Oxidationsreaktion eingesetzt. Nach der Oxidation war eine säulenchromatographische Trennung aller isomeren Formen ohne Probleme möglich. *E/Z*-**20** und *E/Z*-

21 wurden über zwei Schritte hinweg (Kondensation Schema 22 und Oxidation Schema 24) in guter Gesamtausbeute von 81 % erhalten. Anzumerken ist, dass eine Oxidation bei 23 °C mittels Überschuss von H₂O₂ oder mCPBA nur geringfügige Ausbeuten lieferte. Erhöhte Temperatur führte hauptamtlich zur Bildung der jeweiligen Sulfone.

Neben den *E*- und *Z*-Isomeren der chlorierten Motoren, die im Folgenden (siehe Kapitel 4.3.1.1) genauer betrachtet werden, konnten auch einige Zwischenprodukte im Verlauf der Synthese kristallisiert werden. Aus welchem Lösemittel die Kristalle erhalten werden konnten, ist in der jeweiligen Synthesevorschrift in Kapitel 7.3.1 angegeben. Details zu den Kristallstrukturen können Kapitel 8 entnommen werden.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Diskussion der Ergebnisse soll besonders Motor **19** im Vordergrund stehen, da dieser Dichlormotor in folgenden Projekten (siehe Kapitel 5 und 6) weiterführende Anwendung fand. Einige Datensätze werden aus diesem Grund beispielhaft nur an **19** gezeigt. Sämtliche zu Vergleichszwecken aufgeführte Daten des unsubstituierten HTI-Motors **1** wurden durch *Manuel Güntner* und *Monika Schildhauer* erhoben und wurden der entsprechenden Referenz entnommen worden.^[99]

4.3.1 Konformationsanalyse

Die chlorierten molekularen Motoren **19**, **20** und **21** tragen die gleichen drei Stereodeskriptoren wie ihre HTI-basierten Vorgänger (**1**, **5**, etc.) aus der Arbeitsgruppe *Dube*.^[99,172] Diese bestehen aus der Konfiguration der Doppelbindung (*E* bzw. *Z*), der Stereoinformation des Sulfoxids ((*R*) bzw. (*S*)) und der Helizität des Moleküls ((*M*) bzw. (*P*)). Folglich existieren auch hier jeweils acht verschiedene isomere Formen pro Motor, die in Abbildung 67 dargestellt sind.

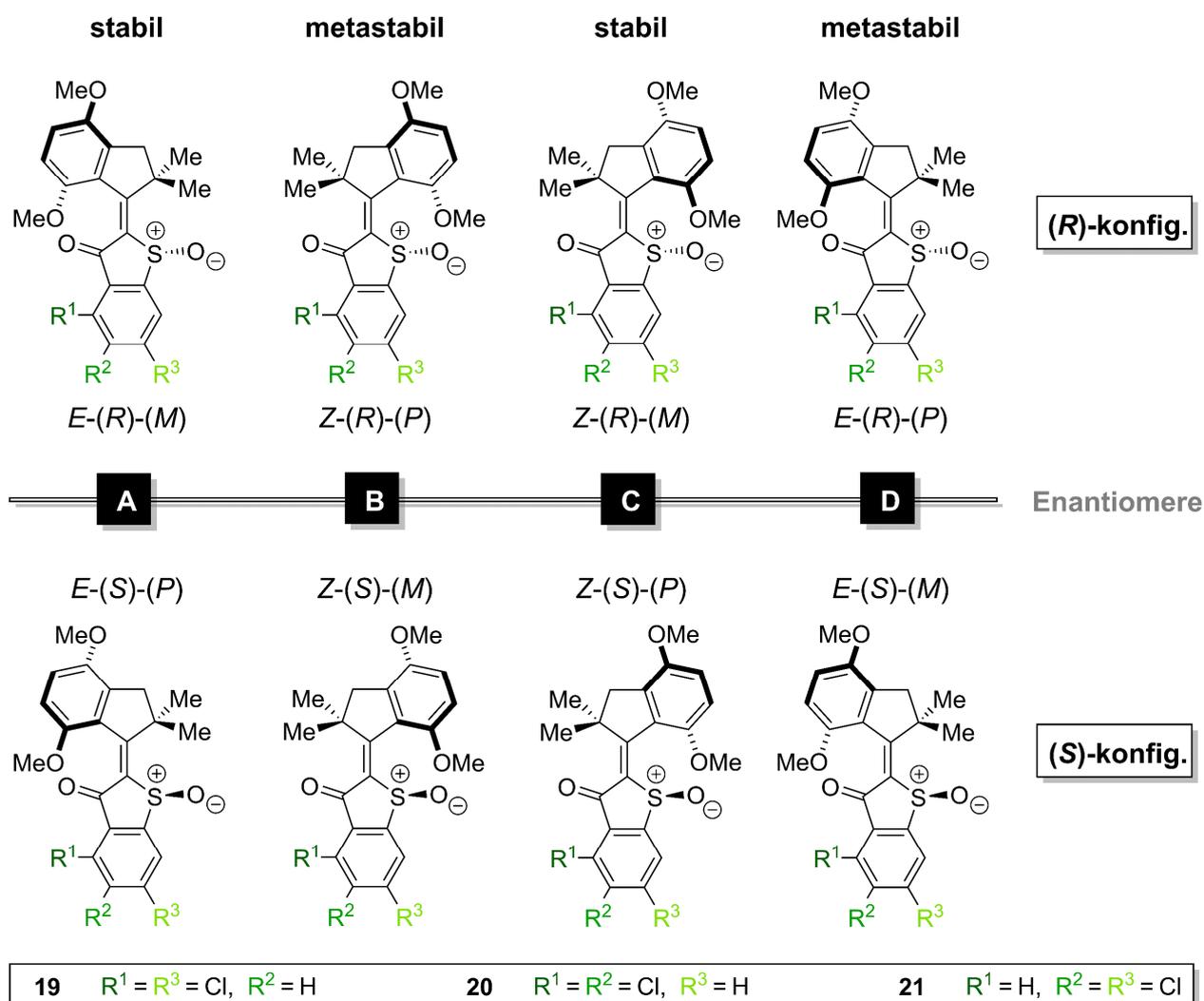


Abbildung 67 Absolute Stereokonfigurationen der chlorierten molekularen Motoren **19**, **20** und **21**. Die Bezeichnungen stabil bzw. metastabil beziehen sich auf die relativen thermischen Stabilitäten der Isomere bei 23 °C.

Nachdem der Aufbau der chlorierten Motoren bis auf ihre Substituenten am Benzothiophenon-Fragment identisch mit dem ersten HTI-basierten Motor **1** der Gruppe *Dube* ist, wird von einer analogen Funktionsweise ausgegangen.^[99] Je nach Konfiguration des Sulfoxids wird eine Drehung im bzw. gegen den Uhrzeigersinn um die zentrale Doppelbindung erwartet. Dabei sollten in einem Rotationszyklus jeweils die vier (*R*)- bzw. (*S*)-konfigurierten Isomere **A**, **B**, **C** und **D** in definierter Reihenfolge ineinander überführt werden. Nachdem die Motorfunktion HTI-basierter Motoren bereits ausführlich in Kapitel 2.3.2 und 3.3.3 erläutert wurde, soll an dieser Stelle nicht nochmals darauf eingegangen werden.

4.3.1.1 Konformation im Festkörper – Röntgenkristallstrukturanalyse

Alle stabilen *E*- und *Z*-Isomere der chlorierten Motoren konnten säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 99:1 → 1:1) getrennt und isoliert werden. Die Isomere **20** und **21** wurden dabei aus einem gemeinsamen Produktgemisch erhalten. Aufgrund der nicht chiralen Trennmethode wurden jeweils Enantiomere mit (*S*)- und (*R*)-konfigurierten Sulfoxiden gemeinsam eluiert. Umkristallisation dieser racemischen Mischungen aus *n*-Heptan lieferte Kristalle beider enantiomerer Formen. Die jeweils (*S*)-konfigurierten Röntgenkristallstrukturen sind in Abbildung 68 im Vergleich zum ersten HTI-basierten Motor ohne Substituenten **1** gezeigt. Der Thioindigo-Teil der Motoren ist durchwegs planar in der Ebene liegend dargestellt.

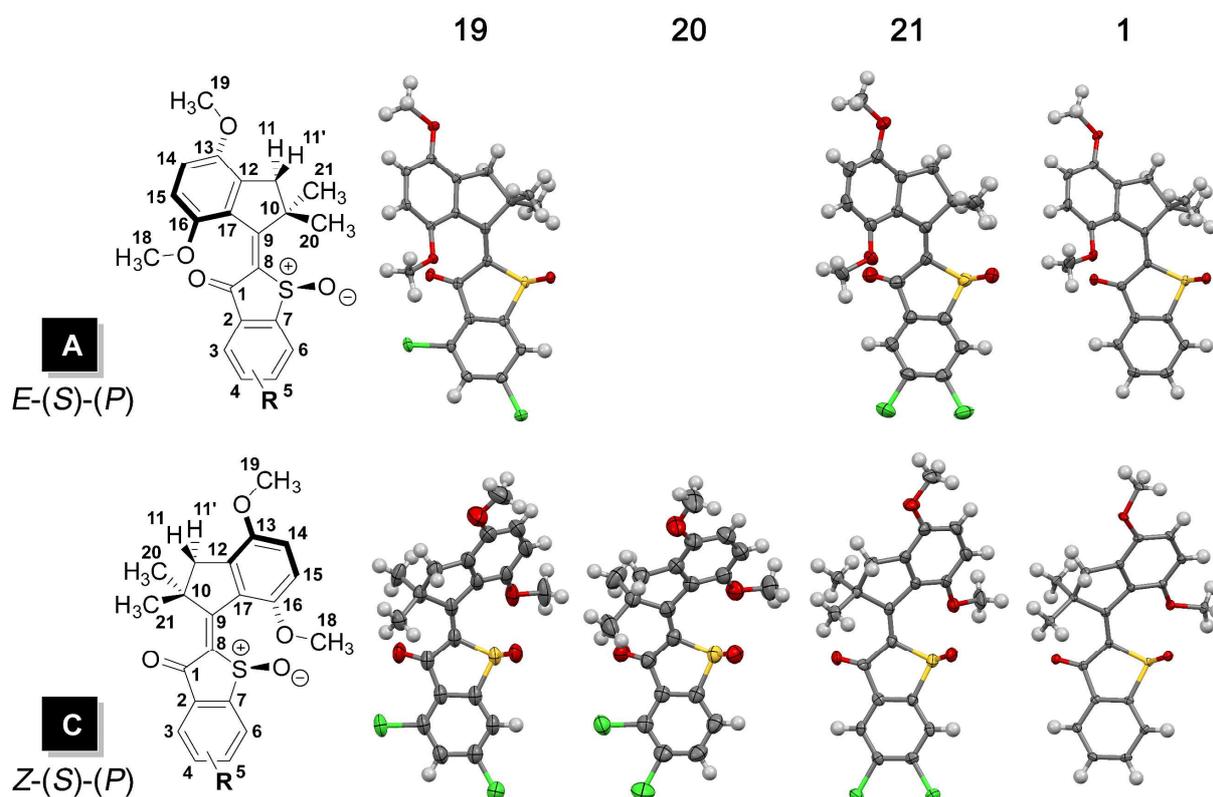


Abbildung 68 Röntgenkristallstrukturen^[VI] der (*S*)-konfigurierten **A** (*E*-*S*)-(*P*) und **C** (*Z*-*S*)-(*P*) Isomere der chlorierten Motorderivate **19** (CCDC 1869287 und 1869286), **20** und **21** im Vergleich zur von Güntner *et al.* beschriebenen Röntgenkristallstruktur des unsubstituierten HTI-Motors **1** (CCDC 1061970 und 1061969).^[99,169] Kristalle wurden jeweils als racemische Mischungen erhalten. Zur Vereinfachung wurde auf eine Darstellung der zugehörigen (*R*)-konfigurierten Strukturen verzichtet. **A-20** konnte nicht in ausreichender Qualität kristallisiert werden. Die Auslenkungen der Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit angegeben. Weitere Details zu den Kristallstrukturen sind in Kapitel 8 zu finden. Die Nummerierung der Atome ist an einer verallgemeinerten (*S*)-konfigurierten Strukturformel gezeigt. **R** steht stellvertretend für die unterschiedlichen Substitutionen.

Wie erwartet, handelt es sich bei den stabilen *E*- und *Z*-Isomeren der chlorierten Motoren ebenfalls jeweils um die **A** und **C** Racemate *E*-(*S*)-(*P*)/*E*-(*R*)-(*M*) und *Z*-(*S*)-(*P*)/*Z*-(*R*)-(*M*). Analog zum ersten unsubstituierten HTI-Motor **1** wird eine helikale Molekülstruktur eingenommen. Unabhängig von der Konfiguration der Doppelbindung bevorzugen (*S*)-konfigurierte Sulfoxide (*P*)-Helices und im Umkehrschluss wird bei (*R*)-Sulfoxiden eine (*M*)-Helix favorisiert. Ausführlichere Erklärungen dazu können Kapitel 3.3.1.3 entnommen werden. Alle **A** bzw. **C** Isomere, der in Abbildung 68 gezeigten Motorderivate, zeigen große strukturelle Ähnlichkeiten. Ein signifikanter Einfluss der Chlorsubstituenten ist auf den ersten Blick nicht erkennbar. Für eine detailliertere Untersuchung werden daher spezifische Bindungseigenschaften in Tabelle 4 direkt einander gegenübergestellt.

Tabelle 4 Struktureller Vergleich der Kristallstrukturdaten^[VI] von (S)-konfigurierten **A** und **C** Isomeren. Aufgeführt sind spezifische Struktureigenschaften der chlorierten Motorderivate **19** (CCDC 1869287 und 1869286), **20** und **21** sowie des von *Güntner et al.* beschriebenen unsubstituierten HTI-Motors **1** (CCDC 1061970 und 1061969).^[99,169]

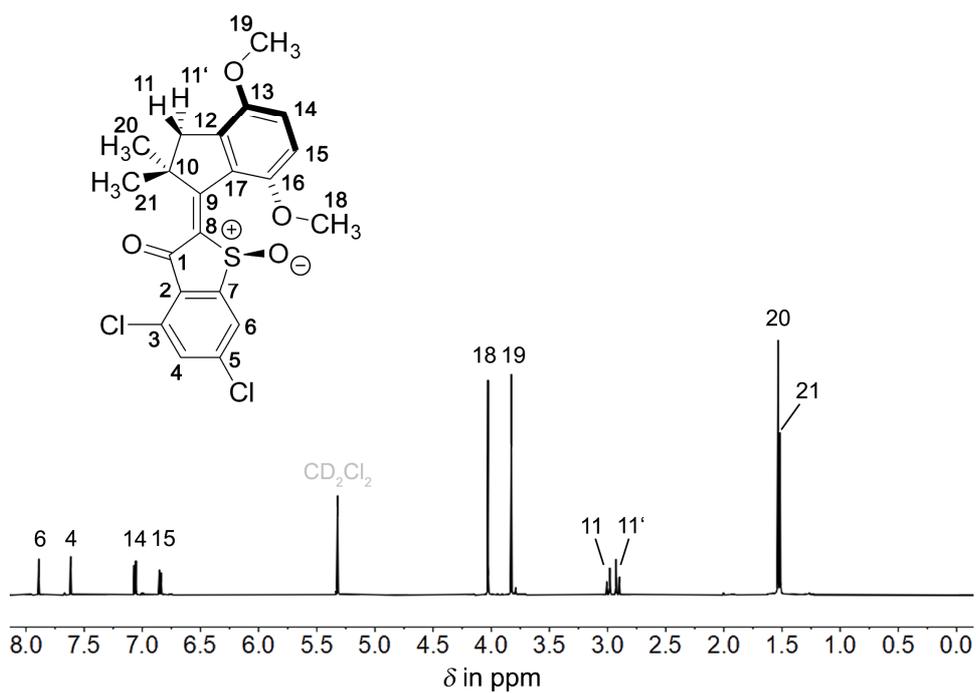
		A-19	A-21	A-1	C-19	C-20	C-21	C-1
		<i>E</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)	<i>E</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)	<i>E</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)	<i>Z</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)			
Bindungslänge in Å								
1	S-O	1.492	1.466	1.487	1.484	1.485	1.472	1.494
2	C(8)-C(9)	1.351	1.347	1.351	1.354	1.357	1.346	1.358
3	C(1)-O	1.211	1.169	1.219	1.215	1.214	1.200	1.223
Bindungswinkel in °								
4	C(2)-C(1)-O	126.1	126.3	124.4	125.0	124.6	124.9	124.3
5	C(2)-C(1)-C(8)	108.3	107.3	109.7	109.6	109.7	108.3	110.0
6	C(1)-C(8)-S	110.0	108.4	110.7	110.4	108.7	110.4	109.0
7	C(7)-S-C(8)	88.9	88.5	89.9	89.2	89.5	89.9	89.1
8	S-C(8)-C(9)	124.7	123.9	122.0	122.3	125.1	121.9	123.0
9	C(8)-C(9)-C(17)	124.9	125.7	126.9	127.9	128.5	128.1	128.0
10	C(10)-C(9)-C(17)	106.1	106.6	105.6	106.4	106.5	106.4	106.6
11	C(9)-C(10)-C(11)	99.9	102.1	101.4	102.6	103.5	102.6	102.5
12	C(10)-C(11)-C(12)	103.8	104.3	103.9	104.5	104.5	104.6	104.6
Torsionswinkel in °								
13	C(7)-C(8)-S-O	-108.1	-108.7	-110.4	-108.9	-107.7	-110.2	-108.9
14	C(8)-C(9)-C(17)-C(16)	32.8	25.7	33.4	27.8	23.7	27.5	24.5
15	S-C(8)-C(9)-C(17)	-166.9	-167.3	-171.8	15.4	9.2	12.6	12.5
16	C(3)-C(2)-C(1)-O	-21.5	-24.4	-11.5	-15.0	-22.0	-13.1	-13.4
17	C(2)-C(1)-C(8)-O	174.7	172.8	174.3	175.7	174.7	170.0	176.1
18	O-C(1)-C(8)-C(9)	28.6	33.7	11.1	29.4	34.9	24.4	30.8
19	C(9)-C(10)-C(11)-H(11)	-87.9	-94.3	-90.6	-96.7	-99.7	-96.4	-96.8
20	C(9)-C(10)-C(11)-H(11')	150.7	144.6	148.4	142.3	139.2	142.6	142.2
21	C(20)-C(10)-C(11)-H(11)	157.1	150.3	155.7	148.0	146.8	148.5	148.7
22	C(21)-C(10)-C(11)-H(11)	35.1	28.7	35.4	26.8	25.2	27.1	27.5
23	C(20)-C(10)-C(11)-H(11')	35.7	29.1	34.2	27.0	25.7	27.4	27.7
24	C(21)-C(10)-C(11)-H(11')	-86.3	-92.5	-86.0	-94.2	-95.9	-93.9	-93.5
Intramolekulare Abstände in Å								
25	C(21)-H(6)	5.961	5.932	5.807	-	-	-	-
26	C(18)-H(3)	-	3.995	5.071	-	-	-	-
27	C(21)-H(3)	-	-	-	-	-	5.206	4.912
28	C(18)-H(6)	-	-	-	5.711	5.650	5.952	5.825

Tabelle 4 verdeutlicht nochmals, wie strukturell ähnlich sich alle **A** bzw. **C** Isomere trotz unterschiedlicher Substitution sind. Es können keine signifikanten Abweichungen betreffend Bindungslänge und Bindungswinkel festgestellt werden. So scheint beispielsweise die Position der Carbonylgruppe auch bei starker räumlicher Nähe eines sterisch anspruchsvollen, benachbarten Cl-Substituenten (siehe Tabelle 4 Einträge 3 und 4) unverändert zu bleiben. Geringfügige Unterschiede sind teils lediglich bei Torsionswinkeln oder intramolekularen Abständen erkennbar. Jedoch lassen sich keine Trends hinsichtlich sterischer oder elektronischer Einflüsse der Cl-Substituenten ableiten. Die kleinen strukturellen Abweichungen könnten auch auf die unterschiedlichen Molekülpackungen der Isomere in den jeweiligen Kristallen, bedingt durch das Substitutionsmuster, zurückzuführen sein. Die Struktur der HTI-Motoreinheit im Festkörper wird somit durch die Cl-Substituenten im Wesentlichen nicht beeinflusst. Weitere strukturelle Einzelheiten sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Für ausgewählte Torsionswinkel wird jedoch im Zusammenhang mit Kapitel 4.3.1.2 auf Tabelle 4 verwiesen.

4.3.1.2 Konformation in Lösung – NMR-Charakterisierung und thermische Stabilität der Doppelbindung

Die stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** und **C** konnten bereits im Festkörper eingehend analysiert und eindeutig den entsprechenden Fraktionen zugeordnet werden. 1D- und 2D-NMR-Spektren sollen nun Aufschluss über die Konformationen in Lösung geben. Dafür wurden die racemischen Kristalle der Motorderivate **19**, **20** und **21** in CD₂Cl₂ gelöst und in dunklen NMR-Röhrchen vermessen. Im Folgenden wird die Strukturanalyse beispielhaft anhand der Spektren von **A**- und **C-19** gezeigt. Abgebildet sind jeweils die ¹H-, ¹³C-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren der Isomere. Die Zuordnung der Signale erfolgte repräsentativ für beide Enantiomere jeweils an der (*S*)-konfigurierten Struktur.

a)



b)

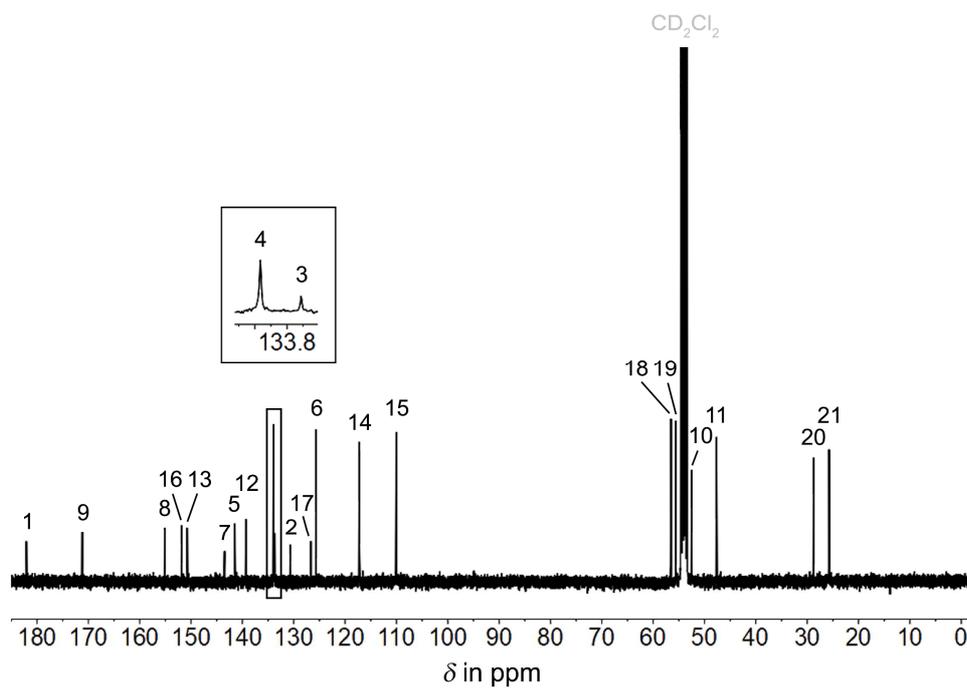


Abbildung 69 NMR-Spektren des stabilen *Z*-Isomers **C-19** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 599 MHz, 27 °C). **b)** ¹³C-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 100 MHz, 27 °C).

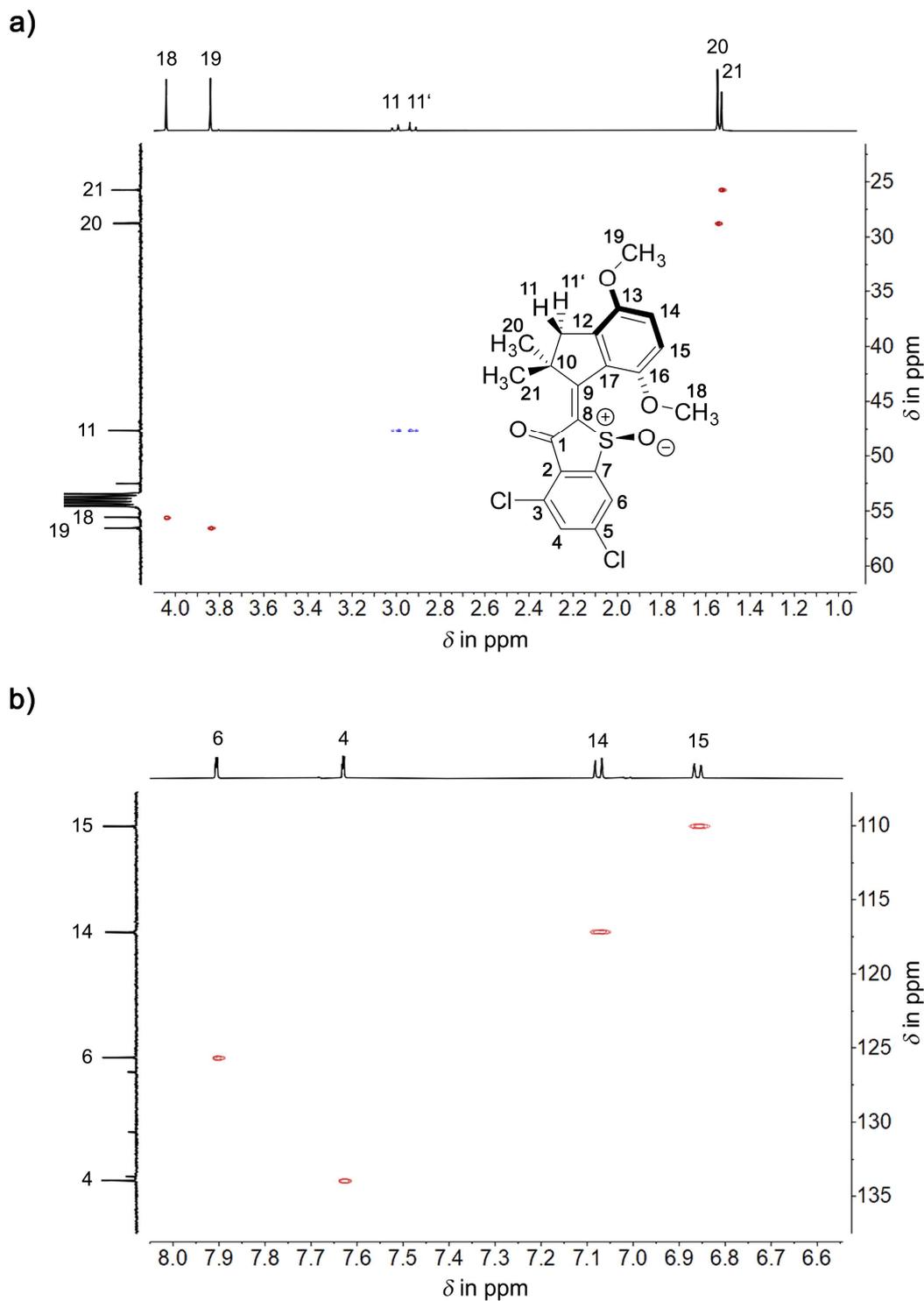


Abbildung 70 HSQC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 599 MHz, 27 °C) des stabilen *Z*-Isomers **C-19** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatischer Bereich des Spektrums.

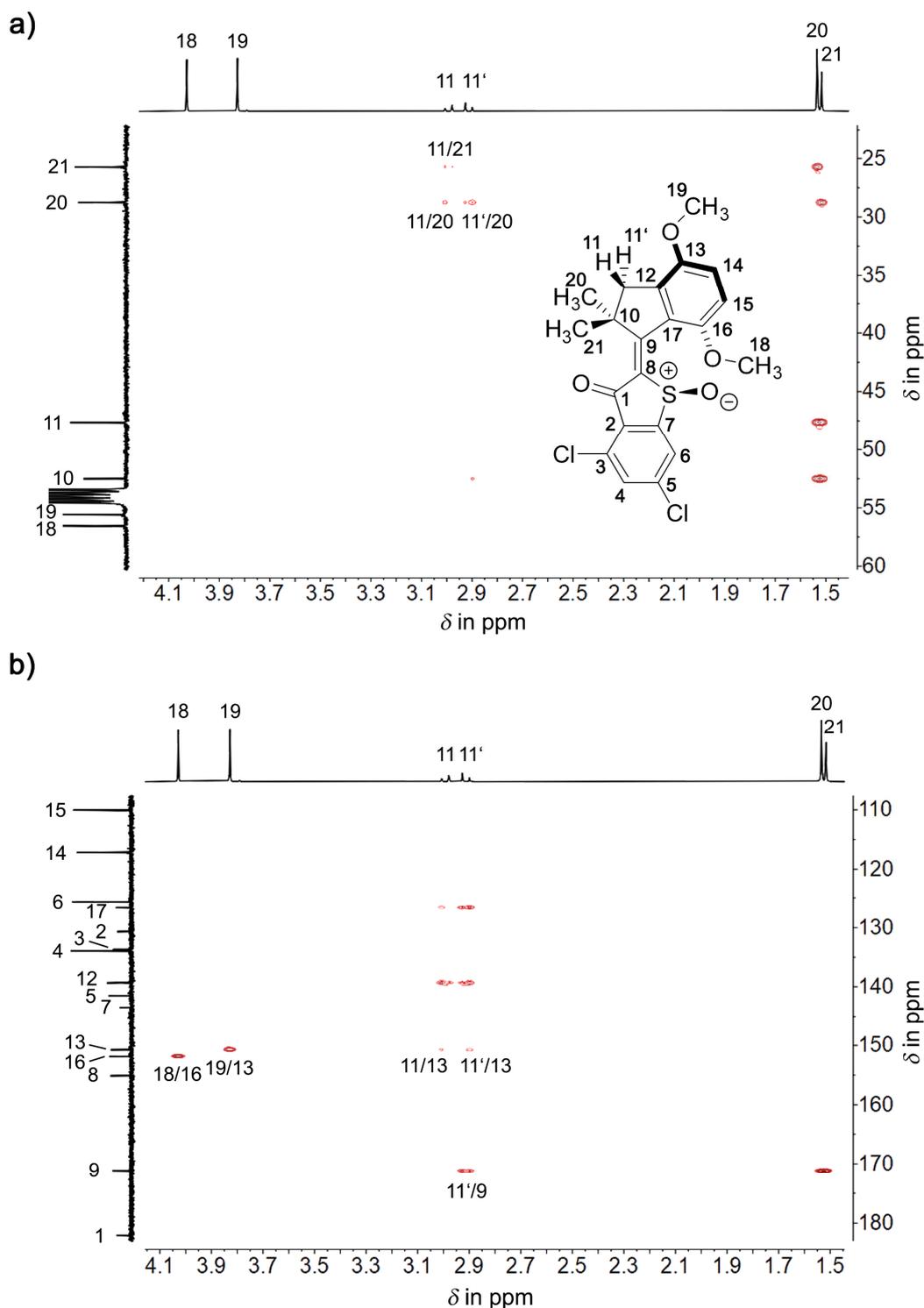


Abbildung 71 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 599 MHz, 27 °C) des stabilen *Z*-Isomers **C-19** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aliphatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. Die 3J -Kopplungen H(11')/C(21) und H(11)/C(9) fehlen, da die entsprechenden Torsionswinkel C(21)-C(10)-C(11)-H(11') und C(9)-C(10)-C(11)-H(11), wie auch in der Kristallstruktur (siehe Tabelle 4 Einträge 19 und 24), annähernd 90° betragen.

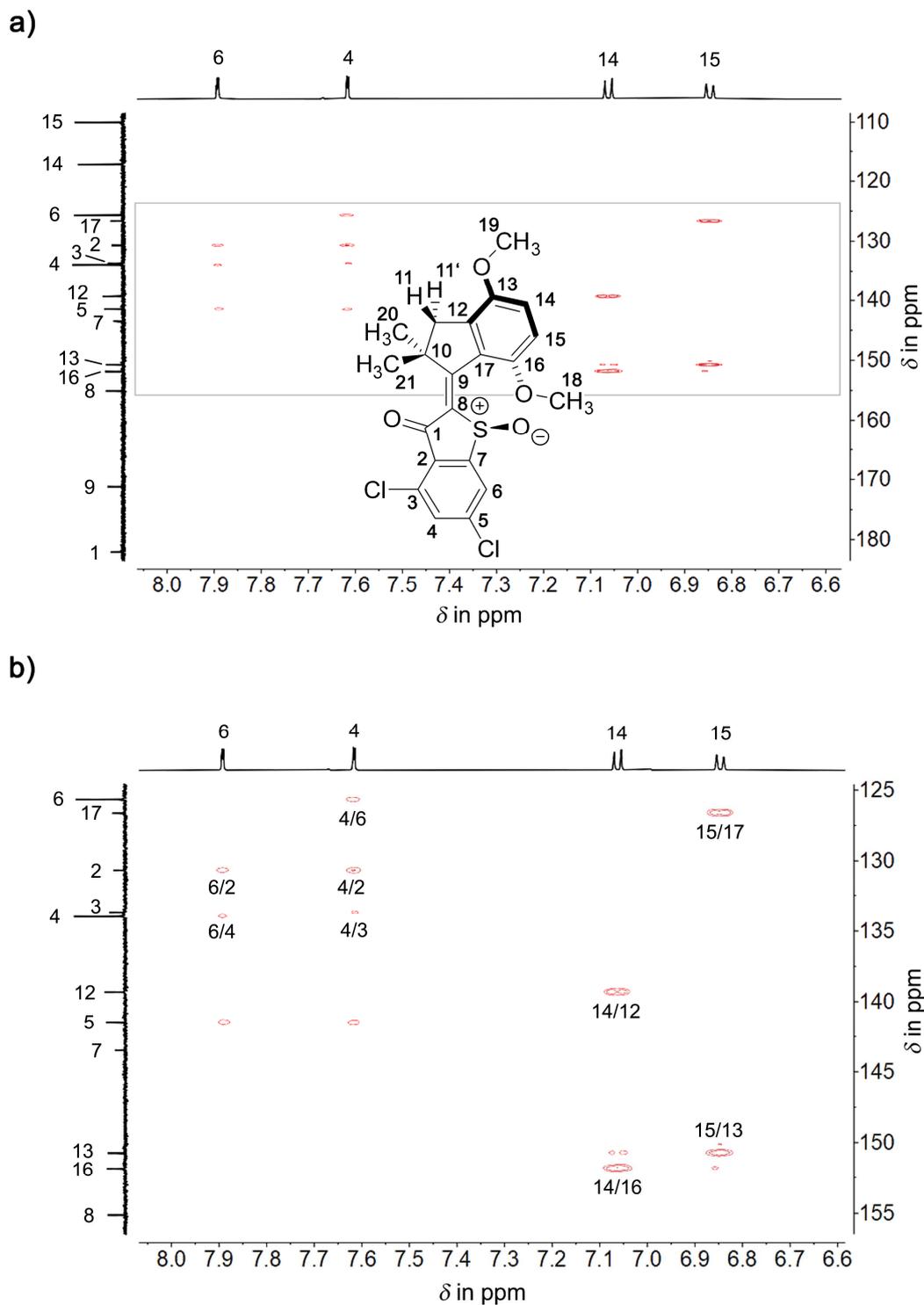


Abbildung 72 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 599 MHz, 27 °C) des stabilen *Z*-Isomers **C-19** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aromatischer Bereich des Spektrums. **b)** Vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Teils des Spektrums (siehe graues Rechteck in **a**)).

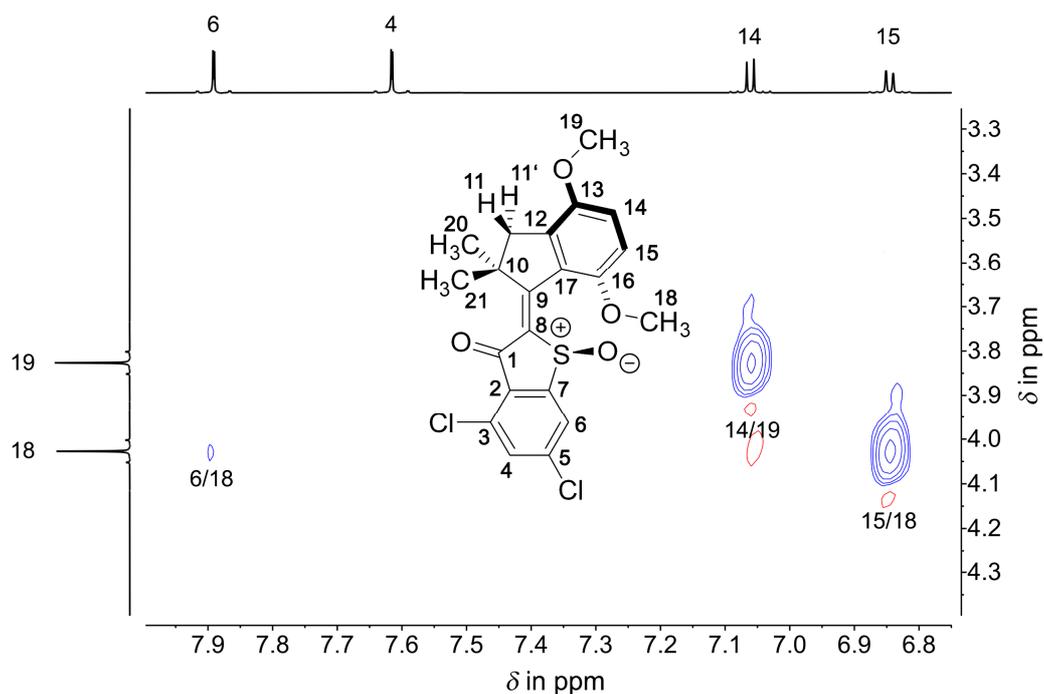


Abbildung 73 NOESY-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 25 °C, 3.6 s Mischzeit) des stabilen Z-Isomers C-19 und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (S)-konfigurierte Struktur gezeigt. Die dipolare Kopplung zwischen H(6)/H(18) belegt die vorliegende Z-Konfiguration der Doppelbindung.

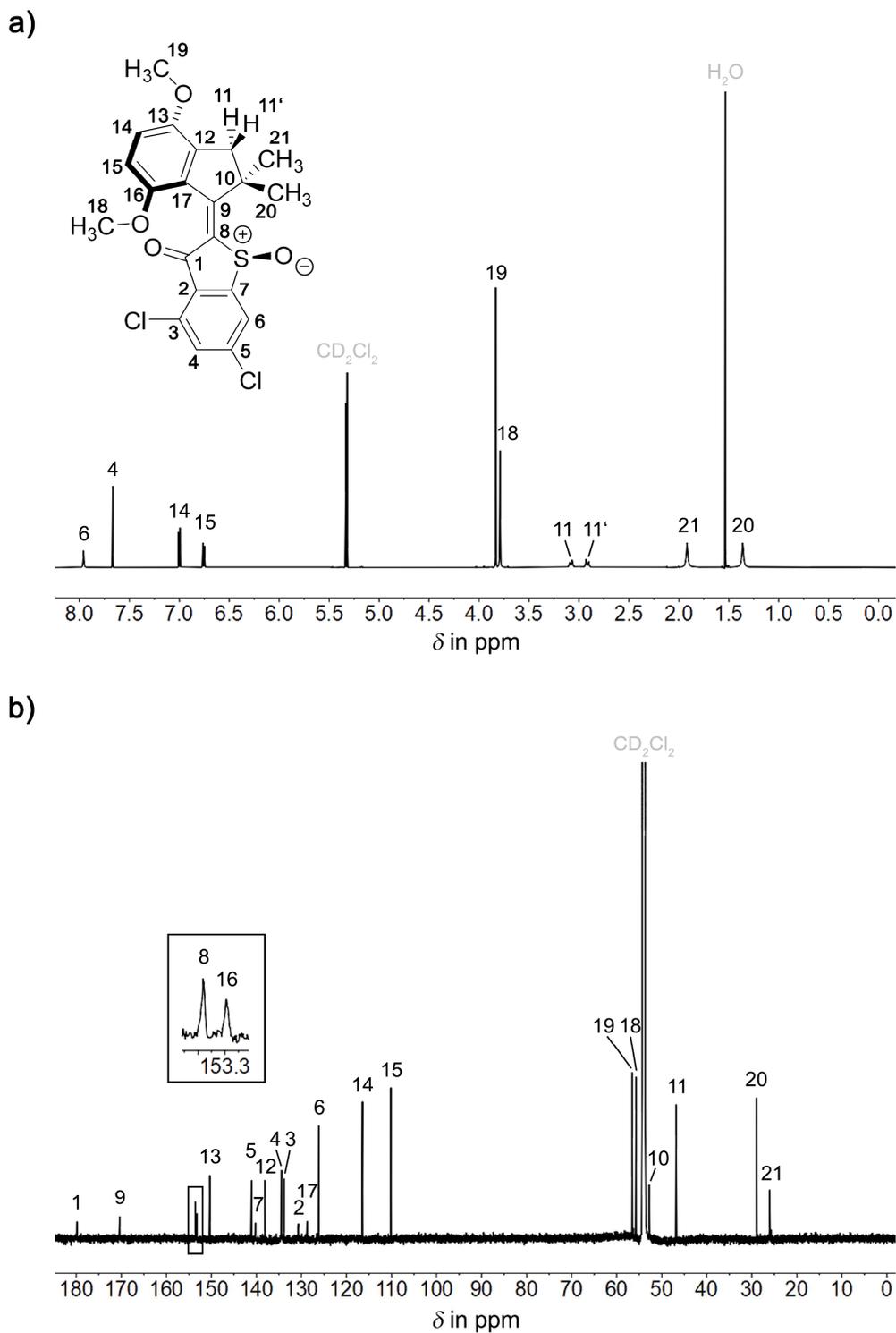


Abbildung 74 NMR-Spektren des stabilen *E*-Isomers **A-19** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 599 MHz, 27 °C). **b)** ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 200 MHz, 25 °C).

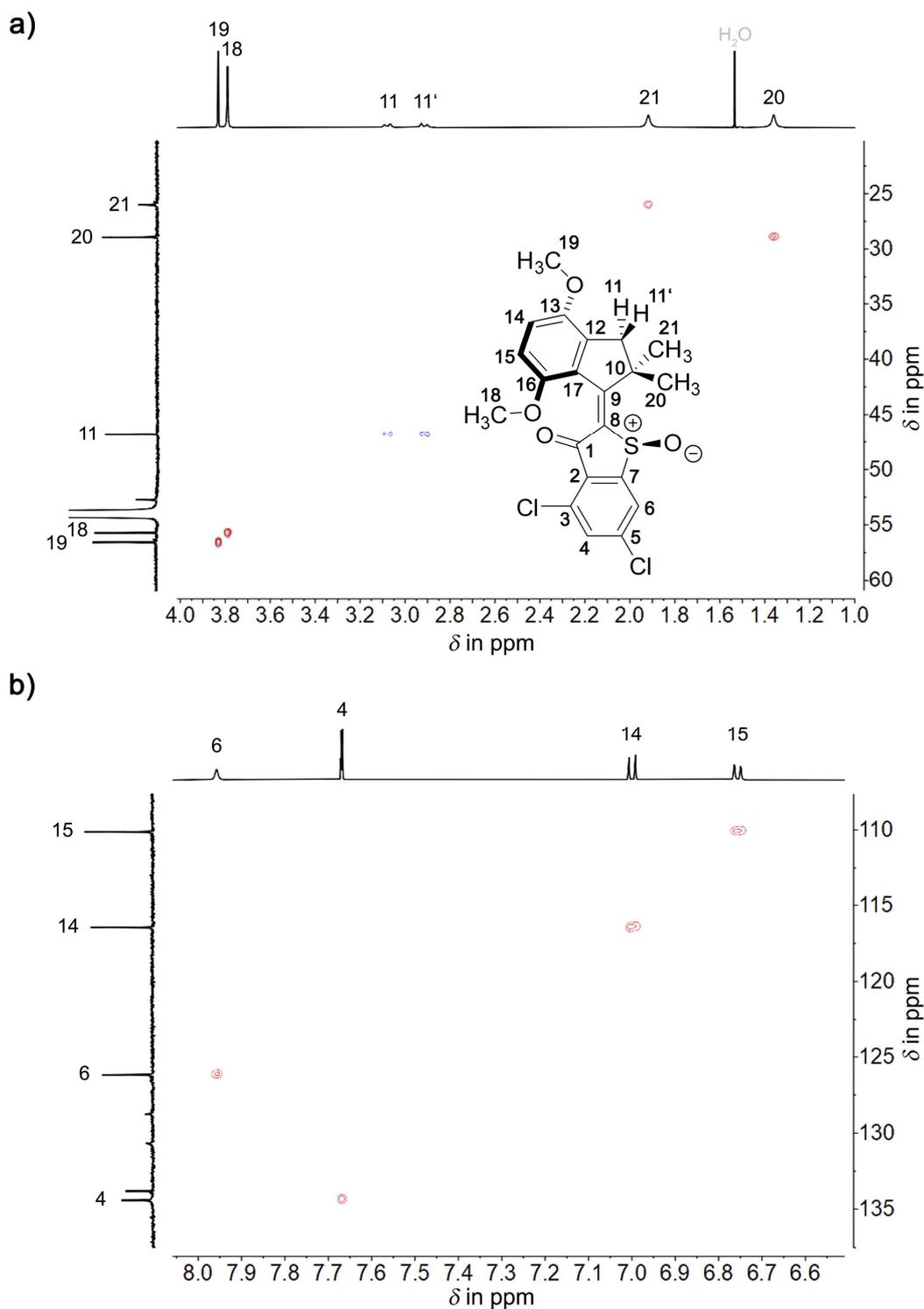


Abbildung 75 HSQC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 599 MHz, 27 °C) des stabilen *E*-Isomers **A-19** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatischer Bereich des Spektrums.

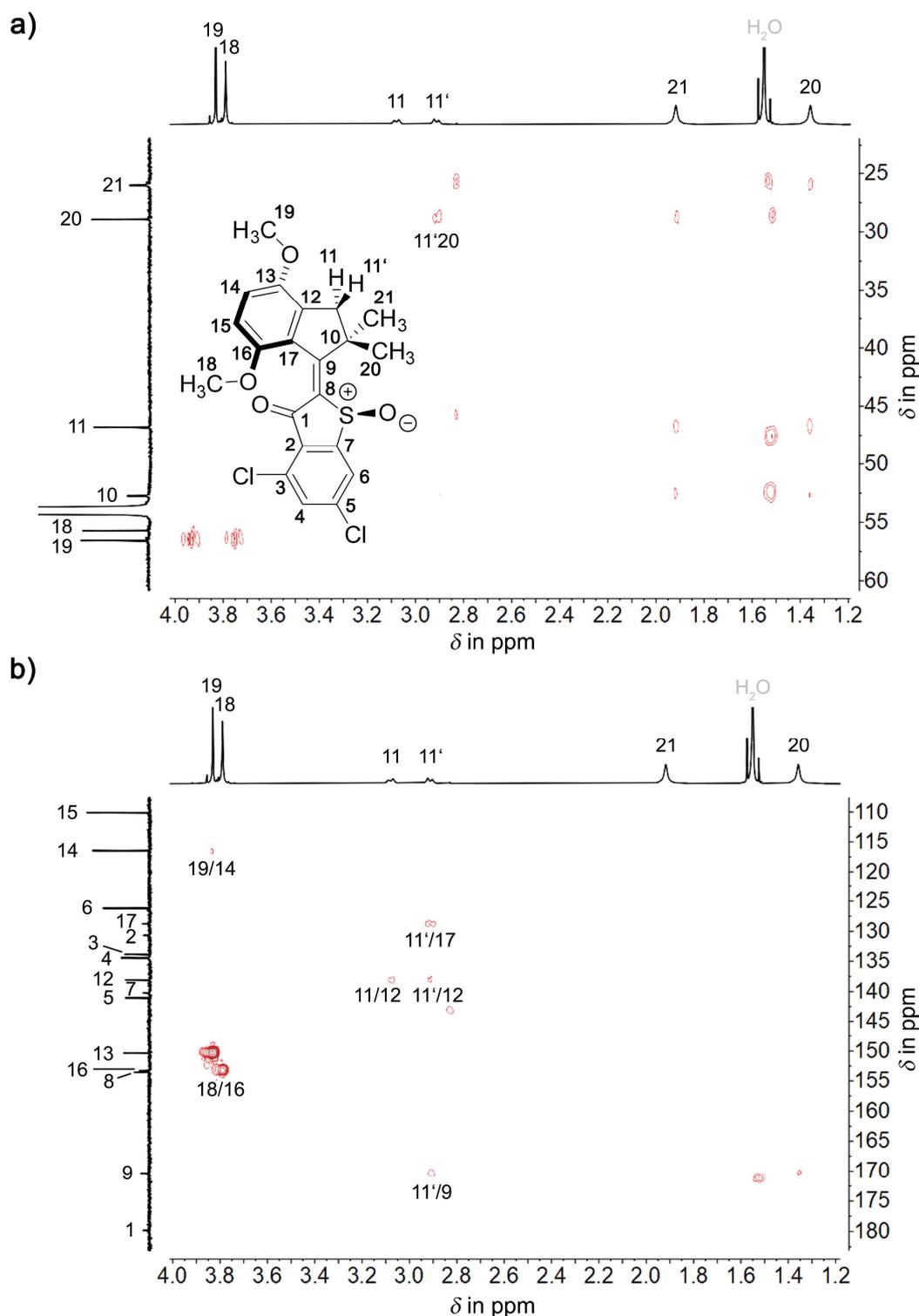


Abbildung 76 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 25 °C) des stabilen *E*-Isomers **A-19** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aliphatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. Die 3J -Kopplungen H(11')/C(21) und H(11)/C(9) fehlen, da die entsprechenden Torsionswinkel C(21)-C(10)-C(11)-H(11') und C(9)-C(10)-C(11)-H(11), wie auch in der Kristallstruktur (siehe Tabelle 4 Einträge 19 und 24), annähernd 90° betragen. Die 3J -Kopplungen H(11)/C(20) und H(11)/C(21) sind aufgrund zu niedriger Spektrenqualität hier nicht sichtbar. Allerdings konnten diese Kopplungen in einem Mischspektrum beider Isomere (HMBC nicht dargestellt) analog zu **C-19** (siehe Abbildung 71) auch für **A-19** beobachtet werden.

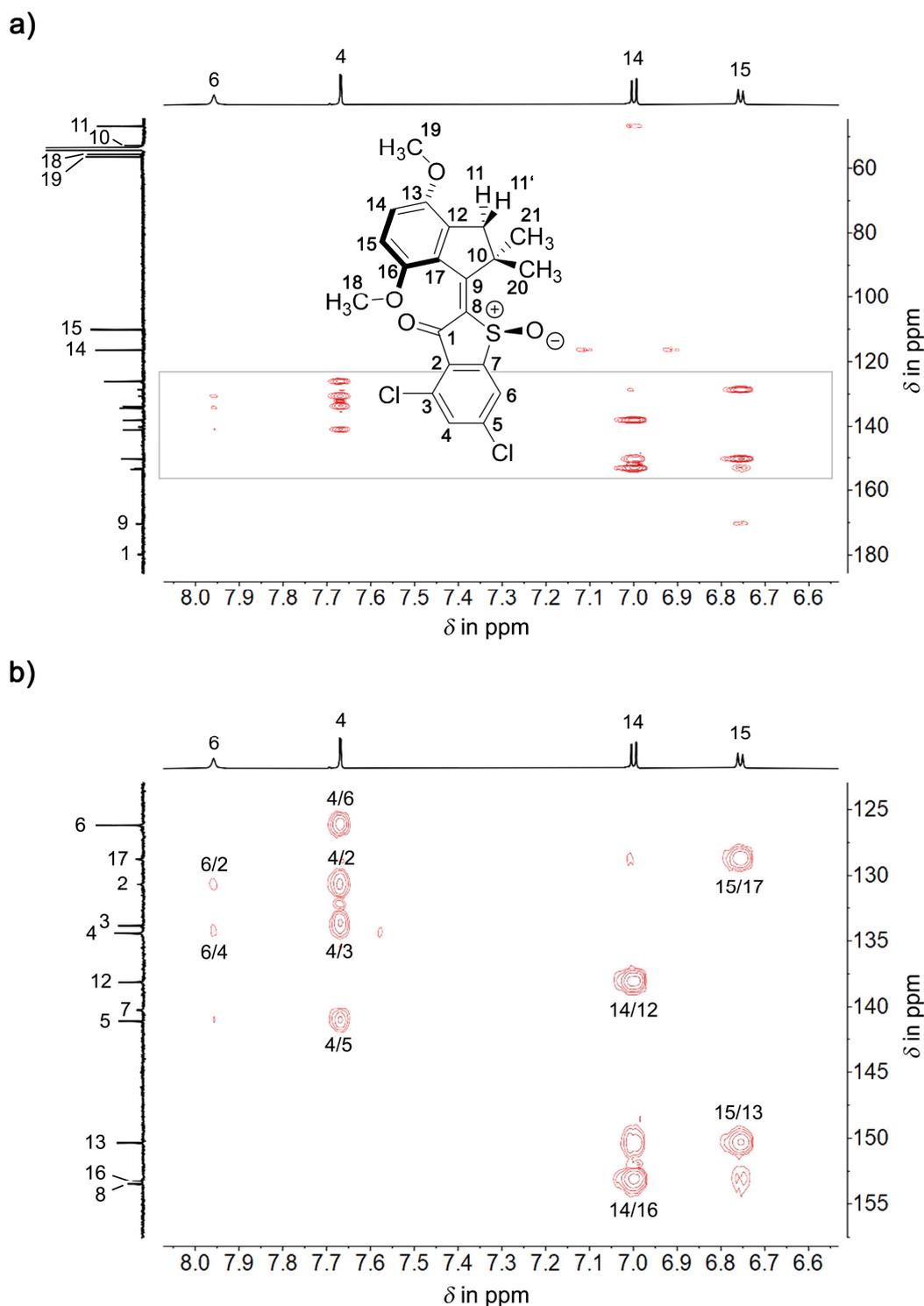


Abbildung 77 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 800 MHz, 25 °C) des stabilen *E*-Isomers **A-19** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aromatischer Bereich des Spektrums. **b)** Vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Teils des Spektrums (siehe graues Rechteck in **a**)).

Mithilfe der 1D- und 2D-NMR-Spektren konnten alle ^1H - und ^{13}C -Signale der beiden Isomere **C-19** und **A-19** eindeutig zugeordnet werden. Des Weiteren konnten mittels NOE-Signalen auch die aus den

Röntgenkristallstrukturanalysen ermittelten Konfigurationen der Doppelbindungen bestätigt werden. Um Kopplungen über große Distanzen beobachten zu können, wurden die Mischzeiten der NOESY-Experimente verlängert. Nachdem die Struktur von Motor **19**, mit Ausnahme der Cl-Substituenten, der des ersten HTI-basierten Motor **1** gleicht, wurden analoge Mischzeiten von 3.6 s gewählt. So konnte in **C-19** eine schwache dipolare Kopplung zwischen den H-Atomen H(6)/H(18) beobachtet werden, welche die *Z*-Konfiguration des Isomers belegt (siehe Abbildung 73). Im Falle des *E*-konfigurierten **A-19** waren trotz der langen Mischzeit und hohen Empfindlichkeit des 800 MHz NMR-Spektrometers keine Kopplungen zwischen den beiden Molekülteilen des Motors (z. B. H(6)/H(21)) sichtbar. Auf eine Darstellung dieses NOESY-Spektrums wurde deshalb verzichtet. Betrachtung der intramolekularen Abstände in den Kristallstrukturen (siehe Tabelle 4 Einträge 25 und 28) liefert einen möglichen Erklärungsansatz für diese Beobachtung. Die Distanz C(18)-H(6) beträgt im Falle von **C-19** 5.711 Å. Die zugehörige dipolare Kopplung im NOESY-Spektrum ist äußerst schwach, aber gerade noch sichtbar. In **A-19** ist laut Kristallstruktur die Entfernung zwischen den möglichen koppelnden Kernen der beiden Molekülteilen noch größer. Der Abstand C(21)-H(6) liegt demnach bei 5.961 Å. Trotz der langen Mischzeit ist die dipolare Kopplung über eine solche Entfernung zu schwach, um ein Signal im NOESY-Spektrum generieren zu können. Eine Kopplung des Thioindigo-Teils mit H(18) über die Carbonyl-Seite hinweg ist, anders als beim unsubstituierten Motor **1**, aufgrund des Cl-Substituenten in 4-Position des Benzothiophenon-Fragments (C(3)) ausgeschlossen. Die unterschiedlichen Signalsätze der untersuchten Isomere zeigen jedoch, dass es sich um Diastereomere handeln muss und lassen aufgrund der fehlenden NOE-Signale zwischen H(6)/H(18) indirekt auf die *E*-Konfiguration von **A-19** schließen.

Weitere interessante Informationen, die für eine ähnliche Struktur der Isomere im Festen und in Lösung sprechen, lassen sich aus den HMBC-Spektren entnehmen. Bei beiden untersuchten isomeren Formen fehlen jeweils die 3J -Kopplungen H(11)/C(9) und H(11')/C(21), während H(11')/C(9), H(11')/C(20), H(11)/C(20) und H(11)/C(21) sichtbar sind (siehe Abbildung 71 und Abbildung 76). Diese Beobachtung kann anhand der Röntgenkristallstrukturen mithilfe der *Karplus*-Beziehung erklärt werden.^[186,187] Sie beschreibt eine Korrelation zwischen Diederwinkel und der 3J -Kopplungskonstante zweier Kerne und sagt bei Torsionswinkeln nahe 90° besonders schwache Kopplungen vorher. Im Festen weisen die Diederwinkel C(9)-C(10)-C(11)-H(11) und C(21)-C(10)-C(11)-H(11') bei beiden Isomeren von **19** Werte um 90° auf (siehe Tabelle 4 Einträge 19–24). Ähnliche Geometrien der jeweiligen Isomere in Lösung erklären somit die fehlenden 3J -Kopplungen und erlauben so eine eindeutige Zuordnung der Signale von H(11) und H(11') sowie C(20) und C(21) zur Molekülstruktur. Die beschriebenen Bindungsverhältnisse konnten so bereits auch beim unsubstituierten HTI-Motor **1** beobachtet werden und belegen damit auch die große strukturelle Ähnlichkeit von **19** und **1** in Lösung.

Auf dieselbe Art und Weise wurden die NMR-Spektren der **A** und **C** Isomere von **20** und **21** analysiert. Sie zeigen, abgesehen von der Variation bedingt durch das veränderte Substitutionsmuster, ähnliche Signale und analoge Kopplungen wie die Isomere von **19**. Demnach kann von ähnlichen Geometrien

der **A** bzw. **C** Isomere in Lösung ausgegangen werden. Eine Auflistung der zugeordneten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale ist in Kapitel 7.3 im Anschluss an die jeweiligen Synthesevorschriften zu finden.

Eine wichtige Voraussetzung für die Motorfunktion HTI-basierter molekularer Motoren ist eine ausreichend hohe thermische Stabilität der zentralen Doppelbindung (siehe auch Kapitel 3.3.1.4 und 3.3.3). Um diese bei den chlorierten Motorderivaten **19**, **20** und **21** zu überprüfen und zu quantifizieren, wurden Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien in deuteriertem Toluol durchgeführt. Die reinen **A** Isomere bzw. stark **A** angereicherten Proben wurden dazu bei 100 °C gelagert und die thermisch induzierte Isomerisierung der Doppelbindung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Für Details zum Messablauf siehe Kapitel 7.2.10.4. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messung von Motor **19** repräsentativ für alle Derivate gezeigt und ausführlich erläutert.

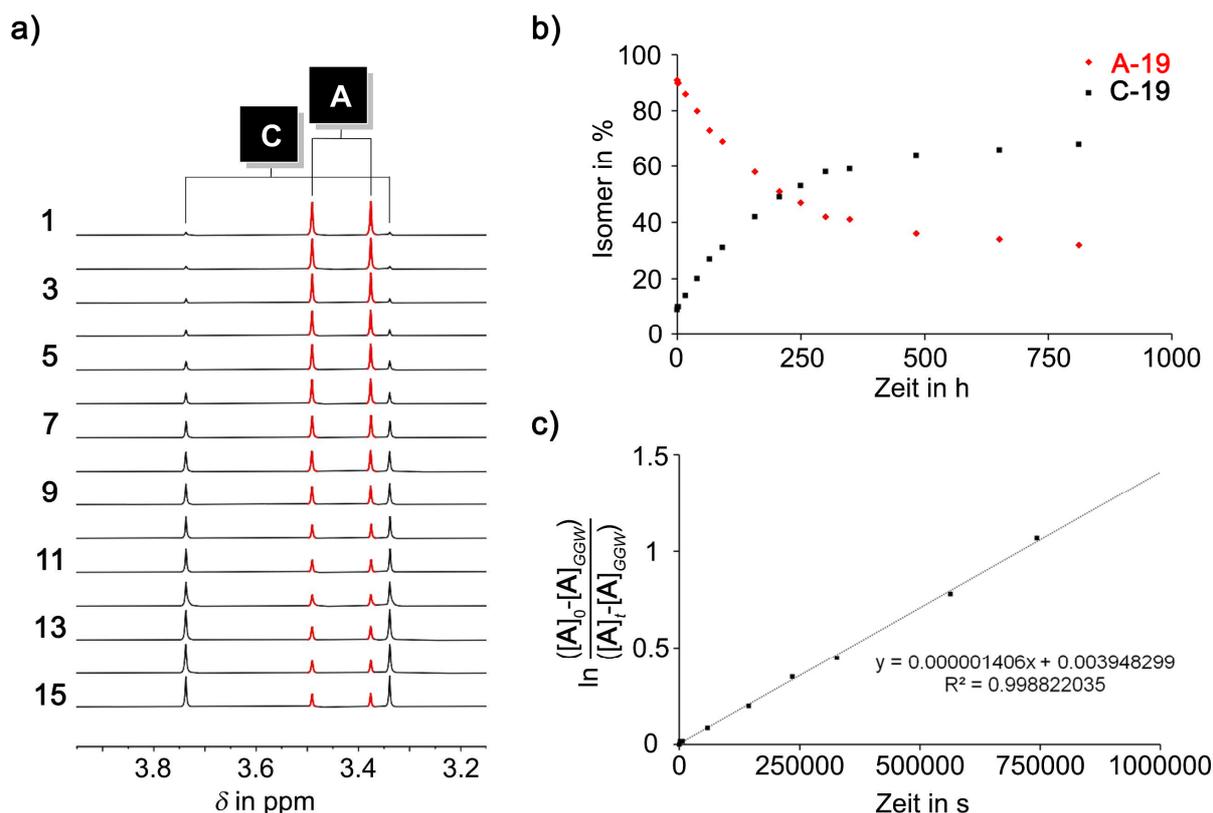


Abbildung 78 Thermische Stabilität von Motor **19**. **a)** Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Toluol- d_8 , 400 MHz, 27 °C) von **5**, während der thermischen Umwandlung von **A** zu **C** bei 100 °C. Gezeigt sind jeweils die Methoxygruppen Signale H₃-C(18) und H₃-C(19). Die Spektren wurden in unterschiedlichen Zeitabständen über 812 h hinweg aufgenommen. Charakteristische Signale von **A-19** (rot) und **C-19** (schwarz) wurden entsprechend gekennzeichnet. **b)** Isomerenzusammensetzung der Probe über die Zeit. Das **A** Isomer ist rot, das **C** Isomer schwarz dargestellt. Gestartet wurde mit einer stark **A** angereicherten Mischung von 91:9 **A**:**C**. Nach 812 h bei 100 °C wurde ein chemisches Gleichgewicht mit stabilem Isomerenverhältnis von $A_{GGW}:C_{GGW} = 30:70$ erhalten. Dies entspricht einem Gibbs-Energieunterschied von $\Delta G = 0.63 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 100 °C. **c)** Linearisiertes Kinetik-Diagramm 1. Ordnung der Isomerisierung von **A** unter Berücksichtigung des erreichten thermischen Gleichgewichts bei 100 °C. Die Steigung m kann aus der Ausgleichsgeraden entnommen werden und beträgt $1.406 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aus dieser ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{A \rightarrow C} = 9.84 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ und eine zugehörige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 32.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die Messung und Auswertung siehe Kapitel 7.2.10.4 und 7.2.10.5.

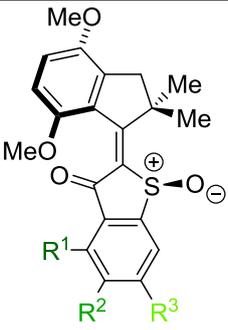
Wie aus **Abbildung 78 a)** ersichtlich wird, isomerisiert bei hohen Temperaturen das *E*-konfigurierte Isomer **A-19** in das *Z*-konfigurierte Isomer **C-19**. Nach 812 h bei 100 °C wird ein chemisches Gleichgewicht mit einer stabilen Isomerenzusammensetzung $A_{GGW}:C_{GGW}$ von 30:70 erreicht (siehe **Abbildung 78 b)**). Hin- und Rückreaktion sind ab diesem Zeitpunkt in einem Fließgleichgewicht und generieren das konstante Isomerenverhältnis. Dieses Verhältnis reflektiert den freien Enthalpieunterschied zwischen den beiden stabilen Konfigurationen des molekularen Motors. Einsetzen

der Gleichgewichtskonstanten in Gleichung 37 (siehe Kapitel 7.2.10.5) liefert daher die Differenz der Gibbs-Energien. Das Isomerenverhältnis 30:70 $A_{GGW}:C_{GGW}$ bei 100 °C entspricht somit einem freien Enthalpieunterschied von $\Delta G = 0.63 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den Isomeren **A** und **C**, wobei **C** die thermodynamisch stabilste Form von Motor **19** darstellt.

Die Abnahme von **A-19** folgt unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (siehe Kapitel 7.2.10.5). Abbildung 78 c) zeigt das zugehörige linearisierte Kinetikdiagramm. Aus der Ausgleichsgeraden kann die Steigung m entnommen werden, welche sich aus den kombinierten Geschwindigkeitskonstanten beider Isomerisierungsrichtungen zusammensetzt. Mittels Gleichung 30 und Gleichung 31 lassen sich die gewünschten Geschwindigkeitskonstanten isoliert bestimmen und mittels Eyring-Gleichung 36 die zugehörige thermische Barriere bzw. freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für den Isomerisierungsprozess. Die hier vorliegende Steigung $m = 1.406 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ translatiert in eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{A \rightarrow C} = 9.84 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, welche einer freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 32.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ entspricht. Für Details zu den Berechnungen siehe Kapitel 7.2.10.5.

Auf diese Weise wurden auch die Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien der anderen beiden chlorierten Motorderivate **20** und **21** ausgewertet. Tabelle 5 fasst die Ergebnisse aller Messungen zusammen und stellt diese den entsprechenden Werten des unsubstituierten Motors **1** gegenüber.^[99] Sämtliche Daten wurden in Toluol- d_8 bei 100 °C bestimmt.

Tabelle 5 Messergebnisse der Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien aller chlorierten Motorderivate **19**, **20** und **21** im Vergleich zum unsubstituierten HTI-Motor **1** von *Güntner et al.*. Sämtliche Untersuchungen wurden bei 100 °C in Toluol-*d*₈ durchgeführt. Als zugehörige Daten bei 100 °C werden die stabilen Isomerenverhältnisse nach Erreichen des chemischen Gleichgewichts ($A_{GGW}:C_{GGW}$), die Gibbs-Energieunterschiede (ΔG) der jeweiligen **A** und **C** Isomere, die Steigungen (m) der Ausgleichsgeraden aus den linearisierten Kinetikdiagrammen, die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten ($k_{A\rightarrow C}$) der jeweiligen Isomerisierungen von **A** nach **C**, die entsprechenden freien Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger) sowie Gleichgewichtshalbwertszeiten ($t_{GGW1/2}$) aufgeführt. Die mit * gekennzeichneten Werte von **1** wurden ohne Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes für eine Reaktion 1. Ordnung bestimmt und sind der zugehörigen Referenz entnommen worden.^[99] Zum korrekten Vergleich wurden die Daten von **1** daher nochmals unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes analog zu den chlorierten Motoren ausgewertet. Für Details zu den Berechnungen siehe Kapitel 7.2.10.5.

		19	20	21	1
1		$R^1 = Cl$	$R^1 = Cl$	$R^1 = H$	$R^1 = H$
		$R^2 = H$	$R^2 = Cl$	$R^2 = Cl$	$R^2 = H$
		$R^3 = Cl$	$R^3 = H$	$R^3 = Cl$	$R^3 = H$
2	$A_{GGW}:C_{GGW}$	30:70	34:66	26:74	25:75
3	ΔG [kcal·mol ⁻¹]	0.63	0.49	0.78	0.81
4	m [s ⁻¹]	$1.406 \cdot 10^{-6}$	$1.658 \cdot 10^{-6}$	$5.389 \cdot 10^{-6}$	$9.977 \cdot 10^{-5}$ ($3.8 \cdot 10^{-5}$)*
5	$k_{A\rightarrow C}$ [s ⁻¹]	$9.84 \cdot 10^{-7}$	$1.09 \cdot 10^{-6}$	$3.99 \cdot 10^{-6}$	$7.48 \cdot 10^{-5}$ ($3.8 \cdot 10^{-5}$)*
6	ΔG^\ddagger [kcal·mol ⁻¹]	32.3	32.2	31.2	29.1 (29.5)*
7	$t_{GGW1/2}$ [h]	136.9	116.1	35.7	1.9

Bei den chlorierten Motorderivaten **19**, **20** und **21** stellt ebenso wie beim unsubstituierten Motor **1** jeweils das *Z*-konfigurierte Isomer **C** die thermodynamisch stabilste Form dar. Es werden bei 100 °C im chemischen Gleichgewicht jeweils ähnliche Isomerenverhältnisse $A_{GGW}:C_{GGW}$ von $30:70 \pm 5$ (siehe Tabelle 5 Einträge 2) erreicht. Dies bedeutet Gibbs-Energieunterschiede der jeweiligen **A** und **C** Isomere im Bereich von 0.49–0.81 kcal·mol⁻¹ (siehe Tabelle 5 Einträge 3). Bei Betrachtung der Substitutionsmuster in Kombination mit den ΔG -Werten fällt jedoch auf, dass der freie Enthalpieunterschied im unsubstituierten Vertreter am größten ist und mit räumlicher Nähe der Cl-Reste im Bezug auf die Carbonylgruppe abzunehmen scheint, wodurch sich folgende beobachtete Reihung der ΔG -Werte ergibt: **20** < **19** < **21** < **1**.

Auch bei den freien Aktivierungsenthalpien der thermischen Doppelbindungsisomerisierungen ist ein deutlicher Einfluss der Substituenten beobachtbar (siehe Tabelle 5 Einträge 6). Die freien Aktivierungsenthalpien von **19** und **20** sind mit $\Delta G^\ddagger = 32.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 32.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ beinahe identisch und am höchsten. **21** ist mit $\Delta G^\ddagger = 31.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwar etwas weniger thermisch stabil, liegt jedoch immer noch um mehr als $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ über dem entsprechenden Wert des unsubstituierten HTI-Motors **1**. Schlussfolgernd scheint besonders ein Rest in 4-Position des Thioindigo-Teils (R^1) zu einem signifikanten Effekt zu führen.

Noch besser lassen sich die Zahlen begreifen, wenn die zugehörigen Halbwertszeiten bis zum Erreichen der Gleichgewichte $t_{GGW1/2}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Tabelle 5 Einträge 7) betrachtet werden. Zwar wurden diese Werte unter Berücksichtigung der individuellen chemischen Gleichgewichte der Motoren berechnet, jedoch erlauben die stark ähnlichen Isomerenverhältnisse $A_{GGW}:C_{GGW}$ einen qualitativen Vergleich. Erläuterungen und Details dazu sind Kapitel 7.2.10.5 (Gleichung 34) zu entnehmen. Die Gleichgewichtshalbwertszeiten der Motorderivate variieren zwischen 1.9–136.9 h bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$, was extrapoliert auf $23 \text{ }^\circ\text{C}$ einem Bereich von etwa 10–2500 a entspricht.

Aus welchem Grund die Cl-Substituenten einen äquilibrierenden Effekt auf den Gibbs-Energieunterschied zwischen **A** und **C** Isomeren haben oder es zu einer Anhebung der freien Aktivierungsenthalpien kommt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Fest steht, dass es sich um ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Effekte handelt, denn neben einem elektronenziehenden $-I$ -Effekt üben die Cl-Reste auch einen $+M$ -Effekt auf die mesomeren Grenzstrukturen aus und bringen einen deutlich größeren sterischen Anspruch mit als einfache Protonen.

Zusammenfassend können alle **A** und **C** Isomere der aufgeführten Motorderivate bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ als stabil angesehen werden. Die Doppelbindungen isomerisieren in relevantem Zeitrahmen erst bei stark erhöhten Temperaturen. Die ausreichend hohen Stabilitäten der Doppelbindungen erlauben somit auch bei den chlorierten Derivaten **19**, **20** und **21** eine mögliche Motorfunktion. Ob diese tatsächlich vorliegt, wird im entsprechenden Kapitel zur Motorfunktion Kapitel 4.3.3 geklärt.

4.3.2 Photophysikalische Eigenschaften

Im Folgenden soll der Einfluss der Substitution auf die photophysikalischen Eigenschaften der Motoren untersucht werden. Das Absorptionsverhalten des unsubstituierten HTI-Motors **1** wurde bereits eingehend in CH_2Cl_2 charakterisiert.^[99] Um einen direkten Vergleich mit den chlorierten Motorderivaten **19**, **20** und **21** zu ermöglichen, wurden diese daher im gleichen Lösemittel analysiert. Abbildung 79 zeigt die molaren Absorptionskoeffizienten aller **A** und **C** Isomere in CH_2Cl_2 .

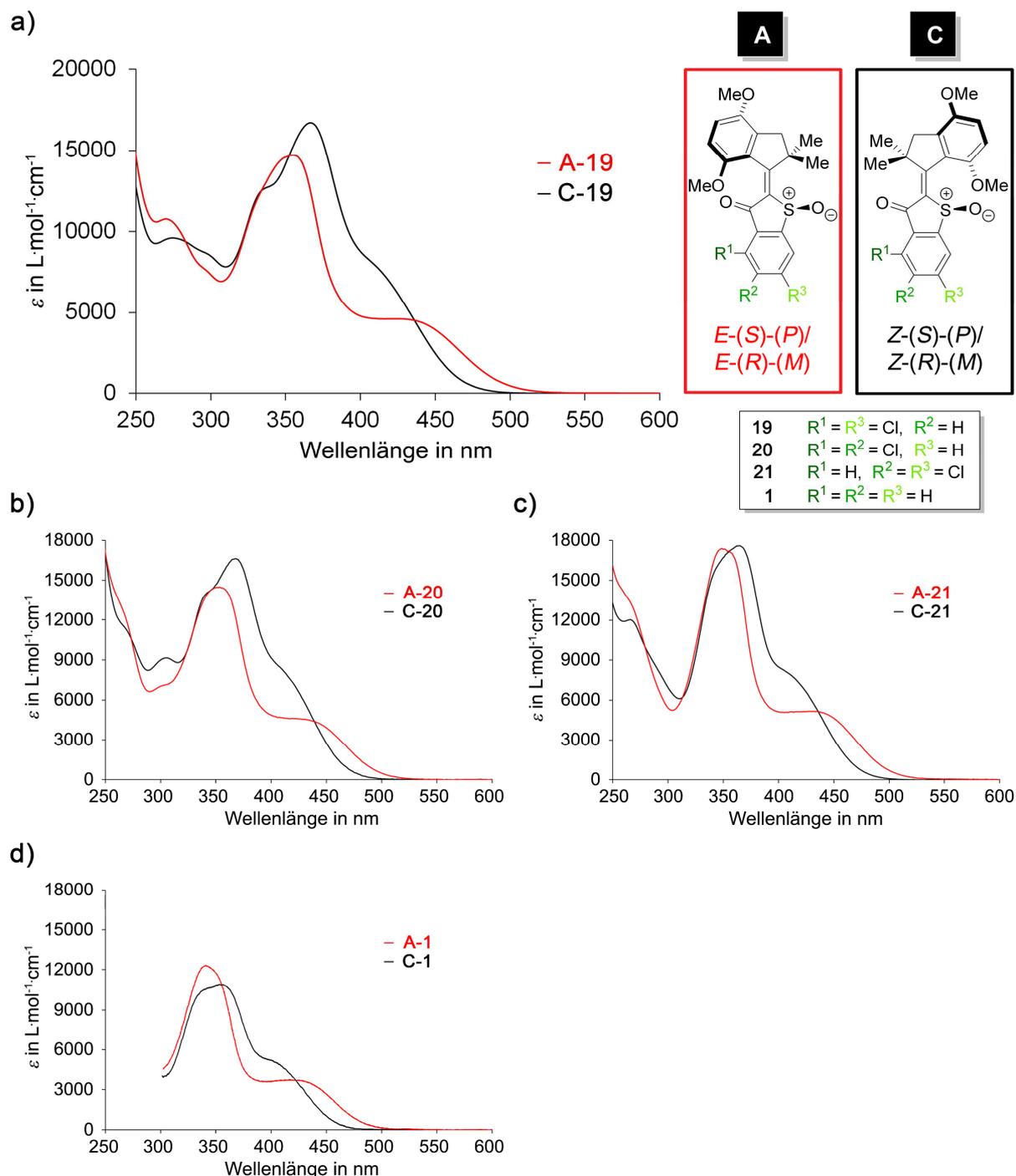


Abbildung 79 Molare Absorptionskoeffizienten (CH_2Cl_2 , 23 °C) der stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** (rot) und **C** (schwarz) der HTI-Motorderivate. **a**) **19**. **b**) **20**. **c**) **21**. **d**) **1**.^[99] Repräsentativ für beide Enantiomere sind jeweils die (*S*)-konfigurierten Molekülstrukturen der **A** und **C** Isomere gezeigt.

Zur besseren Übersicht wurden die Absorptionsmaxima (λ_{Max}), die zugehörigen molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ_{Max}) und die isosbestischen Punkte (IP) der Motorderivate (siehe Abbildung 79) in Tabelle 6 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 6 Absorptionseigenschaften der chlorierten Motorderivate **19**, **20** und **21** im Vergleich zum unsubstituierten HTI-Motor **1** von Güntner *et al.*^[99]

		19		20		21		1	
		A	C	A	C	A	C	A	C
1	λ_{Max} [nm]	355	367	354	368	349	365	342	355
2	ϵ_{Max} [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	14700	16700	14500	16600	17400	17600	12300	10900
3	IP [nm]	283, 333, 354, 436		274, 320, 333, 339, 349, 439		275, 316, 355, 437		355, 422	

Auf den ersten Blick ähneln sich alle Absorptionsverläufe der Motorderivate. Sie zeigen wie erwartet einen typischen Kurvenverlauf für HTI-basierte Chromophore (siehe Kapitel 2.3.1 Abbildung 16) mit starken Absorptionen im Bereich um 350 nm. Das Absorptionsmaximum der *Z*-konfigurierten **C** Isomere ist im Vergleich zum Maximum der zugehörigen *E*-konfigurierten **A** Isomere jeweils um 12–16 nm bathochrom verschoben (siehe Tabelle 6 Eintrag 1). Jedoch ist die langwellige Absorptionsschulter der **A** Isomere stets stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden **C** Isomeren, sodass der Absorptionsausläufer insgesamt weiter in den längerwelligen Bereich des Spektrums reicht und energieärmeres Licht absorbieren kann.

Bei Vergleich der Spektren hinsichtlich Effekte der Substitution lassen sich deutliche Einflüsse erkennen. So besitzen die Absorptionsmaxima der chlorierten Motorderivate größere molare Absorptionskoeffizienten als der unsubstituierte Motor **1** mit 14700–17600 L·mol⁻¹·cm⁻¹ statt 10900–12300 L·mol⁻¹·cm⁻¹ (siehe Tabelle 6 Eintrag 2). Des Weiteren reichen die Absorptionen der Dichlormotoren bis zu einer Wellenlänge von etwa 500 nm bei den **C** Isomeren bzw. 525 nm bei den **A** Isomeren, während die Absorptionsausläufer von **C-1** und **A-1** bereits bei etwa 480 nm bzw. 505 nm enden. Dieser bathochrome Effekt ist auch bei den Absorptionsmaxima sichtbar (siehe Tabelle 6 Eintrag 1). Im Falle der Dichlormotoren liegen diese für beide Isomere um 7–13 nm zu energieärmeren Wellenlängen hin verschoben als beim unsubstituierten Motor **1**. Erklärt werden können diese Beobachtungen durch den elektronenziehenden Effekt der Cl-Atome. Der dadurch elektronenärmere Thioindigo-Teil der Dichlormotoren sorgt für einen stärkeren push-pull Effekt und einer damit verbundenen größeren Delokalisierung der Elektronen im System. Die Folge ist eine stärkere und längerwelligere Absorption.^[203] Die größeren Extinktionskoeffizient wiederum könnten höhere Quantenausbeuten für die chlorierten Motorderivate bedeuten. Eine Messung steht allerdings noch aus.

Auffällig ist zudem, dass bei den chlorierten Motorderivaten die *Z*-konfigurierten **C** Isomere größere Absorptionen aufweisen als die zugehörigen *E*-konfigurierten **A** Isomere, während es sich bei **1** genau in umgekehrte Weise verhält. Ein Cl-Rest in 4-Position des Thioindigo-Teils (R^1), wie bei **19** und **20**, scheint dabei vor allem die Absorption des jeweiligen **C** Isomers zu verstärken. Bei Cl-Substituenten in 4- und 5-Position des Thioindigo-Teils (R^2 und R^3), wie im Falle von **21**, ist der Absorptionsunterschied zwischen den Maxima der beiden isomeren Formen weniger stark ausgeprägt, dafür sind jedoch die molaren Absorptionskoeffizienten am größten.

Bestrahlung mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums führt auch bei den chlorierten Motorderivaten zu einer Photoisomerisierung der Doppelbindung. Analog zum unsubstituierten Motor **1** werden bei 23 °C die stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** und **C** jeweils photoinduziert ineinander überführt. Je nach Wellenlänge des verwendeten Lichtes wurden bei ausreichender Bestrahlung unterschiedliche photochemische Gleichgewichte mit spezifischen Isomerenzusammensetzungen erzeugt. Die konstanten isosbestischen Punkte (IP) auch bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen belegen die vorliegenden photochemischen Gleichgewichte (siehe Tabelle 6 Eintrag 3). Die metastabilen *Z*- und *E*-Formen **B** und **D** sind wie erwartet bei 23 °C zu kurzlebig und konnten nicht beobachtet werden. Der Beweis deren Existenz und damit einhergehend der tatsächlichen Motorfunktion erfolgt in Kapitel 4.3.3. Das Isomerisierungsverhalten bei 23 °C ($A \rightleftharpoons C$) scheint daher dem eines einfachen Photoschalters zu gleichen. Bei Augenmerk auf die Motoreigenschaft spielen die Isomerenzusammensetzungen der PSS bei 23 °C eine untergeordnete Rolle. Von Vorteil für die Motorfunktion ist einzig die möglichst gleichermaßen gute Anregung beider Photoprozesse mit einer einzigen Wellenlänge, um die unidirektionale Rotation bei Bestrahlung mit nur einer Lichtquelle effizient antreiben zu können. Die Isomerenzusammensetzungen der PSS bei 23 °C der chlorierten Motorderivate **20** und **21** wurden aus diesem Grund nicht näher analysiert.

In einem anschließenden Projekt (siehe Kapitel 5) wurde **19** in seiner Funktion als Photoschalter verwendet, weshalb für dieses Motorderivat genauer auf die Isomerenzusammensetzungen der PSS eingegangen werden soll. Neben CH_2Cl_2 ist dafür auch das Isomerisierungsverhalten in Toluol interessant. Abbildung 80 zeigt den molaren Absorptionskoeffizienten von **19** in Toluol sowie ausgewählte Spektren während der Bestrahlung der Isomere mit unterschiedlichen Wellenlängen.

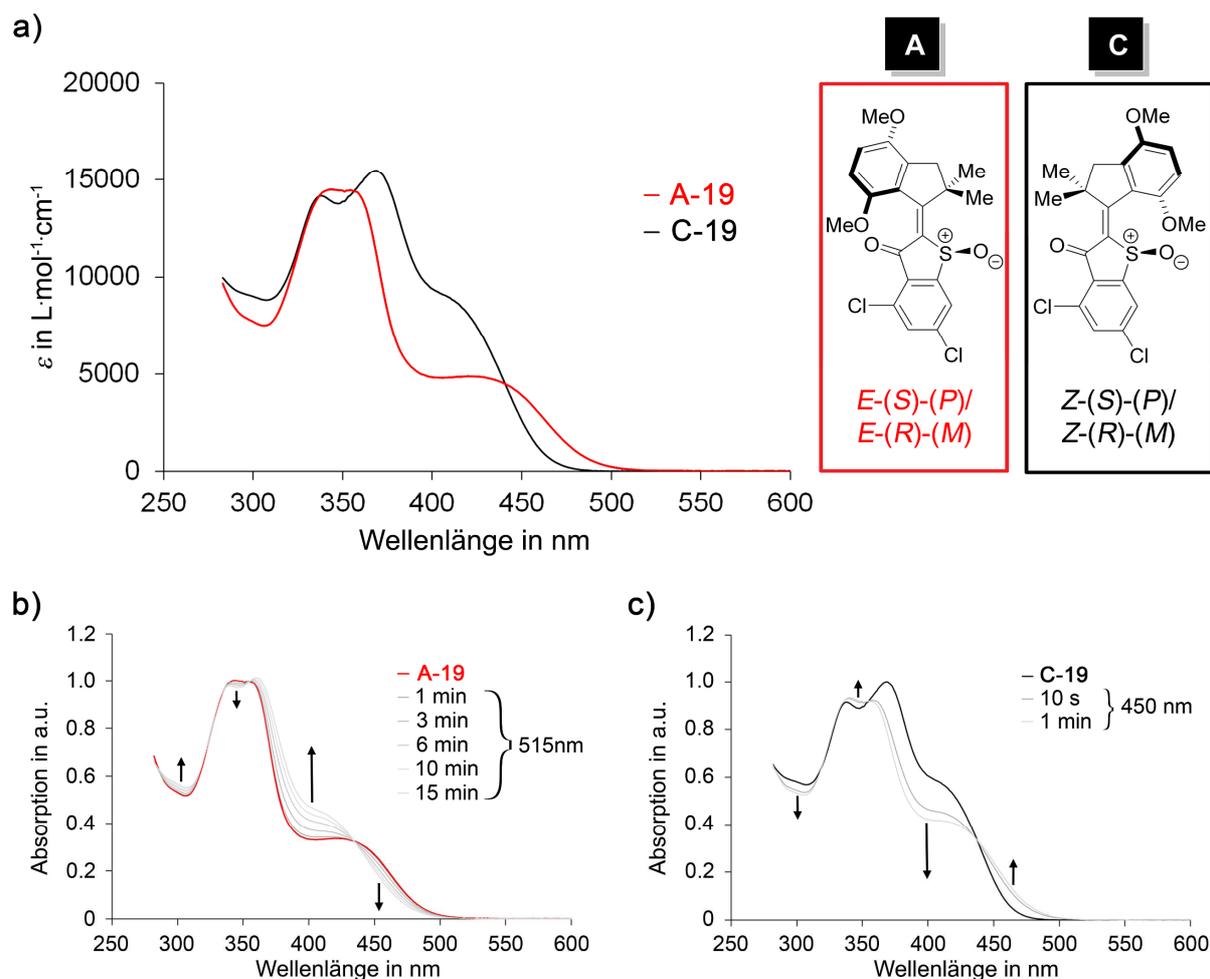


Abbildung 80 UV/Vis-Spektren (Toluol, 23 °C) der stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** (rot) und **C** (schwarz) des Motors **19**. **a**) Molare Absorptionskoeffizienten. **b**) Photoisomerisierung von **A-19** durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 515 nm (grau). **c**) Photoisomerisierung von **C-19** durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm (grau). Die Richtung der photoinduzierten Veränderung der Absorption ist mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet. Repräsentativ für beide Enantiomere sind jeweils die (*S*)-konfigurierten Molekülstrukturen der **A** und **C** Isomere gezeigt.

Obwohl insgesamt der Absorptionsverlauf beider Isomere in Toluol und CH_2Cl_2 (siehe Abbildung 79 und Abbildung 80 a)) sehr ähnlich ist, lassen sich doch einige Unterschiede feststellen. Im unpolaren Lösemittel Toluol ist die Absorption um etwa 10–15 nm blau-verschobener als im polaren Lösemittel CH_2Cl_2 . So enden die Absorptionsausläufer von **C-19** bzw. **A-19** bereits bei 490 nm bzw. 510 nm statt bei 500 nm bzw. 525 nm. Auch bei den Absorptionsmaxima ist eine hypochrome Verschiebung in Toluol sichtbar. Das Absorptionsmaximum des *E*-konfigurierten **A** Isomers liegt in Toluol bei $\lambda_{\text{Max}} = 342$ nm und einem zugehörigen molaren Absorptionskoeffizienten von $14.500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und ist damit um 13 nm zu energiereicheren Wellenlängen hin verschoben als in CH_2Cl_2 (siehe Tabelle 6 **A-19** Eintrag 1 und 2). Eine noch deutlichere Varianz ist im Falle von **C-19** beobachtbar. Während sich in CH_2Cl_2 um 340 nm, kurz vor dem absoluten Absorptionsmaximum, eine Absorptionsschulter befindet, ist in Toluol an dieser Stelle im Spektrum die Schulter zu einem relativen Maximum (337 nm,

14.200 L·mol⁻¹·cm⁻¹) angewachsen. Die Position des absoluten Absorptionsmaximums ist in Toluol mit $\lambda_{\text{Max}} = 369$ nm jedoch nahezu identisch zum Wert in CH₂Cl₂, lediglich der zugehörige molare Absorptionskoeffizient ist mit 15.500 L·mol⁻¹·cm⁻¹ etwas geringer (siehe Tabelle 6 **C-19** Eintrag 1 und 2). Die Beobachtungen lassen darauf schließen, dass im Grundzustand des Chromophors eine unpolare und im angeregten Zustand eine polare Grenzstruktur bevorzugt wird. Während in unpolaren Lösemitteln die unpolare Grenzstruktur des Grundzustands stabilisiert und energetisch herabgesetzt wird, haben polare Lösemittel einen stabilisierenden Effekt auf die Grenzstruktur im angeregten Zustand. Dies hat zur Folge, dass in unpolaren Lösemitteln energiereicheres Licht für eine photochemische Anregung verwendet werden muss und dass Absorptionsspektren eine hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu polarerer Lösemitteln zeigen. Im Falle von **19** liegt somit sogenannte positive Solvatochromie vor.

Abbildung 80 **b)** und **c)** zeigt beispielhaft die Photoisomerisierung von **19** in Toluol. Die IP befinden sich mit 287 nm, 319 nm, 356 nm und 435 nm an sehr ähnlichen spektralen Positionen wie in CH₂Cl₂ (siehe Tabelle 6 **19** Eintrag 3). Um das Isomerisierungsverhalten (**A** \rightleftharpoons **C**) im Detail zu untersuchen, wurden in Tabelle 7 die Isomerenzusammensetzungen verschiedener PSS von **19** in CD₂Cl₂ und Toluol-*d*₈ bei 23 °C zusammengefasst. Die zugehörigen Messungen wurden wie in Kapitel 7.2.10.2 beschrieben durchgeführt. Zur Bestrahlung wurde Licht der Wellenlänge 365–530 nm verwendet.

Tabelle 7 Isomerenzusammensetzung der PSS des Dichlormotors **19** nach Bestrahlen mit verschiedenen Wellenlängen (365–530 nm). Die Isomerenverteilungen **A:C (E:Z)** wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in CD₂Cl₂ oder Toluol-*d*₈ bei 23 °C bestimmt.

Wellenlänge in nm	Zusammensetzung des PSS von 19 in		
	CD ₂ Cl ₂ A:C (E:Z)	Toluol A:C (E:Z)	
1	365	83:17	-
2	385	86:14	87:13
3	405	86:14	85:15
4	420	85:15	83:17
5	435	77:23	73:27
6	450	72:28	70:30
7	470	58:42	51:49
8	490	34:66	30:70
9	505	34:66	19:81
10	515	27:73	20:80
11	530	22:78	12:88

Da die Absorptionsverläufe im Allgemeinen ähnlich sind, ist es nicht verwunderlich, dass Wellenlängen zwischen 385–490 nm in beiden Lösemitteln sehr ähnliche Isomerenzusammensetzungen im PSS erzeugen (siehe Tabelle 7 Einträge 2–8). Um einen möglichst hohen Anteil an **A** Isomer zu erhalten, war eine Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm in beiden Lösemitteln optimal. Dabei wurden im PSS Isomerenverhältnisse von 86:14 bzw. 87:13 **A:C** in CD_2Cl_2 bzw. Toluol erhalten. Im längerwelligen Spektralbereich > 490 nm zeigen sich die Auswirkungen der Solvatochromie von **19** etwas deutlicher (siehe Tabelle 7 Einträge 9–11). In Toluol wurden bei gleicher Wellenlänge jeweils höhere Anteile an **C-19** generiert als in CD_2Cl_2 . Im PSS nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 530 nm konnten die höchsten **C**-Anteile mit 22:78 bzw. 12:88 **A:C** in CD_2Cl_2 bzw. Toluol erhalten werden. Zu beachten gilt, dass laut Absorptionsspektrum in beiden Lösemitteln keine signifikante Absorption mehr bei dieser Wellenlänge vorhanden ist (siehe Abbildung 79 und Abbildung 80 **a**). Jedoch hat das Emissionsspektrum der verwendeten LED eine gewisse spektrale Breite, wodurch teils noch Photoanregung stattfinden kann. Die deutlich längeren Bestrahldauern bis zum Erreichen der PSS veranschaulichen in diesen Fällen den geringen Absorptionsüberlapp zwischen Lichtquelle und Absorptionsspektrum der Verbindung.

Bei der Verwendung von **19** als Photoschalter eignen sich besonders die gerade beschriebenen und in Tabelle 7 fett gekennzeichneten Wellenlängen, die am meisten **A** bzw. **C** Isomer im PSS generieren. Ziel ist nämlich das möglichst selektive Ansteuern der verschiedenen isomeren Zustände. Abbildung 41 zeigt beispielhaft die ^1H -NMR-Spektren im PSS nach Bestrahlung von Motor **19** mit den Wellenlängen 385 nm und 530 nm.

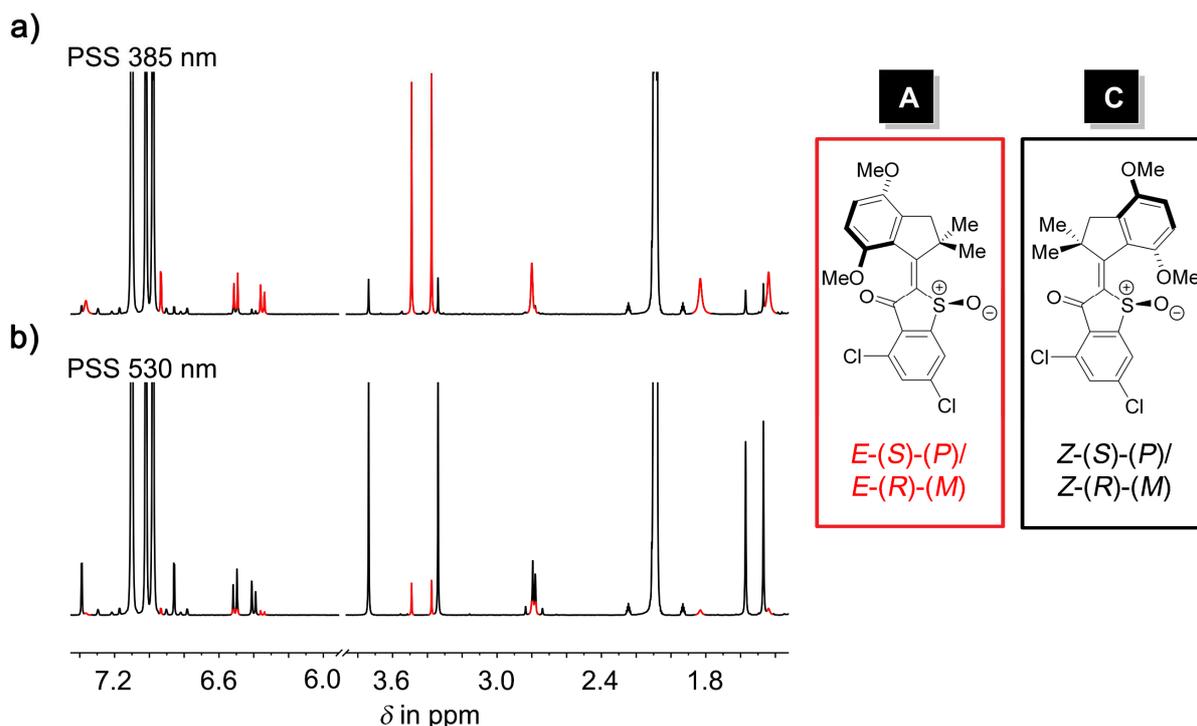


Abbildung 81 Relevante Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Toluol- d_8 , 400 MHz, 25 °C) von Motor **19** im PSS. **a)** Nach Bestrahlung mit 385 nm. **b)** Nach Bestrahlung mit 530 nm. Die Signale von **A-19** (rot) und **C-19** (schwarz) sind jeweils farbig gekennzeichnet. Repräsentativ für beide Enantiomere sind jeweils die (*S*)-konfigurierten Molekülstrukturen gezeigt.

Bei Einsatz von **19** als molekularer Motor ist, wie bereits erklärt, die Anregung beider Photoisomerisierungsschritte mit nur einer einzigen Wellenlänge wünschenswert. Nachdem bei allen getesteten Wellenlängen aus Tabelle 7 stets beide Isomere **A** und **C** absorbieren, findet im kompletten untersuchten Spektralbereich eine 360°-Rotation statt. Für eine möglichst effiziente Motordrehung sollten allerdings Wellenlängen verwendet werden, bei denen beide Zustände gleich gut isomerisieren können. Praktisch sind das Wellenlängen, die im PSS ein Verhältnis von etwa 1:1 erzeugen, in diesem Fall also Wellenlängen um 470 nm (siehe Tabelle 7 Eintrag 7). Da das Absorptionsverhalten der Dichlormotoren **20** und **21** ähnlich ist, sollte auch für diese Motoren Licht um 470 nm besonders zum Antrieb der unidirektionalen Rotation geeignet sein.

4.3.3 Motoranalyse

Nachdem die stabilen Isomere **A** und **C** der chlorierten Motorderivate **19**, **20** und **21** ausgiebig charakterisiert wurden, soll nun die Motorfunktion untersucht werden. Erwartet wird ein analoger Mechanismus wie beim unsubstituierten HTI-Motor **1**.^[99] Eine ausführliche Beschreibung des Rotationszyklus sowie eindeutige Nachweise sind für die HTI-basierten Motorvorgänger (**1** und **5**) der Arbeitsgruppe *Dube* in den Kapiteln 3.3.3 und 3.3.4 zu finden.^[99,160,170,172] Aus diesem Grund soll an dieser Stelle nicht nochmals die Funktionsweise erklärt werden. Abbildung 42 zeigt lediglich den allgemeinen Rotationszyklus HTI-basierter molekularer Motoren am Beispiel der (*S*)-konfigurierten isomeren Strukturen.

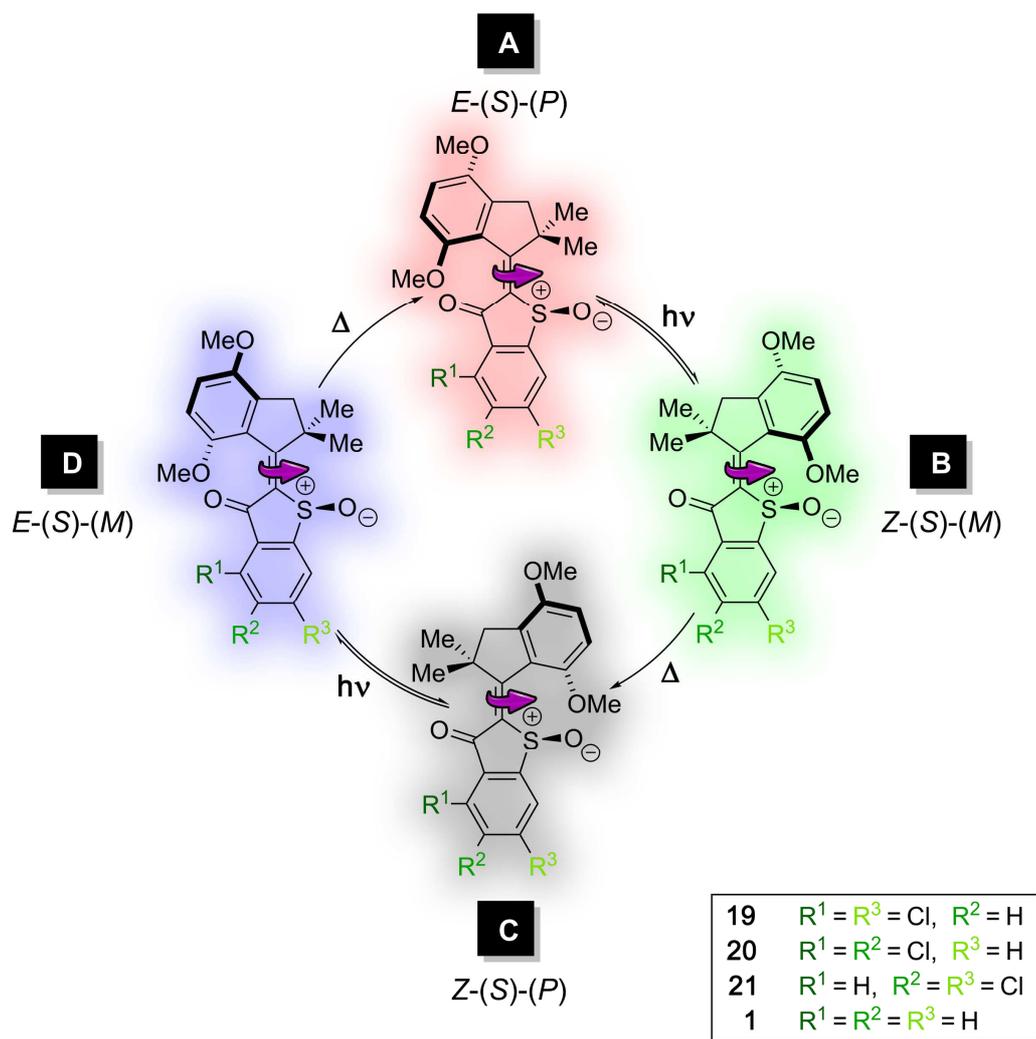


Abbildung 82 Allgemeiner Rotationszyklus der HTI-Motorderivate am Beispiel von **19**, **20** und **21** mit zweifach chloriertem Thioindigo-Teil sowie dem unsubstituierten Vertreter **1** von *Güntner et al.*^[99] Der Mechanismus ist beispielhaft an den (*S*)-konfigurierten Isomeren gezeigt. Photochemische und thermische Schritte wechseln sich bei der Umwandlung von **A**→**B**→**C**→**D**→**A** jeweils ab.

4.3.3.1 Tieftemperatur-Untersuchungen

Um die metastabilen Isomere des Rotationszyklus beobachten zu können und die Motorfunktion zu beweisen, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Dabei wurden jeweils die stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** und **C** der chlorierten Motorderivate **19**, **20** und **21** in CD₂Cl₂ gelöst und ¹H-NMR-Spektren der Proben (1.2 mM) bei –90 °C aufgenommen. Anschließend wurden die Proben im NMR-Gerät bei –90 °C bestrahlt und die Photoisomerisierung in definierten Intervallen spektroskopisch verfolgt. Für weitere Details zum Messablauf siehe Kapitel 7.2.10.3. Nachdem die Tieftemperatur-Experimente aller chlorierten Derivate prinzipiell die gleichen Ergebnisse lieferten, werden repräsentativ nur die Spektren von **19** gezeigt und genauer erläutert. In Abbildung 83 ist der Verlauf der Photoisomerisierungen von **A-19** und **C-19** während andauernder Belichtung bei –90 °C dargestellt.

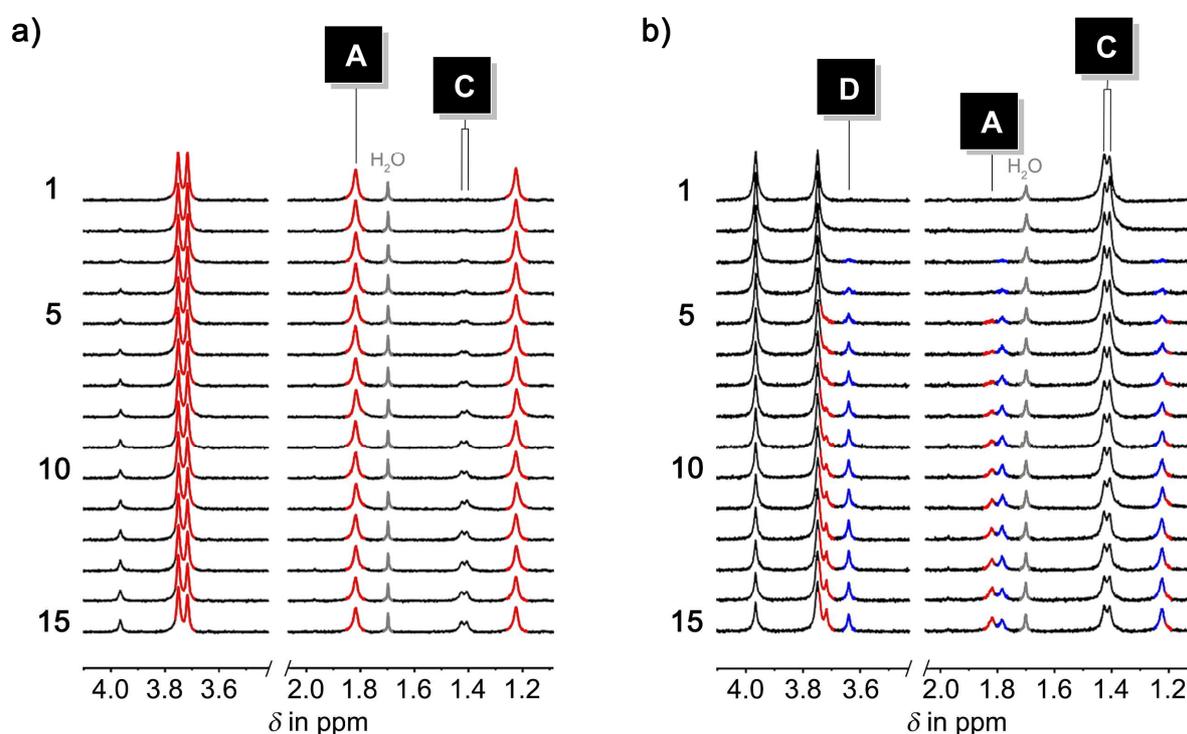


Abbildung 83 Aliphatische Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (CD₂Cl₂, 400 MHz, –90 °C 1.2 mM) während der Photoisomerisierung von Motor **19** bei –90 °C. Die Spektren wurden jeweils in 39 s Intervallen aufgenommen. **a)** Während Bestrahlung des stabilen *E*-Isomers **A-19** mit Licht der Wellenlänge 520 nm. **b)** Während Bestrahlung des stabilen *Z*-Isomers **C-19** mit Licht der Wellenlänge 365 nm. Ausgewählte Signale des **A** Isomers (rot), **C** Isomers (schwarz) und **D** Isomers (blau) sind entsprechend gekennzeichnet. Für Details zum Messablauf siehe Kapitel 7.2.10.3.

Die Bestrahlung der stabilen *E*-konfigurierten **A** Isomere führte bei –90 °C jeweils direkt zur Bildung der zugehörigen stabilen *Z*-konfigurierten **C** Isomere (für **19** siehe Abbildung 83 **a**)). Ein neuer unbekannter Signalsatz, der dem jeweiligen **B** Isomer hätte zugeordnet werden können, war wie erwartet nicht sichtbar. Auch bei den chlorierten Motorderivaten ist folglich, wie bei ihren HTI-basierten

Motorvorgängern (**1** und **5** siehe Kapitel 3.3.3 und 3.3.4), die Lebensdauer der metastabilen **B** Isomere bei -90 °C zu kurz, um diese NMR spektroskopisch beobachten zu können.^[99,160,170,172]

Das metastabile **D** Isomer hingegen ließ sich bei den chlorierten Motorderivaten, ebenso wie bei den HTI-basierten Motorvorgängern (**1** und **5** siehe Kapitel 3.3.3 und 3.3.4) problemlos nachweisen. Bestrahlung der stabilen *Z*-konfigurierten **C** Isomere führte jeweils zur Bildung eines neuen unbekanntes Signalsatzes (für **19** siehe Abbildung 83 **b**) blau gekennzeichnet), welcher anschließend in die bekannten Signale des zugehörigen **A** Isomers (für **19** siehe Abbildung 83 **b**) rot gekennzeichnet) überging. Dass es sich bei der zuletzt beschriebenen Umwandlung um einen thermischen Prozess handelt, der auch im Dunkeln abläuft, konnte in nachfolgenden Experimenten (für **19** siehe Abbildung 84) gezeigt werden. Bei den unbekanntes Signalsätzen liegen jeweils die beiden Methylgruppen-Signale (für **19** siehe Abbildung 83 **b**) blaue Signale bei 1.8 ppm und 1.2 ppm) bei deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Dies lässt auf eine *E*-Konfiguration der Doppelbindung schließen. Das chirale Sulfoxid entschirmt durch die helikale Anordnung im Molekül die jeweils räumlich näherliegenden H_3C -Gruppe elektronisch stärker als die weiter entfernt liegende, wodurch die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Methylgruppen-Signale zustande kommen. Bei *Z*-konfigurierter Doppelbindung ist dieser Effekt durch die planare Carbonylgruppe in unmittelbarer Nähe weniger stark ausgeprägt, wie auch das ^1H -NMR des **C** Isomers beweist (für **19** siehe Abbildung 83 **b**) schwarze Signale um 1.4 ppm). Demnach muss es sich bei den neuen photochemisch generierten Spezies um die jeweiligen metastabilen *E*-konfigurierten **D** Isomere handeln, die durch thermisch induzierte Helixinversion in ihre ebenfalls *E*-konfigurierten, aber deutlich stabileren **A** Isomere übergehen. Damit ist belegt, dass die bei 23 °C beobachteten Isomerisierungen von **C** zu **A** unter Bestrahlung (siehe Kapitel 4.3.2) eigentlich photochemische Isomerisierungen von **C** zu **D** gefolgt von schnellen thermischen Umwandlungen von **D** zu **A** sind.

Für die Bestrahlungen der chlorierten **A** und **C** Isomere wurde Licht der Wellenlänge 520 nm und 365 nm gewählt. Die unterschiedlichen Wellenlängen sollten eine möglichst schnelle Photoisomerisierung der jeweiligen Isomere gewährleisten, um kurzlebige Intermediate zügiger zu akkumulieren und damit besser beobachten zu können. Die Lebensdauer der **B** Isomere war zwar trotzdem zu kurz für eine direkte Detektion, jedoch weist die Reihenfolge, in welcher die Isomere ineinander überführt werden (**A**→**C**→**D**→**A**) indirekt auf die Existenz dieser Spezies und somit eine vorliegende Motorfunktion hin. Das Verhalten der chlorierten Derivate gleicht damit vollends dem der HTI-basierten Vorgänger (**1** und **5**) und es handelt sich auch bei diesen Spezies um molekulare Motoren. Für ausführliche Erklärungen zur Beweisführung soll an dieser Stelle auf die entsprechenden Kapitel 3.3.3.1 und 3.3.4 sowie die zugehörigen Referenzen verwiesen werden.^[99,160,170,172]

Nachdem die **B** Isomere bei -90 °C nicht beobachtbar sind, lassen sich lediglich Grenzwerte für die thermischen Barrieren der **B**→**C** Helixinversionen und den Gibbs-Energieunterschieden der beiden Isomere angeben. Unter der Annahme von Halbwertszeiten $< 9\text{ s}$ bei -90 °C bedeutet dies konkret freie

Aktivierungsenthalpien $< 12.00 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zudem müssen die freien Enthalpieunterschiede der jeweiligen **B** und **C** Isomere $> 1.07 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sein. Für die Bestimmung der Grenzwerte wurde eine bis zu 5 %ige Ungenauigkeit der NMR-Messungen berücksichtigt, was einem nicht detektierten Verhältnis von 95:5 **C**:**B** entsprechen würde. Weitere Details zu den Berechnungen sind in Kapitel 7.2.10.5 zu finden.

Genauer lassen sich hingegen die thermisch bedingten **D** zu **A** Isomerisierungen untersuchen. Mithilfe von Kinetikmessungen im NMR-Gerät konnten die zugehörigen Barrieren für die Helixinversion sowie die Gibbs-Energieunterschiede der Isomere quantifiziert werden. Die **D** Isomere der chlorierten Motorderivate wurden dafür ausgehend von den jeweiligen **C** Isomeren mittels Bestrahlung bei tiefer Temperatur so stark wie möglich angereichert. Im Anschluss wurden die Proben im Dunkeln bei konstanter Temperatur von $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet, indem in definierten Zeitabständen ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen wurde. Die graduellen Umwandlungen wurden anhand charakteristischer Signale verfolgt und jeweils für eine Reaktion 1. Ordnung ausgewertet. Allgemeine Details zum Messablauf und zur Auswertung sind in Kapitel 7.2.10.3 und 7.2.10.5 zu finden. Abbildung 84 zeigt die Kinetikmessung und zugehörigen Auswertungen von Motor **19**, die im Folgenden beispielhaft genauer erläutert werden sollen.

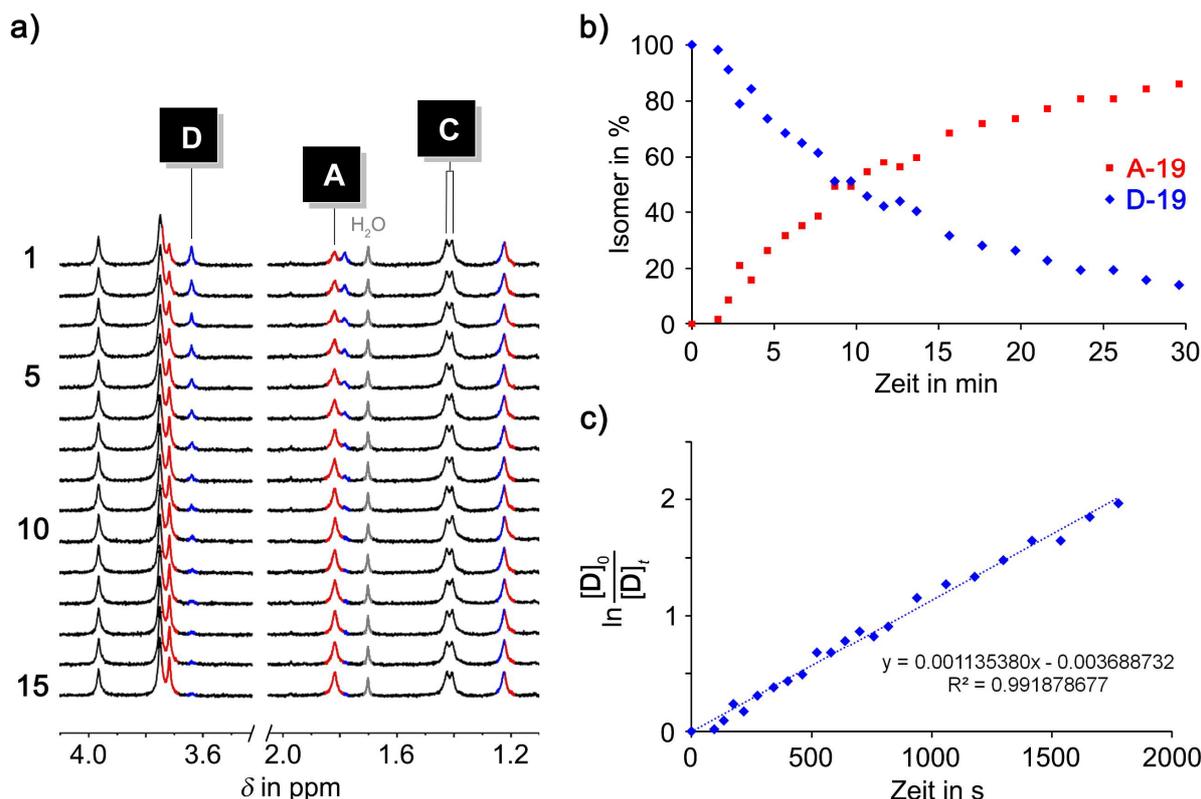


Abbildung 84 Thermische Stabilität von **D-19** bei -90 °C . **a)** Aliphatischer Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CD_2Cl_2 , 400 MHz, -90 °C , 1.2 mM) aufgenommen während der thermischen Isomerisierung von photochemisch generiertem **D-19** zu **A-19**. Die Spektren wurden im Dunkeln in 1 min Intervallen über 30 min hinweg aufgenommen. Die graduelle Umwandlung ist anhand ausgewählter Spektren (**1–7** 2 min Intervalle; **8–15** 4 min Intervalle) gezeigt. Charakteristische Signale von **A** (rot), **C** (schwarz) und **D** (blau) wurden entsprechend gekennzeichnet. Nach 45 min bei -90 °C (Spektrum **15**) wurde eine Umwandlung $> 95\%$ erreicht. **b)** Isomerenverhältnis von **A:D** über die Zeit. Das **A** Isomer ist rot, das **D** Isomer blau dargestellt. **c)** Linearisiertes Kinetik-Diagramm 1. Ordnung der Isomerisierung von **D**. Die Steigung m kann aus der Ausgleichsgeraden entnommen werden. Sie entspricht der Geschwindigkeitskonstanten und beträgt $k_{\text{D}\rightarrow\text{A}} = 0.00114\text{ s}^{-1}$. Aus dieser ergibt sich eine zugehörige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 13.01\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die thermische Helixinversion. Details zur Messung und Auswertung sind Kapitel 7.2.10.3 und 7.2.10.5 zu finden.

Abbildung 84a) beweist, dass **D-19** ausschließlich in **A-19** überführt wird und es sich bei dem beobachteten Prozess tatsächlich um eine thermisch bedingte Isomerisierung handelt, die auch im Dunkeln abläuft. Der Anteil an **C** Isomer in den Spektren stammt aus der unvollständigen Photoreaktion zur Herstellung von **D**. Die Konzentration an **C** bleibt über den gesamten Verlauf der Messung im Dunkeln konstant. Nach 45 min bei -90 °C wurde $> 95\%$ an **D-19** in **A-19** überführt (siehe Abbildung 84 a) Spektrum **15**). Wird mit einer Ungenauigkeit der NMR-Messungen von 5 % gerechnet, muss damit nach *Gibbs-Helmholtz* (siehe Gleichung 37 Kapitel 7.2.10.5) der Gibbs-Energieunterschied dieser beiden Zustände $\Delta G > 1.07\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen. Eine signifikante Rückreaktion findet bei solch großem

Energieunterschied nicht statt und kann daher bei der Auswertung vernachlässigt werden. Für eine gute Genauigkeit bei der Analyse der Reaktion 1. Ordnung wurden lediglich die Isomerenverhältnisse bis 30 min (**D:A** 14:86) nach Beginn der Messung berücksichtigt (siehe Abbildung 84 **b**). Denn je kleiner die $^1\text{H-NMR}$ -Signale, desto größer die Messungenauigkeit im Vergleich zum tatsächlichen Integralwert. Linearisiertes Auftragen der Abnahme von **D** gegen die Zeit liefert eine Gerade, deren Steigung m direkt der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion entspricht (siehe Abbildung 84 **c**). Sie beträgt bei der Helixinversion von **D-19** zu **A-19** $k_{\text{D}\rightarrow\text{A}} = 0.00114 \text{ s}^{-1}$ und ergibt eine zugehörige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 13.01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Auf dieselbe Art und Weise wurden auch die Kinetikmessungen der anderen beiden chlorierten Motorderivate **20** und **21** ausgewertet. Die Daten aller Kinetikmessungen werden in Tabelle 8 zusammengefasst und den entsprechenden Werten des unsubstituierten HTI-Motors **1** der Gruppe *Dube* gegenübergestellt.

Tabelle 8 Ergebnisse der Kinetikmessungen aller chlorierten Motorderivate **19**, **20** und **21** im Vergleich zu den bekannten Werten des unsubstituierten HTI-Motor **1** von Güntner *et al.*^[99] Alle Untersuchungen wurden bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 durchgeführt. Als zugehörige Daten bei -90°C werden die Prozentsätze der Umwandlung von **D** zu **A**, die zugehörigen Gibbs-Energieunterschiede (ΔG) der jeweiligen **A** und **D** Isomere, die Geschwindigkeitskonstanten ($k_{\text{D}\rightarrow\text{A}}$) der jeweiligen Isomerisierungen als Steigungen (m) der Ausgleichsgeraden aus den linearisierten Kinetikdiagrammen, die entsprechenden freien Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger) sowie Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) angegeben.

		19	20	21	1
1		$\text{R}^1 = \text{Cl}$	$\text{R}^1 = \text{Cl}$	$\text{R}^1 = \text{H}$	$\text{R}^1 = \text{H}$
		$\text{R}^2 = \text{H}$	$\text{R}^2 = \text{Cl}$	$\text{R}^2 = \text{Cl}$	$\text{R}^2 = \text{H}$
		$\text{R}^3 = \text{Cl}$	$\text{R}^3 = \text{H}$	$\text{R}^3 = \text{Cl}$	$\text{R}^3 = \text{H}$
2	D \rightarrow A	> 95 %	> 95 %	> 95 %	> 95 %
3	ΔG [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]	> 1.07	> 1.07	> 1.07	> 1.07
4	$k_{\text{D}\rightarrow\text{A}}$ [s^{-1}]	0.00114	0.00165	0.00210	0.00078
5	ΔG^\ddagger [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]	13.01	12.88	12.79	13.14
6	$t_{1/2}$ [min]	10.1	7.0	5.5	14.8

Bei allen untersuchten HTI-Motoren findet bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ eine augenscheinlich vollständige Umwandlung (siehe Tabelle 8 Eintrag 2) der **D** Isomere in ihre jeweiligen **A** Isomere statt. Folglich muss der Gibbs-Energieunterschied dieser beiden Zustände jeweils $\Delta G > 1.07 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen (siehe Tabelle 8

Eintrag 3). Die freien Aktivierungsenthalpien für die **D**→**A** Helixinversionen sind für alle HTI-Motoren ähnlich und liegen bei 12.79–13.14 kcal·mol⁻¹ (siehe Tabelle 8 Eintrag 5). Dies entspricht bei -90 °C Halbwertszeiten von 5.5–14.8 min für die jeweiligen **D** Isomere (siehe Tabelle 8 Eintrag 6). Die Chlorsubstituenten scheinen kaum einen Einfluss auf die Barriere der **D**→**A** Helixinversion auszuüben. Dementsprechend kann auch kein Trend bezüglich des Substitutionsmusters erkannt werden. Auffällig ist lediglich, dass alle chlorierten Derivate etwas kleinere ΔG^\ddagger Werte besitzen als **1**.

4.3.3.2 Energieprofil des Grundzustands

Für einen besseren Überblick über die energetischen Zusammenhänge sind in Abbildung 85 die Energieprofile der chlorierten Motorderivate **19**, **20** und **21** und des bekannten unsubstituierten HTI-Motors **1** der Gruppe *Dube* zusammengefasst. Das Diagramm veranschaulicht nochmals den Rotationszyklus der HTI-Motoren anhand der allgemeinen (*S*)-konfigurierten Isomere und erlaubt einen direkten Vergleich aller experimentell bestimmten Energiewerte der verschiedenen Motoren. Zu beachten gilt, dass die Energiewerte in einem Temperaturfenster von -90 °C bis 100 °C je nach Art des Experimentes bestimmt wurden.

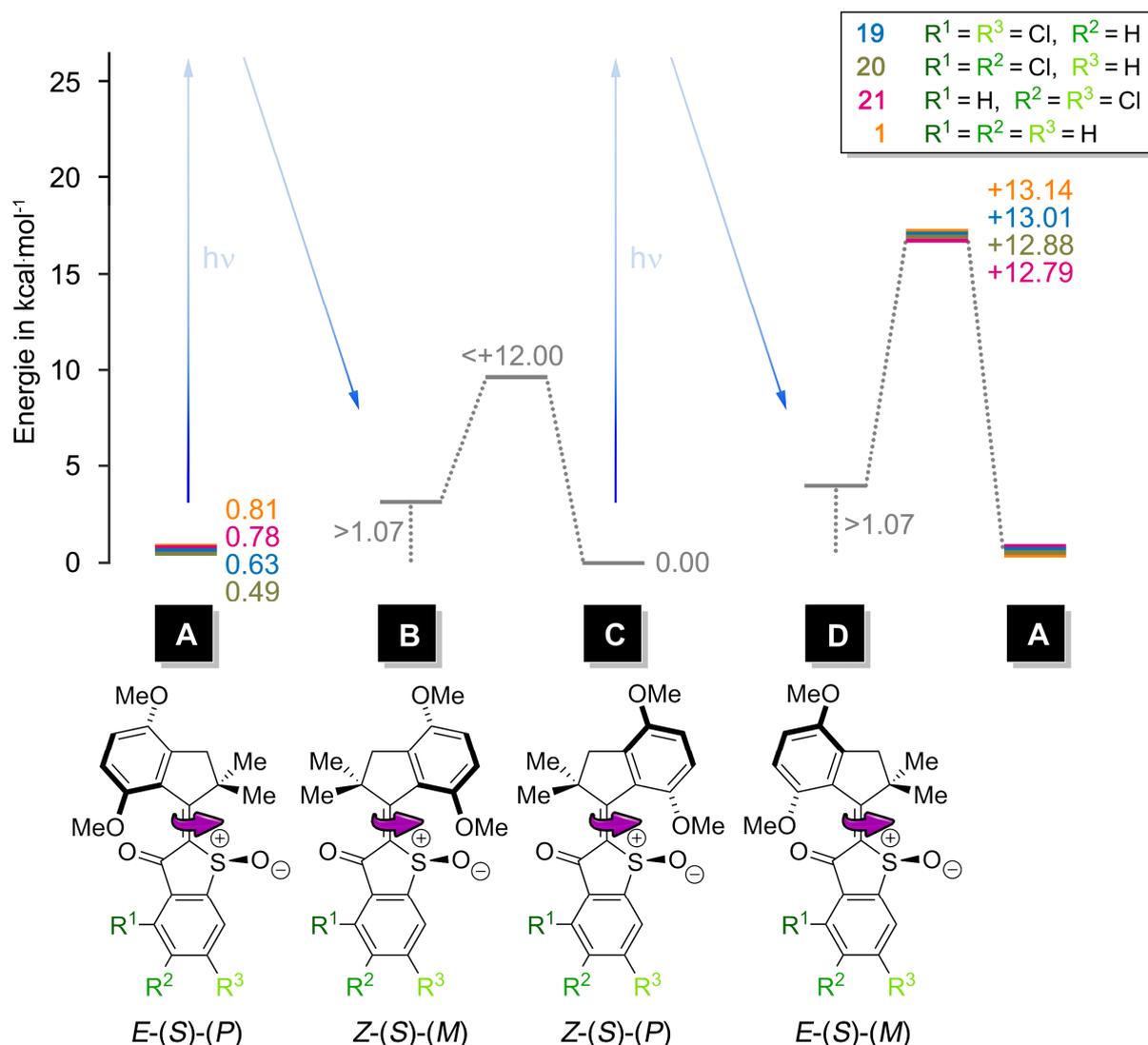


Abbildung 85 Experimentell bestimmte Energieprofile der chlorierten Motorderivate **19** (blau), **20** (olive) und **21** (pink) im Vergleich zum bekannten unsubstituierten HTI-Motor **1** (orange) von Güntner *et al.*^[99] Die Energiewerte sind in kcal·mol⁻¹ angegeben und können mithilfe der farblichen Kennzeichnung den entsprechenden HTI-Motoren zugeordnet werden. Die grauen Werte gelten gleichermaßen für alle Motorderivate. Die zugehörigen Molekülstrukturen sind beispielhaft an den verallgemeinerten (*S*)-konfigurierten Isomeren gezeigt.

Wie erwartet ist der Rotationsmechanismus der chlorierten Motorderivate analog zu den HTI-basierten Motorvorgängern. Im Zuge einer 360°-Rotation werden unter Anregung mit Licht insgesamt vier unterschiedliche isomere Formen in definierter Reihenfolge **A**→**B**→**C**→**D**→**A** durchlaufen. Photochemische und thermische Schritte wechseln sich dabei jeweils ab.

Doch nicht nur der Rotationsmechanismus, sondern auch die einzelnen Energiewerte der Grund- und Übergangszustände von chlorierten und unsubstituierten Motorderivaten weichen nur wenig voneinander ab. Bei allen aufgeführten HTI-Motoren stellt das *Z*-konfigurierte **C** Isomer die thermodynamisch stabilste Form dar. Neben **C** sind bei 23 °C auch jeweils die entsprechenden **A** Isomere stabil. Mithilfe der Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien bei 100 °C (siehe Kapitel 4.3.1.2

Tabelle 5) konnten die jeweiligen Gibbs-Energieunterschiede zwischen den **A** und **C** Isomeren quantifiziert werden. Die **A** Isomere liegen $0.49\text{--}0.81\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch höher als die zugehörigen **C** Isomere. Bestrahlung der **A** Isomere führt in allen Fällen zur Bildung der jeweiligen **B** Isomere, welche über thermische Helixinversion zu **C** relaxieren. Experimentell konnte **B** auch bei den chlorierten Motorderivaten nicht nachgewiesen werden. Bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde stets sofort das entsprechende **C** Isomer beobachtet. Der Gibbs-Energieunterschied der **B** und **C** Isomere muss daher bei allen Motoren $> 1.07\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen und die freien Aktivierungsenthalpien für die thermischen Umwandlungen $< 12.00\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sein (siehe Kapitel 4.3.3.1 Abbildung 83 **a**). Photochemische Anregung der **C** Isomere führt zur ausschließlichen Bildung der jeweiligen **D** Isomere, welche thermisch in **A** übergehen und so das Startisomer regenerieren. Experimentell wurden diese Photoreaktionen gefolgt von den thermischen Helixinversionen bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ analysiert. Bestimmt wurden freie Aktivierungsenthalpien von $12.79\text{--}13.14\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die **D** zu **A** Isomerisierungen und jeweils Gibbs-Energieunterschiede von $> 1.07\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den beiden isomeren Formen (siehe Kapitel 4.3.3.1 Abbildung 83 **b**), Abbildung 84 und Tabelle 8). Die thermischen Helixinversionen brechen die mikroskopische Reversibilität und sind ausschlaggebend für eine unidirektionale Drehbewegung. Während das Photogleichgewicht zwischen **A** und **B** sowie **C** und **D** eine Reaktion in beide Richtungen zulassen würde, sorgt der große Stabilitätsunterschied zwischen den Helices **B** und **C** sowie **D** und **A** ($> 1.07\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für das Abfließen der Helixinversionen in eine Vorzugsrichtung und unterbindet eine Rückreaktion und damit Drehbewegung in die entgegengesetzte Richtung. Die quantitativen Umwandlungen der Isomere in den thermischen Schritten aller Motoren lassen so auf Unidirektionalitäten der Drehbewegungen von mind. 95 % schließen. Unter der Annahme, dass die höchste thermische Barriere des Rotationszyklus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Drehbewegung ist, können zudem die maximal erreichbaren Geschwindigkeiten der Motoren abgeschätzt werden. Aus den freien Aktivierungsenthalpien der **D**→**A** Helixinversionen ergeben sich demnach Maximal-Frequenzen der Motoren im Bereich von 1–2 kHz extrapoliert auf $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe Kapitel 7.2.10.5 Gleichung 35). Die maximal erreichbaren Geschwindigkeiten aller Motoren liegen damit zwar in derselben Größenordnung, wie am Ende von Kapitel 3.3.4.2 jedoch ausführlich erklärt wurde, sind unter realistischen Bestrahlungsbedingungen viel mehr die Quantenausbeuten der Motoren für die tatsächlichen Rotationsgeschwindigkeiten verantwortlich. Welche Auswirkungen die Cl-Substituenten auf die Quantenausbeuten der Photoschritte und damit letztlich die Effizienz der Motoren haben, muss allerdings noch geklärt werden. Die insgesamt höheren molaren Absorptionskoeffizienten der chlorierten Derivate (siehe Kapitel 4.3.2) scheinen jedoch bereits vielversprechend.

Ein experimentell bestimmter Energiewert, der sich nicht aus dem abgebildeten Energieprofil ablesen lässt und deutlich stärker als die anderen Werte durch die Substitution beeinflusst wird, ist die thermische Stabilität der Doppelbindung. Diese freien Aktivierungsenthalpien ΔG^{\ddagger} der **A/C**-Isomerisierungen wurden in Toluol bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Sie sind bei den chlorierten Motorderivaten mit $31.2\text{--}32.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ signifikant höher als beim unsubstituierten Motor **1** mit $29.1\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und

werden durch das vorliegende Substitutionsmuster sichtlich beeinflusst (siehe Kapitel 4.3.1.2 Tabelle 5). Die thermischen Barrieren der Doppelbindungsisomerisierungen nehmen zwar keinen direkten Einfluss auf die Motorfunktion selbst, eine ausreichend hohe Stabilität der Doppelbindung ist jedoch essenzielle Voraussetzung für einen funktionierenden Rotationszyklus, da ungerichtete thermische Isomerisierungen ausgeschlossen werden müssen. Nachdem bereits bei **1** eine Doppelbindungsisomerisierung merklich erst bei hohen Temperaturen beobachtbar ist, sind noch höhere freie Aktivierungsenthalpien wie im Falle der chlorierten Derivate zwar keine entscheidende Verbesserung am Motorsystem, jedoch in jedem Fall positiv zu bewerten. Zusammenfassend eröffnet das Einführen von Cl-Substituenten interessante Perspektiven das Motorsystem weiter zu funktionalisieren oder in größere supramolekulare Einheiten einzubauen, ohne die Motorfunktion zu beeinträchtigen oder die maximal erreichbare Geschwindigkeit zu drosseln. Sind Abweichungen der Eigenschaften bedingt durch das Einführen der elektronenziehenden Reste beobachtbar, sind diese ausschließlich vorteilhafter Natur für den molekularen Motor.

Zuletzt soll beispielhaft anhand des chlorierten Motorderivats **19** überprüft werden, wie exakt das Energieprofil mittels quantenchemischer Berechnungen prognostiziert werden kann. In Anlehnung an den unsubstituierten HTI-Motor **1** von *Güntner et al.* wurden daher auch für Motor **19** DFT-Rechnungen auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel durchgeführt. Abbildung 86 stellt das quantenchemisch berechnete Energieprofil direkt den entsprechenden experimentell bestimmten Werten gegenüber. Neben den optimierten DFT-Geometrien der Grundzustände **A**, **B**, **C** und **D** sind auch die berechneten Strukturen der jeweiligen Übergangszustände abgebildet.

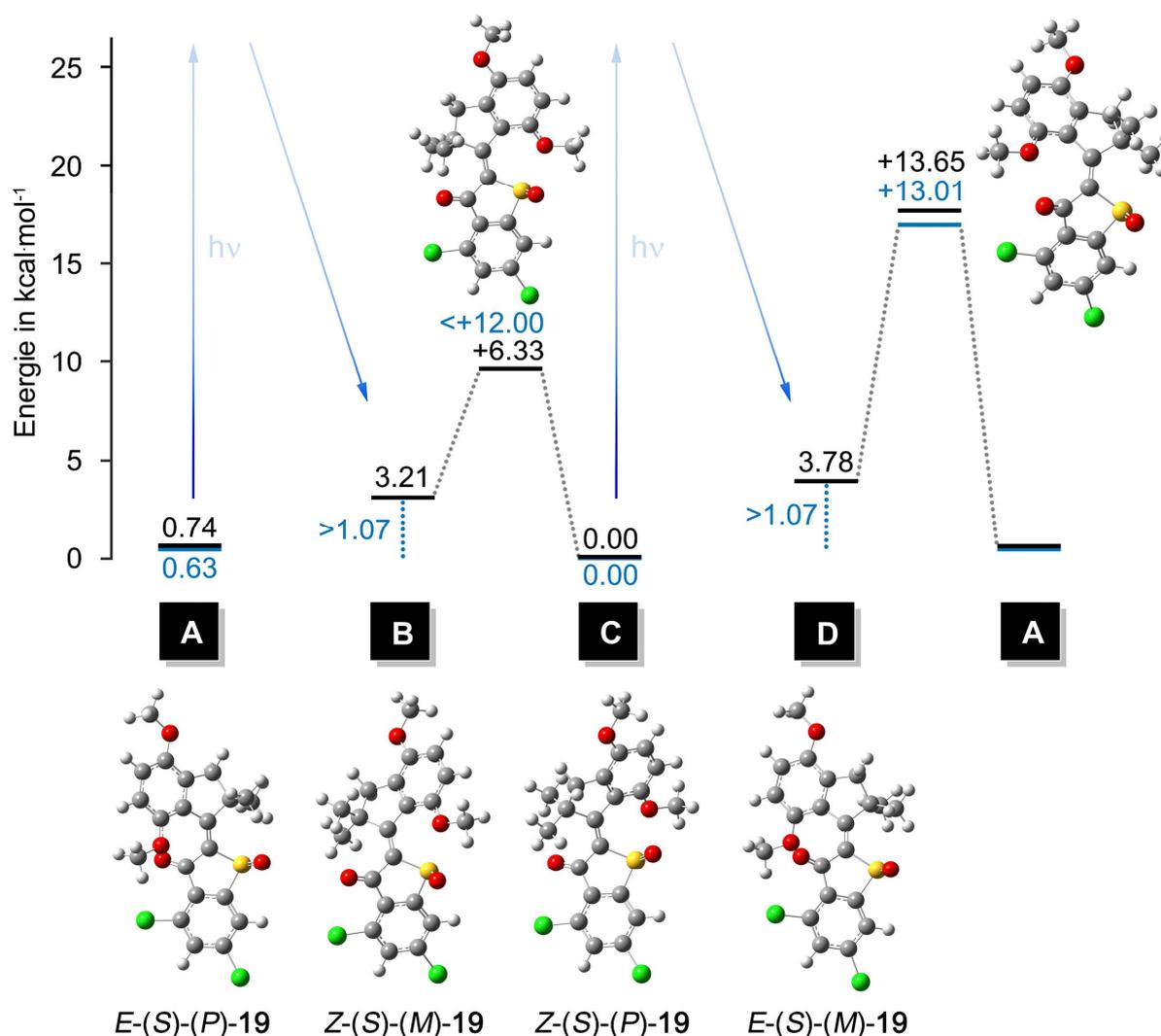


Abbildung 86 Experimentell bestimmtes (blau) und quantenchemisch berechnetes (schwarz) Energieprofil des chlorierten HTI-basierten Motors **19**. Alle ermittelten Energiewerte sind in kcal·mol⁻¹ angegeben. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mittels DFT auf MPW1K/6-311G(d,p) Theorielevel durchgeführt (siehe Kapitel 3.3.1.1). Die gezeigten Strukturen entsprechen den berechneten Geometrien der Grund- und Übergangszustände.

Auch die Rechnungen sagen **C** als thermodynamisch stabilstes Isomer vorher. Des Weiteren prognostizieren sie korrekt dieselbe energetische Anordnung der Grundzustände und folglich damit den Rotationsmechanismus des Motors. Konkret lassen sich allerdings nur die Werte des Gibbs-Energieunterschieds der **A** und **C** Isomere sowie der freien Aktivierungsenthalpie der **D**→**A** Helixinversionen vergleichen. Sie weichen mit 0.63 kcal·mol⁻¹ zu 0.74 kcal·mol⁻¹ bzw. 13.01 kcal·mol⁻¹ zu 13.65 kcal·mol⁻¹ experimenteller Wert zu DFT-Rechnung jeweils nur geringfügig voneinander ab. Alle weiteren quantenchemisch berechneten Energien liegen innerhalb der experimentell ermittelten Grenzen. Insgesamt stimmen die DFT-Rechnungen damit gut mit den Ergebnissen aus den Experimenten überein. Kleine Abweichungen können unter anderem durch Temperatur- und Lösemittelleffekte erklärt werden. Während die Bestimmung der experimentellen Energiewerte in einem

Temperaturfenster von -90 °C bis 100 °C in CD_2Cl_2 bzw. Toluol- d_8 stattfand, wurden die DFT-Energien für Geometrien bei 0 K ohne Berücksichtigung des Lösemittels berechnet.

Naheliegender ist ein Vergleich der berechneten Energieprofile von unsubstituiertem Motor **1** (siehe Kapitel 3.3.4.1 Abbildung 51 braune Werte) und chloriertem Derivat **19** (siehe Abbildung 86 schwarze Werte), um so Erkenntnisse über den Einfluss der Cl-Substituenten auf die freie Aktivierungsenthalpie der **B**→**C** Helixinversion zu erhalten. Allerdings unterscheiden sich die berechneten ΔG^\ddagger Werte dieser thermischen Umwandlung mit $5.54\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Falle von **1** zu $6.33\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei **19** zu geringfügig voneinander, um unter Berücksichtigung eines realistischen Fehlerbereiches zuverlässige Rückschlüsse bzgl. einem stabilisierendem oder destabilisierendem Effekt der Substituenten ziehen zu können. Klar scheint jedoch auch für diese Barriere, dass die elektronenziehenden Reste am Thioindigo-Teil lediglich eine schwach ausgeprägte Veränderung verursachen.

Für künftige Projekte bleiben die quantenchemischen Rechnungen ein hilfreiches Mittel, um die Energieprofile modifizierter molekularer Motoren abschätzen zu können.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Projektes war es den Einfluss einer Substitution am Thioindigo-Teil des HTI-Motors zu untersuchen, denn eine Funktionalisierung des Grundkörpers ist ein erster wichtiger Schritt, um künftig eine Integration molekularer Motoren in größere supramolekulare Prozesse zu ermöglichen. Nachdem besonders eine Halogenierung zahlreiche synthetische Perspektiven eröffnet, sollten im Speziellen die Auswirkungen einer Dichlorierung auf die Eigenschaften und Funktion des Motors analysiert werden.

Zu diesem Zweck wurden drei zweifach chlorierte HTI-Motorderivate **19**, **20** und **21** mit unterschiedlichen Substitutionsmustern synthetisiert, vollständig charakterisiert und mit dem bekannten unsubstituierten HTI-Motor **1** der Gruppe *Dube* von *Güntner et al.* verglichen.^[99]

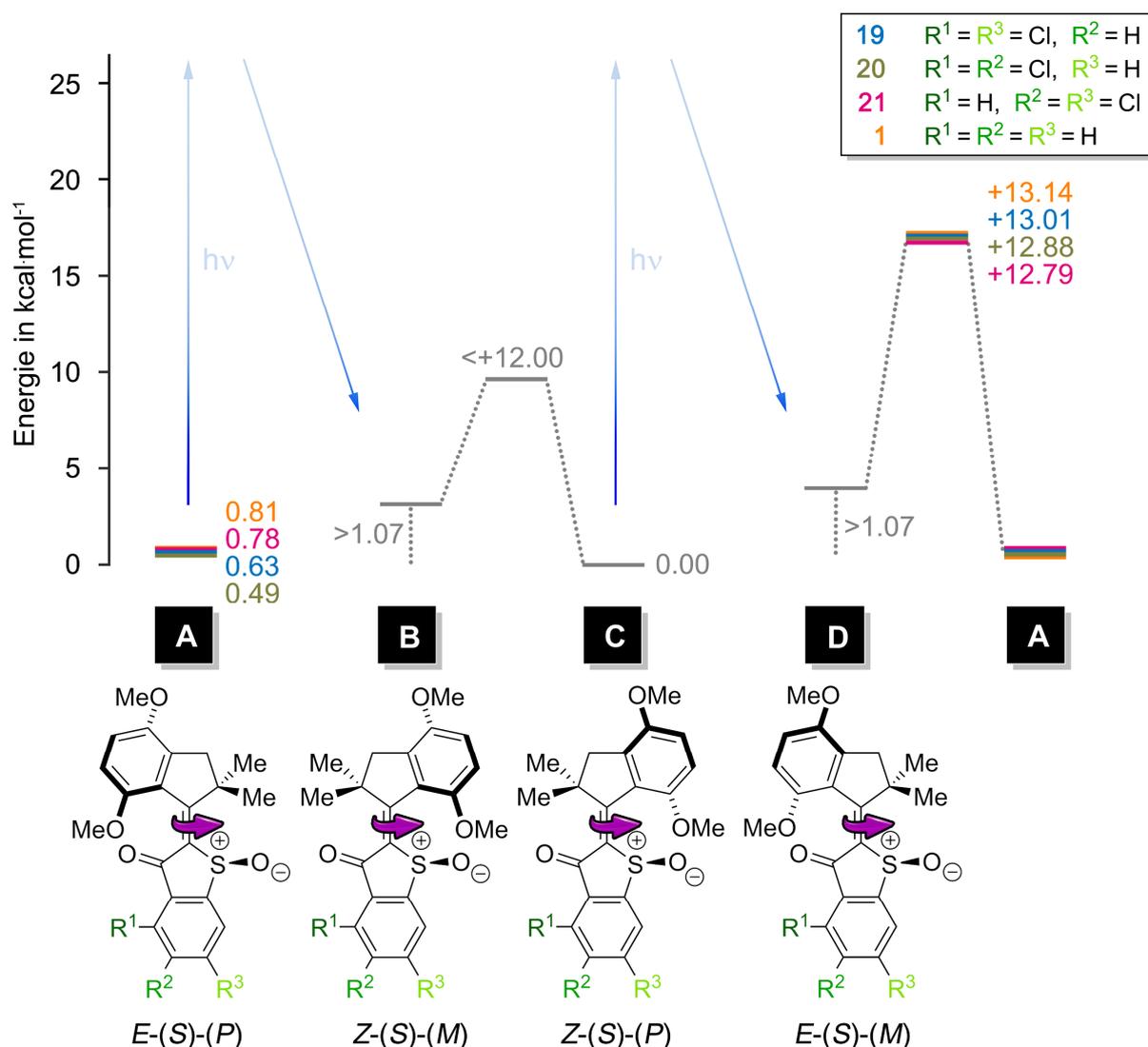


Abbildung 87 Experimentell bestimmte Energieprofile der chlorierten Motorderivate **19** (blau), **20** (olive) und **21** (pink) im Vergleich zum bekannten unsubstituierten HTI-Motor **1** (orange) von *Güntner et al.*^[99] Die Energiewerte sind in kcal·mol⁻¹ angegeben und können mithilfe der farblichen Kennzeichnung den entsprechenden HTI-Motoren zugeordnet werden. Die grauen Werte gelten gleichermaßen für alle Motorderivate. Die zugehörigen Molekülstrukturen sind beispielhaft an den verallgemeinerten (*S*)-konfigurierten Isomeren gezeigt.

Die erfolgreiche Herstellung der Dichlormotoren gelang über die klassische Syntheseroute, die bereits beim ersten HTI-basierten Motor **1** der Gruppe *Dube* angewandt wurde.^[99] Der Indanon-Baustein wurde mit den unterschiedlich substituierten Dichlorbenzothiophenonen kondensiert und die HTI-Derivate anschließend zu den entsprechenden molekularen Motoren oxidiert. Ausschließlich die *Lewis*-Säure der Kondensationsreaktion wurde nach einer optimierten Synthesevorschrift von *Edgar Uhl*^[VIII] von BF_3 zu BCl_3 abgewandelt, was eine erfolgreiche Umsetzung erst ermöglichte. Die bei 23 °C stabilen Isomere der chlorierten Motorderivate wurden säulenchromatographisch getrennt und eingehend untersucht. Mittels Kristallstrukturdaten sowie 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie gelang eine eindeutige Identifizierung der jeweiligen **A** und **C** Isomere sowie eine detaillierte strukturelle Analyse dieser. In diesem Zusammenhang wurden auch die thermischen Stabilitäten der Doppelbindungen bei 100 °C in Toluol- d_8 quantifiziert. Für die chlorierten Motorderivate wurden zugehörige freie Aktivierungsenthalpien der **A/C**-Isomerisierung von 31.2–32.3 kcal·mol⁻¹ je nach Substitutionsmuster ermittelt. Damit liegen sie um mehr als 2 kcal·mol⁻¹ über dem entsprechenden Wert des unsubstituierten Motors **1**, was für die thermische Stabilität der Doppelbindung eine signifikante Erhöhung durch Chlorierung bedeutet.

Des Weiteren wurde das Absorptions- und Schaltverhalten der Dichlormotoren bei 23 °C untersucht. Dazu wurden die molaren Absorptionskoeffizienten aller Motoren in CH_2Cl_2 bestimmt. Aus den UV/Vis-Spektren wurde deutlich, dass die elektronenziehenden Cl-Substituenten zu längerwelligen und stärkeren Absorptionen des Motorsystems führen. Für das Motorderivat **19** wurde darüber hinaus zudem das Schaltverhalten in Toluol charakterisiert und die Zusammensetzung verschiedener photostationärer Zustände in beiden untersuchten Lösemitteln verglichen.

Die Analyse der Motorfunktionen erfolgte bei –90 °C mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. *In situ* Bestrahlung der Dichlormotoren im gekühlten NMR-Gerät und Nachverfolgung der daraus resultierenden thermischen Prozesse lieferte einen sorgfältigen Einblick in die energetischen Zusammenhänge der Motorsysteme im Grundzustand. Analog zu den Untersuchungen des unsubstituierten HTI-basierten Motors **1** der Gruppe *Dube* waren ausschließlich drei der vier Isomere, die bei der unidirektionalen 360° Rotation durchlaufen werden, beobachtbar.^[99] Isomer **B** konnte auch bei den chlorierten Motorderivaten spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Direkter Vergleich der Energieprofile (siehe Abbildung 87) zeigte identische Rotationszyklen für alle Motorderivate. Die messbaren Energiewerte werden durch die Cl-Reste und das Substitutionsmuster nur marginal beeinflusst. Daraus resultieren ebenfalls ähnliche maximal erreichbare Rotationsgeschwindigkeiten im Bereich von 1–2 kHz für die Derivate. Anhand von **19** konnte außerdem gezeigt werden, dass DFT-Rechnungen weiterhin ein wertvolles Werkzeug darstellen, um auch bei am Thioindigo-Teil modifizierten HTI-Motoren vorab das Energieprofil abschätzen zu können.

Die chlorierten Motorderivate bieten somit interessante Möglichkeiten einer Erweiterung des Systems, ohne die Motorfunktion zu beeinträchtigen oder die Eigenschaften stark zu modifizieren. Die wenigen

Veränderungen, die im Zuge der Untersuchungen aufgrund der elektronenziehenden Reste beobachtet werden konnten, sind ausschließlich positiv hinsichtlich der Funktion als molekularer Motor zu bewerten. In weiterführenden Projekten fand im Speziellen Dichlormotor **19** Anwendung. Aus diesem Grund stand dieses Motorderivat auch besonders im Fokus dieses Kapitels und wurde oft repräsentativ für die dichlorierte Motorklasse zur Darstellung der Ergebnisse herangezogen. Alle gezeigten Daten zu **19** wurden bereits publiziert und können in den entsprechenden Referenzen nachgelesen werden.^[161,169] Das nächste Kapitel beschäftigt sich nun ausführlich mit einer direkten supramolekularen Implementierung des chlorierten Motorderivats **19**.

5 Supramolekulare Organokatalysekontrolle

5.1 Einführung und Zielsetzung

Harnstoffbasierte Verbindungen und deren Strukturverwandte sind interessante und effektive Organokatalysatoren. Sie können eine Vielzahl elektronenreicher funktioneller Gruppen binden und damit unzählige Reaktionen wie *Mannich*-, *Henry*-, *Aza-Henry*-, *Morita-Baylis-Hillmann*-, *Friedel-Crafts* und *Diels-Alder*-Reaktionen aktivieren.^[204–207] Gelingt es die katalytische Aktivität zudem zu regulieren, können Reaktionsabläufe präzise kontrolliert werden.^[208,209] Ein besonders attraktiver Stimulus zur Regulation ist Licht, da kein Stoffeintrag ins System stattfindet und Reversibilität möglich ist. Die bisher vorgestellten lichtgesteuerten Systeme basieren auf kovalenter Verknüpfung einer photoschaltbaren Einheit mit dem Harnstoff-basierten Katalysator.^[210–213] Interessant ist daher die Entwicklung eines Systems, dass eine Modulation der katalytischen Aktivität über nicht-kovalente Wechselwirkungen erlaubt. So wäre eine supramolekulare Steuerung unterschiedlicher Organokatalysatoren und damit Reaktionen mit nur einem einzigen photoschaltbaren System denkbar.

Ziel dieses Projektes war es zu untersuchen, ob Harnstoffanaloga mit HTI-basierten Motoren wechselwirken und darüber lichtgesteuert und supramolekular Einfluss auf eine Organokatalysereaktion genommen werden kann.

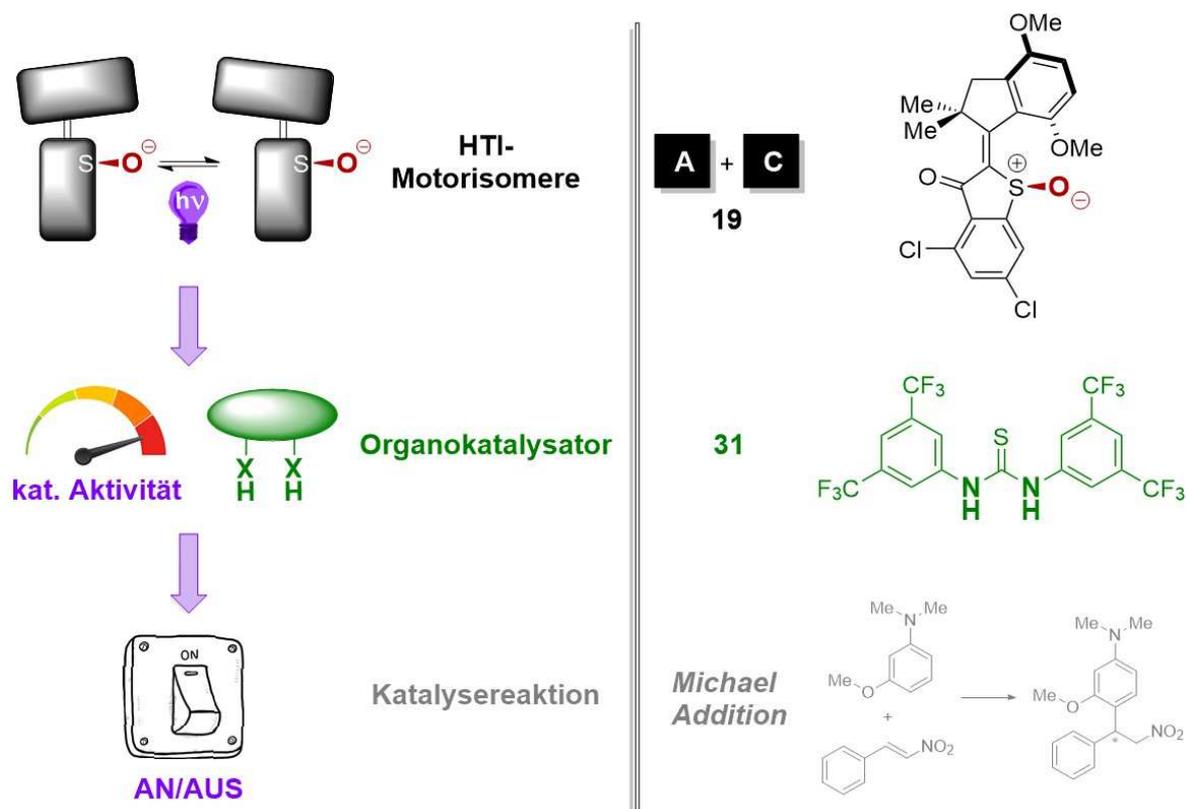


Abbildung 88 Schematische Darstellung des Prinzips der Katalysekontrolle sowie zugehörige Komponenten, die im Fokus der Untersuchungen stehen.

Zu diesem Zweck sollte das Bindungsverhalten des bereits eingehend charakterisierten chlorierten HTI-Motors **19** (siehe Kapitel 4) mit dem gut bekannten Thioharnstoff-Katalysator **31** von *Schreiner* untersucht werden. Es galt herauszufinden, ob die stabilen Motorisomere unterschiedliche Affinitäten zu **31** zeigen und ob photochemisch unterschiedliche Bindungssituationen erzeugt werden können, die verschiedene katalytische Aktivitäten mit sich bringen. Der Effekt der Motorisomere sollte anhand einer Organokatalysereaktion untersucht werden. Dazu sollte der Einfluss der reinen Isomere auf eine *Michael Addition* aktiviert durch **31** analysiert und eine lichtgesteuerte Regulation getestet werden. Zuletzt sollte geklärt werden, ob auch weitere Organokatalysatoren nach diesem Prinzip beeinflusst werden können und inwiefern andere Motorderivate zur Katalysekontrolle geeignet sind oder die Performance sogar noch verbessern können.

Sämtliche Daten zur Katalysekontrolle mittels des chlorierten HTI-Motors **19** wurden bereits publiziert und können unter der entsprechenden Referenz nachgelesen werden.^[161]

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Obwohl der chlorierte Motor **19** ausführlicher in CD₂Cl₂ charakterisiert wurde, fiel die Wahl des Lösemittels für die Katalysekontrolle und alle zugehörigen Untersuchungen auf Toluol. Das unpolarere Lösemittel sollte eine möglichst hohe Aktivität des Thioharnstoff-Katalysators **31** gewährleisten, unerwünschte Interaktionen mit den Lösemittelmolekülen minimieren.

5.2.1 Bindungsstudien

Zuerst sollte festgestellt werden, ob eine Interaktion zwischen *Schreiner's* Thioharnstoff-Katalysators **31** und den stabilen Isomeren (**A** und **C**) von Motor **19** vorhanden ist. Dazu wurden ¹H-NMR-Spektren der reinen Verbindungen sowie der 1:1 Mischungen von **31** und den Isomeren von **19** aufgenommen und miteinander verglichen. Abbildung 89 zeigt ausgewählte Ausschnitte dieser Spektren und veranschaulicht die Signalverschiebungen.

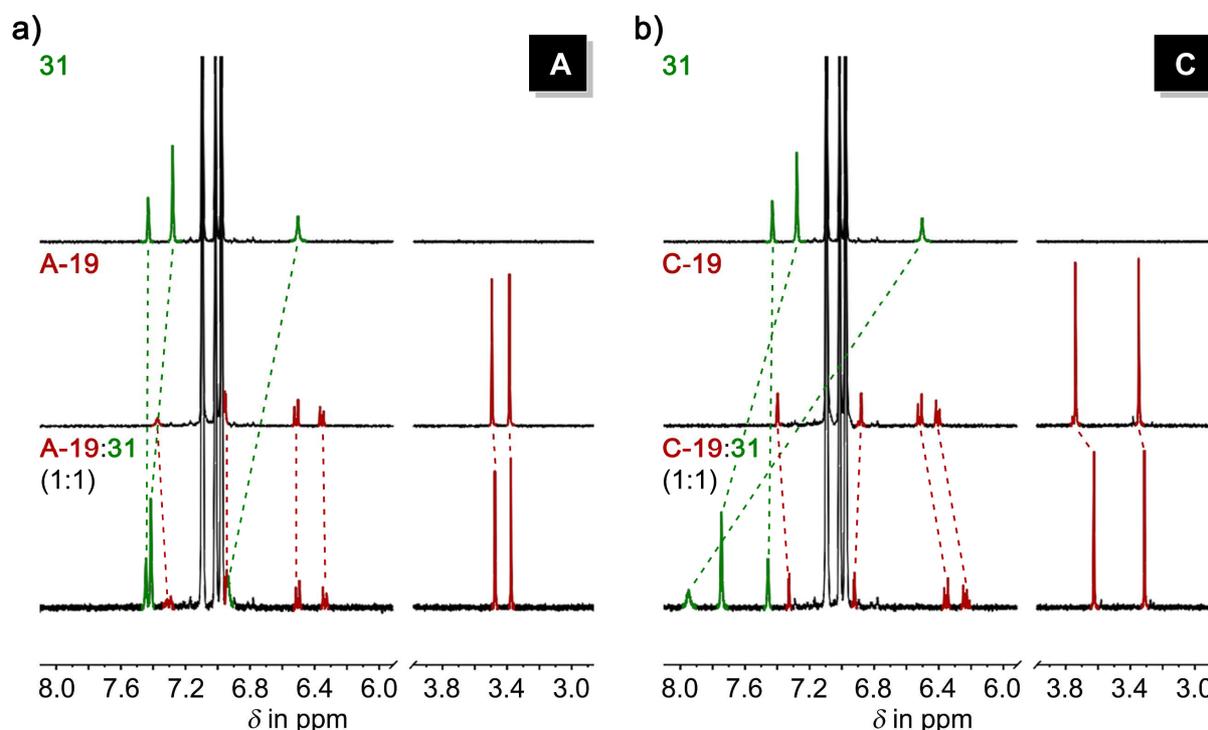


Abbildung 89 Ausgewählte Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (Toluol-*d*₈, 2.6 mM, 400 MHz, 30 °C) von *Schreiner's* Thioharnstoff-Katalysator **31**, reinem **A-19** (a)) bzw. reinem **C-19** (b)) und den entsprechenden 1:1 Mischungen von **31** und **A-19** bzw. **C-19**.

Eine abweichende chemische Verschiebung eines Signals kommt durch eine Änderung der elektronischen Umgebung zustande und ist daher ein Indiz für eine vorhandene supramolekulare Interaktion. Bei beiden 1:1 Gemischen lassen sich auf den ersten Blick veränderte Signalpositionen des Motorisomers **19** und des Katalysators **31** feststellen. Beide Isomere scheinen folglich mit **31** eine Bindung einzugehen. Jedoch sind die spektralen Änderungen im 1:1 Gemisch von **C-19:31** deutlich stärker ausgeprägt als bei **A-19:31**, was ein Hinweis für unterschiedlich große Bindungskonstanten sein kann. Des Weiteren lassen sich die deutlichsten Abweichungen in Bezug auf die Signalposition jeweils

bei den N-H Gruppen des Katalysators (grünes Signal ursprünglich bei 6.5 ppm) beobachten. Sie erfahren im Beisein der Motorisomere gravierende Hochfeldverschiebungen (6.9 ppm bzw. 7.9 ppm). Diese Beobachtungen können dadurch erklärt werden, dass es sich bei den Interaktionen zwischen **19** und **31** um Wasserstoffbrückenbindungen handelt, die über eben diese H-Atome des Katalysators ausgebildet werden. Die deutliche Entschirmung der Protonen des H-Brücken-Donators sind ein charakteristisches Merkmal für diese Art der Bindung. Im Folgenden werden die Bindungseigenschaften genauer charakterisiert.

5.2.1.1 Bindungsgeometrie

Zunächst sollte geklärt werden, an welcher Position des HTI-Motors der Katalysator **31** bindet. Allgemein gilt dabei je elektronegativer und elektronenreicher der H-Brücken-Akzeptor, desto stärker ausgebildet die entsprechende Wechselwirkung.^[214–217] Als möglicher Bindungspartner kommen im Falle des HTI-Motors sowohl Carbonyl- als auch Sulfoxidgruppe infrage. In beiden Fällen wird mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms interagiert. Um die bevorzugte Bindungsstelle abschätzen zu können, wurde ein Konkurrenzexperiment mit Lösemitteln, die diese beiden funktionellen Gruppen tragen, durchgeführt. Aceton wurde dabei repräsentativ für die Ketonfunktion und DMSO für die Sulfoxidgruppe eingesetzt. Untersucht wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie die chemischen Verschiebungen der Katalysatorsignale im Beisein eines Überschusses des jeweiligen Repräsentanten bzw. eines Überschusses des 1:1 Gemisches beider Lösemittel. Abbildung 90 zeigt relevante Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren in Toluol-*d*₈ und verdeutlicht die Signalverschiebungen von **31** in den jeweiligen Gemischen.

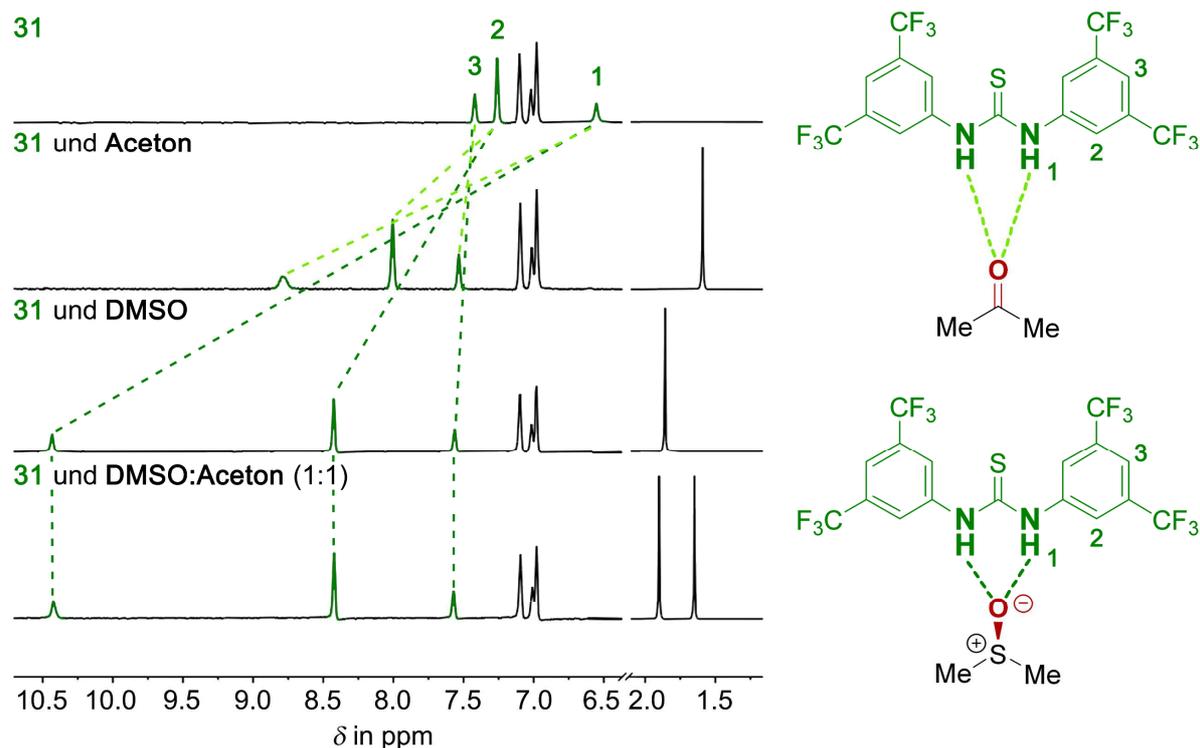


Abbildung 90 Ausgewählte Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (Toluol- d_8 , 400 MHz, 25 °C) von Schreiner's Thioharnstoff-Katalysator **31**, **31** mit Überschuss an Aceton, **31** mit Überschuss an DMSO und **31** mit Überschuss an DMSO:Aceton (1:1). Die ^1H -Signale von **31** wurden der Molekülstruktur zugeordnet und die Signalverschiebungen gekennzeichnet.

Sowohl im Beisein von Aceton als auch DMSO finden deutliche Signalverschiebungen von **31** statt. Wie erwartet sind die Tieffeldverschiebungen auch hier wieder bei Protonensignal 1, den Aminogruppen von **31**, am stärksten sichtbar. Zu beiden Lösemitteln werden folglich Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Auffällig ist jedoch, dass die Änderungen der chemischen Verschiebungen im Falle von DMSO insgesamt wesentlich stärker ausgeprägt sind als bei Aceton. Zudem sind die Signalpositionen von **31** im Beisein des Überschusses an DMSO:Aceton (1:1) nahezu identisch mit denen unter Zugabe von reinem DMSO. In direkter Konkurrenz scheint demnach bevorzugt mit DMSO eine Bindung eingegangen zu werden. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass der Thioharnstoff-Katalysator **31** stärker an Sulfoxide als an Ketongruppen bindet und somit vermutlich auch beim HTI-Motor zu dieser funktionellen Gruppe bevorzugter Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet.

Um diese Annahme zu bestätigen und weitere Einblicke in die Bindungsgeometrie zu erhalten, wurden NOESY-NMR-Spektren aufgenommen. Untersucht wurden 1:1 Mischungsverhältnisse des Thioharnstoff-Katalysators **31** und der stabilen Motorisomere **C-19** bzw. **A-19** in Toluol- d_8 . Für eine möglichst gute Sichtbarkeit der intermolekularen Wechselwirkungen wurden relativ konzentrierte Proben (17.7 mM bzw. 17.2 mM) an einem 800 MHz NMR-Spektrometer vermessen.

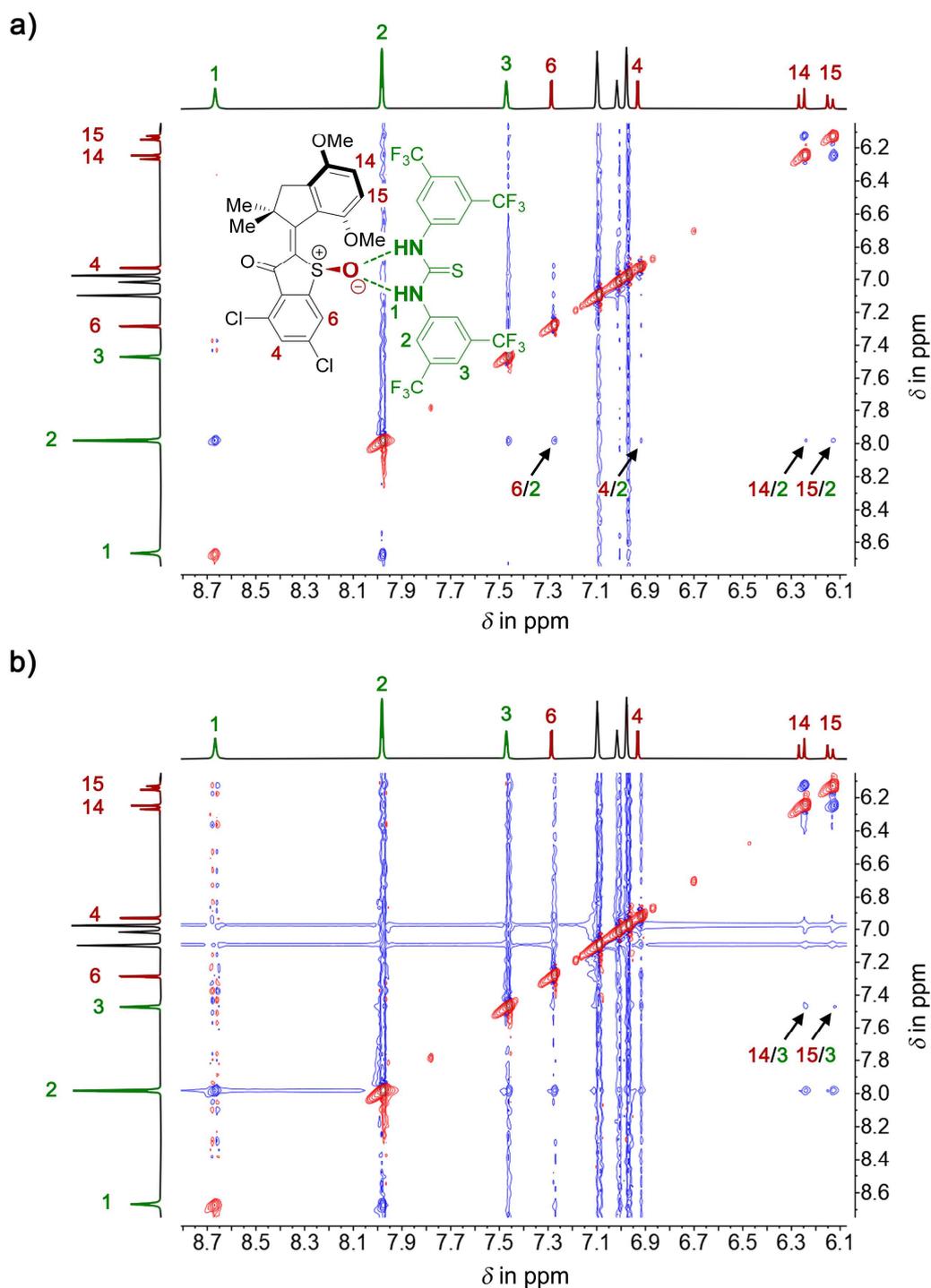


Abbildung 91 NOESY-NMR-Spektren (Toluol-*d*₈, 17.7 mM, 800 MHz, 25 °C, 3 s Mischzeit) einer 1:1 Mischung von *Schreiner's* Thioharnstoff-Katalysator **31** und Motorisomer **C-19**. Gezeigt wird der aromatische Teil des Spektrums in unterschiedlichen Einstellungen der Signalintensität. Die Signale wurden den entsprechenden Molekülstrukturen zugeordnet und farblich gekennzeichnet. Für **C-19** ist repräsentativ die (*S*)-konfigurierte Struktur dargestellt. Interessante dipolare Kopplungen zwischen den beiden Bindungspartnern wurden mit schwarzen Pfeilen und den Nummern der wechselwirkenden Protonen markiert. **a)** Geringe Signalintensität des spektralen Ausschnitts. **b)** Hohe Signalintensität des spektralen Ausschnitts.

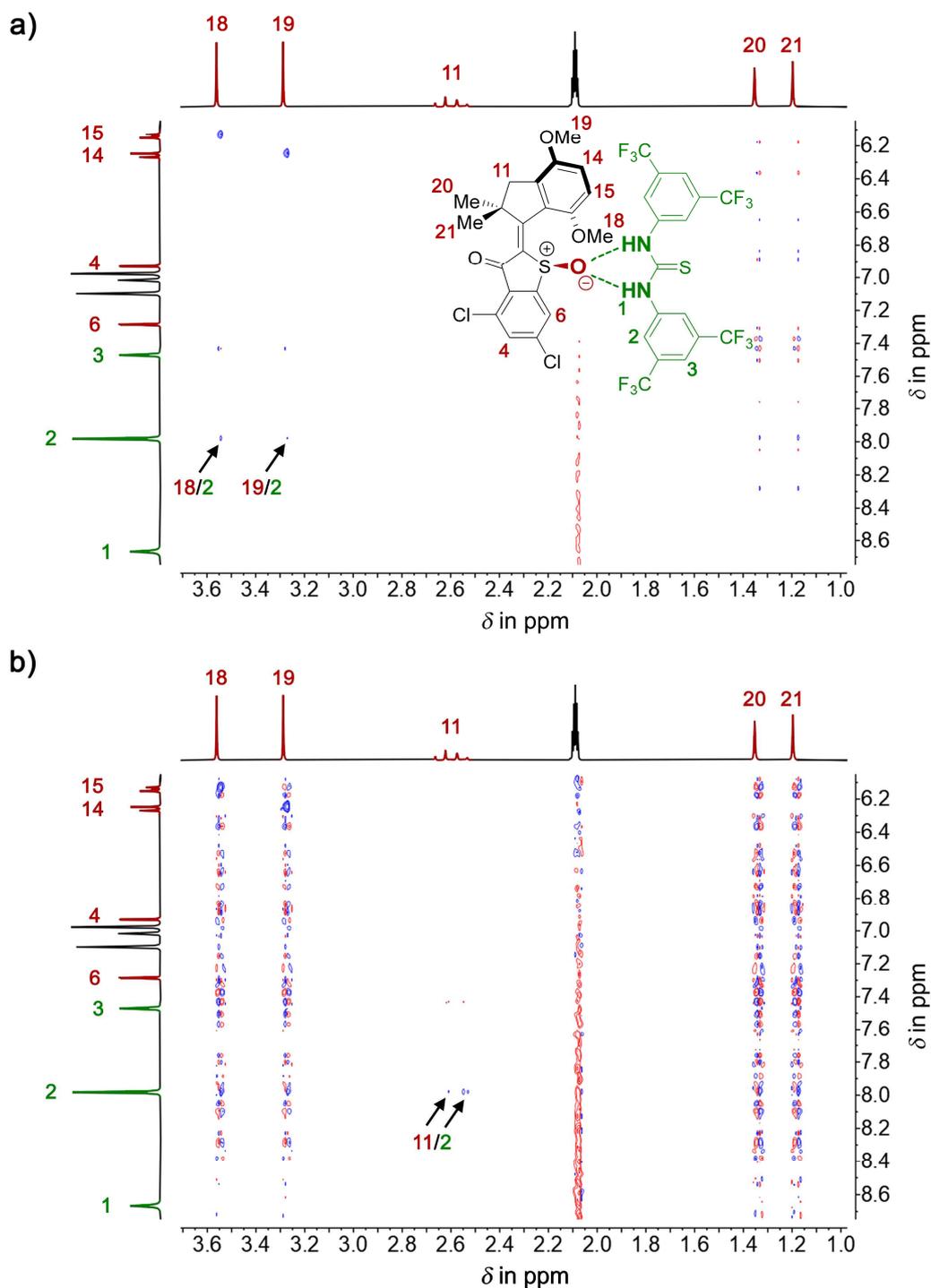


Abbildung 92 NOESY-NMR-Spektren (Toluol- d_6 , 17.7 mM, 800 MHz, 25 °C, 3 s Mischzeit) einer 1:1 Mischung von Schreiner's Thioharnstoff-Katalysator **31** und Motorisomer **C-19**. Gezeigt wird der aliphatisch-aromatische Teil des Spektrums in unterschiedlichen Einstellungen der Signalintensität. Die Signale wurden den entsprechenden Molekülstrukturen zugeordnet und farblich gekennzeichnet. Für **C-19** ist repräsentativ die (*S*)-konfigurierte Struktur dargestellt. Interessante dipolare Kopplungen zwischen den beiden Bindungspartnern wurden mit schwarzen Pfeilen und den Nummern der wechselwirkenden Protonen markiert. **a)** Geringe Signalintensität des spektralen Ausschnitts. **b)** Hohe Signalintensität des spektralen Ausschnitts.

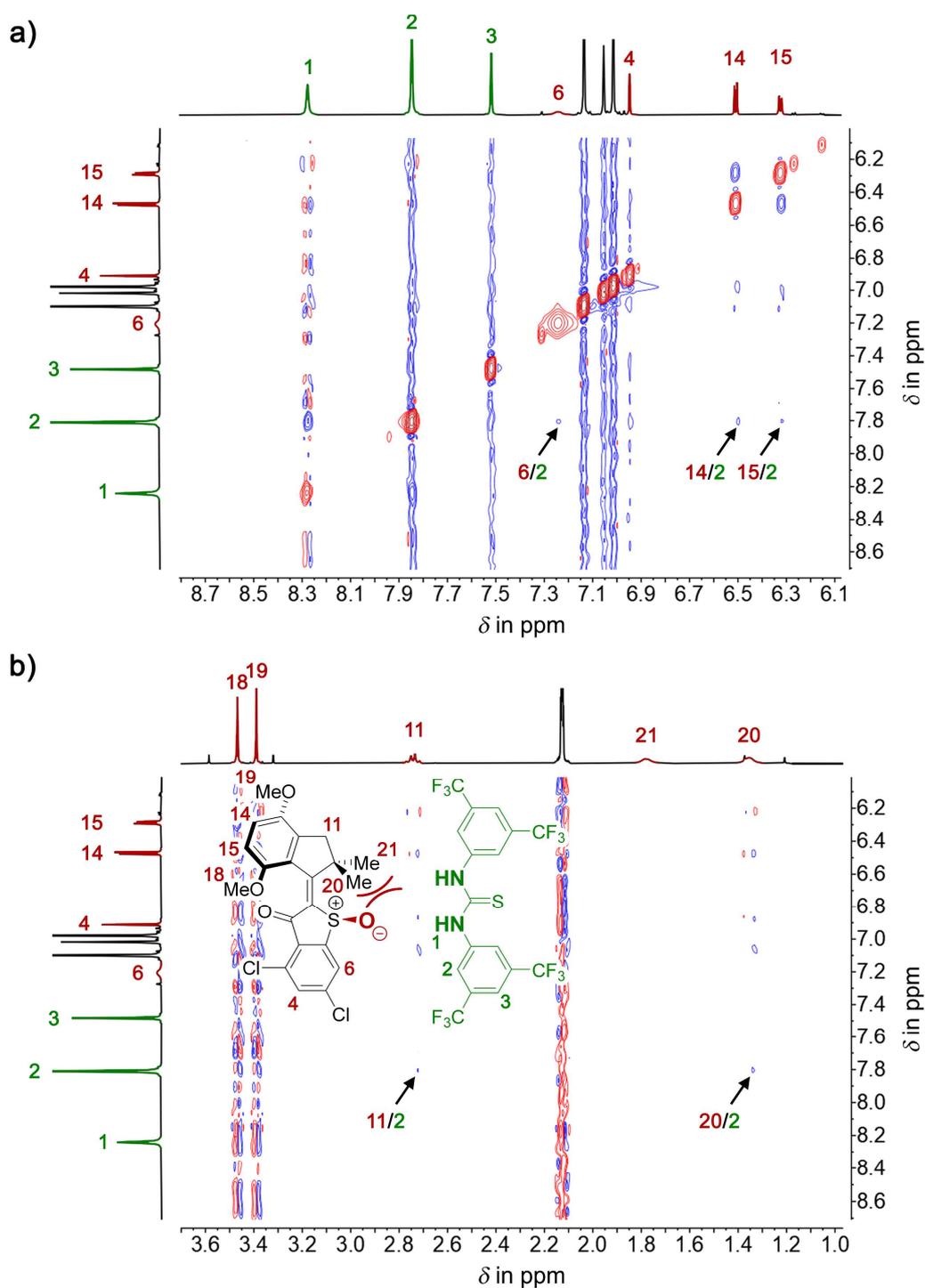


Abbildung 93 NOESY-NMR-Spektren (Toluol-*d*₈, 17.2 mM, 800 MHz, 25 °C, 3 s Mischzeit) einer 1:1 Mischung von Schreiner's Thioharnstoff-Katalysator **31** und Motorisomer **A-19**. **a)** Aromatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aliphatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. Die Signale wurden den entsprechenden Molekülstrukturen zugeordnet und farblich gekennzeichnet. Für **A-19** ist repräsentativ die (*S*)-konfigurierte Struktur dargestellt. Interessante dipolare Kopplungen zwischen den beiden Bindungspartnern wurden mit schwarzen Pfeilen und den Nummern der wechselwirkenden Protonen markiert.

Die NOESY-NMR-Spektren bestätigen alle zuvor getroffenen Annahmen. Zwischen den Isomeren des Motors **19** und Katalysator **31** können in beiden Fällen NOE-Kreuzkopplungssignale beobachtet werden, die die vorhandenen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen apodiktisch belegen. Darüber hinaus beweisen die Signale, dass bei beiden Isomeren die Bindung über das Sulfoxid erfolgt. So sind im Gemisch mit *Z*-konfiguriertem **C-19** deutliche dipolare Kopplungen (Motorproton/Katalysatorproton) zwischen 6/2, 4/2, 14/2, 15/2, 18/2 und 19/2 sowie im Vergleich dazu schwächere Kopplungen zwischen 14/3, 15/3 und 11/2 beobachtbar. NOE-Signale zwischen **31** und den Methylgruppen 20 und 21 von **C-19** sind dagegen nicht erkennbar. Im Gemisch mit *E*-konfiguriertem **A-19** sind dipolare Kopplungen (Motorproton/Katalysatorproton) zwischen 6/2, 14/2, 15/2, 11/2 und 20/2 sichtbar. Wechselwirkungen zwischen **31** und der Sulfoxid abgewandten Methylgruppe 21 oder den Methoxygruppen 18 und 19 von **A-19** fehlen. Anhand der Signalintensitäten lässt sich zudem nun auch mit Sicherheit sagen, dass die Affinität von Katalysator **31** zu **C-19** tatsächlich höher ist als zu **A-19**. Denn je stärker ausgeprägt die Wechselwirkungen, desto kürzer die zugehörigen intermolekularen Distanzen und desto intensiver die NOE-Signale. Besonders deutlich ist dieser Unterschied der Bindungsstärke anhand der Hintergründe der jeweiligen Spektrenausschnitte erkennbar, da diese verdeutlichen ab welcher Signalintensität die NOE-Kreuzkopplungssignale sichtbar werden (vergleiche Abbildung 91 a) bzw. Abbildung 92 a) und Abbildung 93).

5.2.1.2 Bindungsstärke und Bindungsstöchiometrie

Um die supramolekularen Wechselwirkungen zwischen Thioharnstoff-Katalysator **31** und den Isomeren **A** und **C** von Motor **19** zu quantifizieren, wurden ¹H-NMR-Titrations durchgeföhrt. Neben den einzelnen Bindungskonstanten sollte auch die Stöchiometrie der Bindungspartner in den Komplexen ermittelt werden. Titriert wurde nach zwei unterschiedlichen Vorgehensweisen, die im Detail in den Unterkapiteln von 7.2.11 beschrieben sind. Alle Ergebnisse wurden in Toluol-*d*₈ bei 30 °C ermittelt, um möglichst gleiche Rahmenbedingungen wie während der später beschriebenen Katalyseexperimente (siehe 5.2.2) zu schaffen.

Zum einen wurden die Titrations nach einer modifizierten Version der sogenannten Verdünnungsmethode (*dilution method*) durchgeföhrt (Details siehe Kapitel 7.2.11.1).^[218–221] Dabei wurde die Konzentration des Motorisomers **A-19** bzw. **C-19** konstant gehalten (0.5 mM), während die Konzentration des Thioharnstoff-Katalysators **31** über den Verlauf der Titration variiert wurde (0–10 mM). Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde unterdessen die chemische Verschiebung der Motorsignale verfolgt. Abbildung 94 zeigt ausgewählte Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren im Verlauf der Titrations.

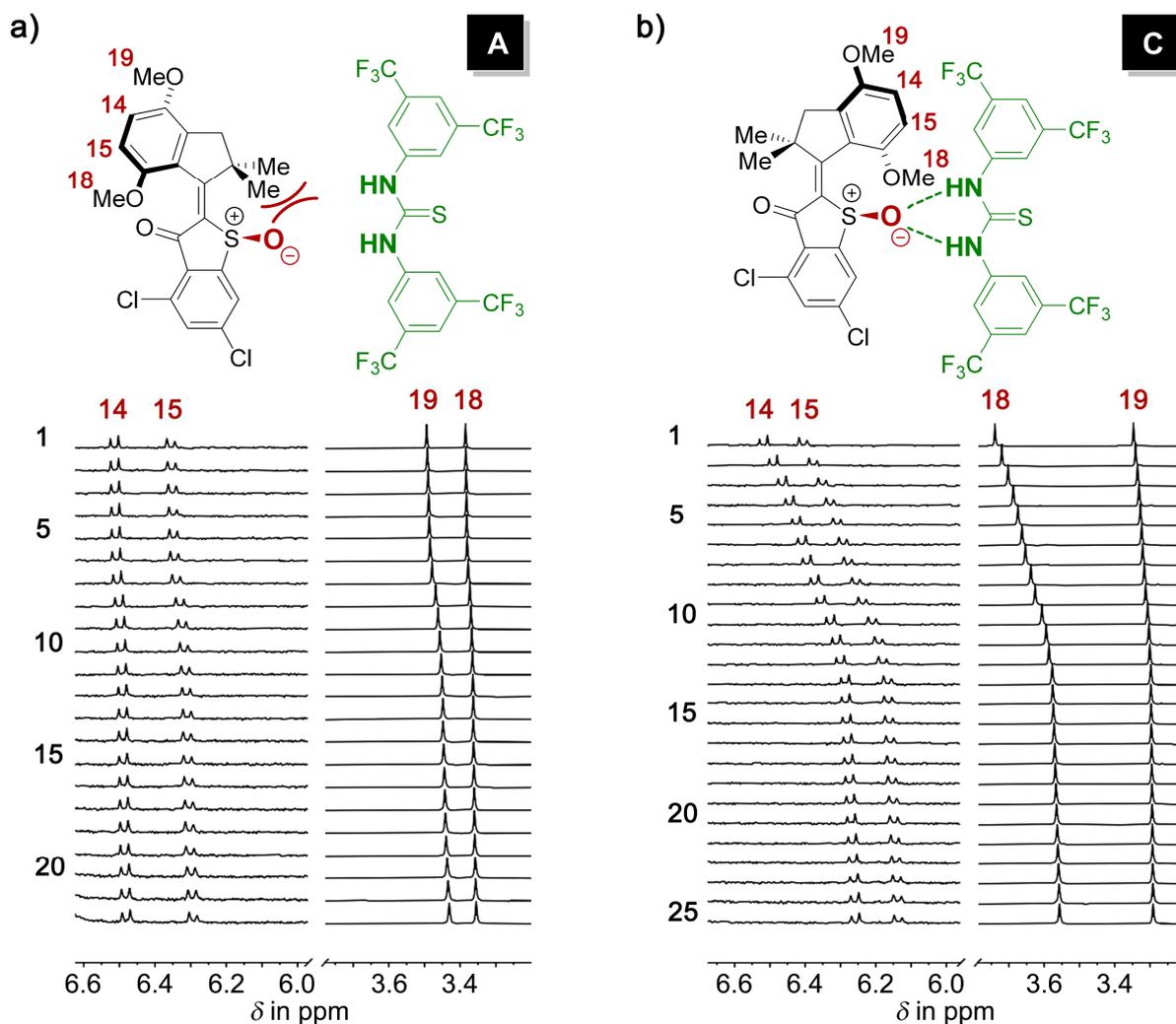


Abbildung 94 Ausgewählte Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (Toluol- d_8 , 0.5 mM, 400 MHz, 30 °C) aus den Titrationsexperimenten des Motors **19** mit Thioharnstoff-Katalysator **31**. Veranschaulicht werden die Änderungen der chemischen Verschiebung der Motorsignale im Verlauf der Titrationen. Die gezeigten Protonen Signale wurden den entsprechenden Molekülstrukturen zugeordnet. Repräsentativ sind jeweils die (*S*)-konfigurierten Isomere dargestellt. **a)** Titration von **A-19** mit **31**. **b)** Titration von **C-19** mit **31**.

Zur Bestimmung der jeweiligen Bindungskonstanten und zugehörigen Bindungsstöchiometrie wurden zunächst die chemischen Verschiebungen der Motorsignale H-C(14), H-C(15), H₃-C(18) und H₃-C(19) in Abhängigkeit von der Menge an zugegebenem Thioharnstoff-Katalysator aufgelistet. Die entsprechenden Werte aus den Titrationsexperimenten von **A-19** bzw. **C-19** mit **31** können Tabelle 9 bzw. Tabelle 10 entnommen werden.

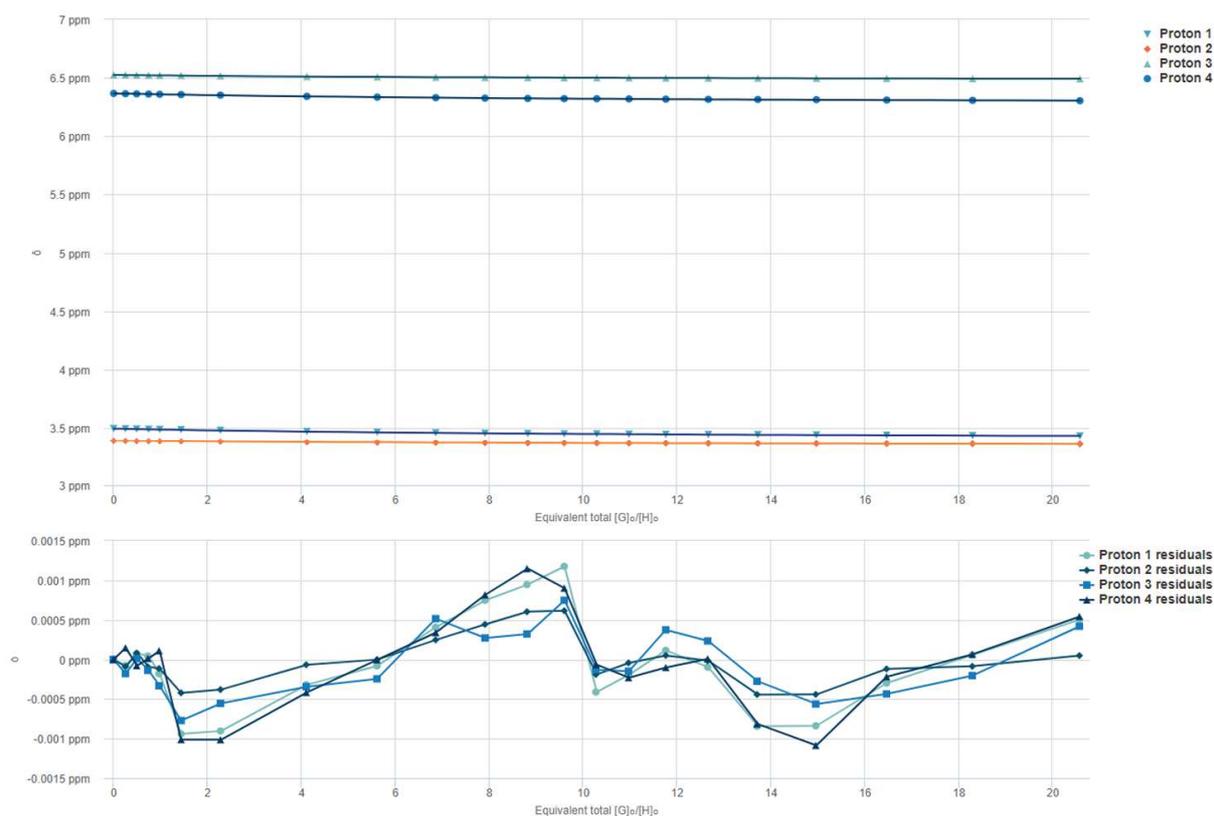
Tabelle 9 Chemische Verschiebungen (δ) der ^1H -Signale von **A-19** während der Titration mit *Schreiner's* Katalysator **31** (siehe Abbildung 94 a). Aufgelistet werden die Konzentrationen von **A-19** und **31** sowie die zugehörigen chemischen Verschiebungen der Motorsignale H-C(14), H-C(15), H₃-C(19) und H₃-C(18).

	[A-19] in L·mol ⁻¹	[31] in L·mol ⁻¹	δ H-C(14) in ppm	δ H-C(15) in ppm	δ H ₃ -C(19) in ppm	δ H ₃ -C(18) in ppm
1	4.8567·10 ⁻⁴	0	6.5248	6.3664	3.4937	3.3847
2	4.8567·10 ⁻⁴	9.9751·10 ⁻⁵	6.5239	6.3642	3.4917	3.3838
3	4.8567·10 ⁻⁴	1.9628·10 ⁻⁴	6.5227	6.3625	3.4896	3.3827
4	4.8567·10 ⁻⁴	2.8975·10 ⁻⁴	6.5219	6.3606	3.4878	3.382
5	4.8567·10 ⁻⁴	3.8030·10 ⁻⁴	6.5212	6.3588	3.4863	3.3812
6	4.8567·10 ⁻⁴	4.6806·10 ⁻⁴	6.5200	6.3568	3.4839	3.3800
7	4.8567·10 ⁻⁴	5.5316·10 ⁻⁴	6.517	6.3515	3.4785	3.3774
8	4.8567·10 ⁻⁴	7.1586·10 ⁻⁴	6.5118	6.3414	3.4683	3.3725
9	4.8567·10 ⁻⁴	8.6926·10 ⁻⁴	6.5084	6.3347	3.4617	3.3694
10	4.8567·10 ⁻⁴	1.2169·10 ⁻³	6.5053	6.3299	3.4567	3.3670
11	4.8567·10 ⁻⁴	1.5212·10 ⁻³	6.5038	6.3261	3.453	3.3652
12	4.8567·10 ⁻⁴	1.7896·10 ⁻³	6.5024	6.3232	3.4502	3.3638
13	4.8567·10 ⁻⁴	2.2417·10 ⁻³	6.5009	6.3214	3.4479	3.3628
14	4.8567·10 ⁻⁴	2.5620·10 ⁻³	6.5009	6.3207	3.4478	3.3628
15	4.8567·10 ⁻⁴	2.7043·10 ⁻³	6.5001	6.3193	3.4460	3.3619
16	4.8567·10 ⁻⁴	2.8634·10 ⁻³	6.4987	6.3175	3.4440	3.3610
17	4.8567·10 ⁻⁴	3.0424·10 ⁻³	6.4979	6.3156	3.4424	3.3602
18	4.8567·10 ⁻⁴	3.2452·10 ⁻³	6.4974	6.3145	3.4412	3.3597
19	4.8567·10 ⁻⁴	3.4770·10 ⁻³	6.4966	6.3127	3.4391	3.3587
20	4.8567·10 ⁻⁴	3.7445·10 ⁻³	6.4953	6.3096	3.4363	3.3573
21	4.8567·10 ⁻⁴	4.0565·10 ⁻³	6.4938	6.3069	3.4335	3.3561
22	4.8567·10 ⁻⁴	4.4253·10 ⁻³	6.4918	6.3038	3.4304	3.3547

Tabelle 10 Chemische Verschiebungen (δ) der ^1H -Signale von **C-19** während der Titration mit *Schreiner's* Katalysator **31** (siehe Abbildung 94 b)). Aufgelistet werden die Konzentrationen von **C-19** und **31** sowie die zugehörigen chemischen Verschiebungen der Motorsignale H-C(14), H-C(15), H₃-C(18) und H₃-C(19).

	[C-19] in L·mol ⁻¹	[31] in L·mol ⁻¹	δ H-C(14) in ppm	δ H-C(15) in ppm	δ H ₃ -C(18) in ppm	δ H ₃ -C(19) in ppm
1	4.9363·10 ⁻⁴	0	6.507	6.4171	3.7397	3.3472
2	4.9363·10 ⁻⁴	9.9751·10 ⁻⁵	6.4795	6.3887	3.7203	3.3414
3	4.9363·10 ⁻⁴	1.9628·10 ⁻⁴	6.4542	6.3627	3.7027	3.3359
4	4.9363·10 ⁻⁴	2.8975·10 ⁻⁴	6.4332	6.3405	3.6878	3.3315
5	4.9363·10 ⁻⁴	3.8030·10 ⁻⁴	6.4144	6.3211	3.6746	3.3276
6	4.9363·10 ⁻⁴	4.6806·10 ⁻⁴	6.3983	6.3043	3.6632	3.3241
7	4.9363·10 ⁻⁴	5.5316·10 ⁻⁴	6.3843	6.2899	3.6534	3.3213
8	4.9363·10 ⁻⁴	7.1586·10 ⁻⁴	6.3624	6.2671	3.6379	3.3165
9	4.9363·10 ⁻⁴	8.6926·10 ⁻⁴	6.3451	6.2493	3.6217	3.3128
10	4.9363·10 ⁻⁴	1.2169·10 ⁻³	6.3177	6.2212	3.6065	3.3070
11	4.9363·10 ⁻⁴	1.5212·10 ⁻³	6.3007	6.2029	3.5945	3.3034
12	4.9363·10 ⁻⁴	1.7896·10 ⁻³	6.2894	6.1917	3.5868	3.301
13	4.9363·10 ⁻⁴	2.2417·10 ⁻³	6.2758	6.1774	3.5774	3.298
14	4.9363·10 ⁻⁴	2.5620·10 ⁻³	6.2745	6.1761	3.5761	3.2977
15	4.9363·10 ⁻⁴	2.7043·10 ⁻³	6.2717	6.1737	3.5742	3.2972
16	4.9363·10 ⁻⁴	2.8634·10 ⁻³	6.2691	6.171	3.5723	3.2966
17	4.9363·10 ⁻⁴	3.0424·10 ⁻³	6.2663	6.1676	3.5704	3.296
18	4.9363·10 ⁻⁴	3.2452·10 ⁻³	6.2637	6.1651	3.5686	3.2953
19	4.9363·10 ⁻⁴	3.4770·10 ⁻³	6.2613	6.1621	3.5668	3.2948
20	4.9363·10 ⁻⁴	3.7445·10 ⁻³	6.2585	6.1599	3.5652	3.2943
21	4.9363·10 ⁻⁴	4.0565·10 ⁻³	6.2559	6.1569	3.5633	3.2938
22	4.9363·10 ⁻⁴	4.4253·10 ⁻³	6.2534	6.1545	3.5615	3.2932
23	4.9363·10 ⁻⁴	4.8678·10 ⁻³	6.2507	6.1517	3.5596	3.2925
24	4.9363·10 ⁻⁴	5.4087·10 ⁻³	6.2482	6.149	3.558	3.2921
25	4.9363·10 ⁻⁴	6.0848·10 ⁻³	6.2467	6.1473	3.5569	3.2917

Anschließend wurden die Titrationsdaten mit dem Onlinetool *bindfit* der Webseite <http://www.supramolecular.org> ausgewertet.^[218,219] Die Änderungen der chemischen Verschiebungen werden dort in Abhängigkeit von der Menge an zugegebenem Katalysator als Bindungsisothermen dargestellt. Durch mathematische Kurvenanpassung liefert das Programm die Bindungsstöchiometrie und Bindungskonstante sowie die zugehörige Ungenauigkeit des Fits. Weitere Details dazu sowie theoretische Hintergründe könne in Kapitel 7.2.11.1 nachgelesen werden. Abbildung 95 und Abbildung 96 zeigen die Auswertungen der Webseite zu den Titrationsexperimenten von **A-19** bzw. **C-19** mit **31**.



Quality of fit

Fit	RMS	Covariance
Proton 1	5.5759e-4	7.0630e-4
Proton 2	2.8767e-4	8.3083e-4
Proton 3	3.8588e-4	1.2170e-3
Proton 4	5.8120e-4	7.8862e-4
Total	4.6914e-4	6.3705e-4

Details

Time to fit	0.3580 s
SSR	1.9368e-5
Fitted datapoints	88
Fitted params	5

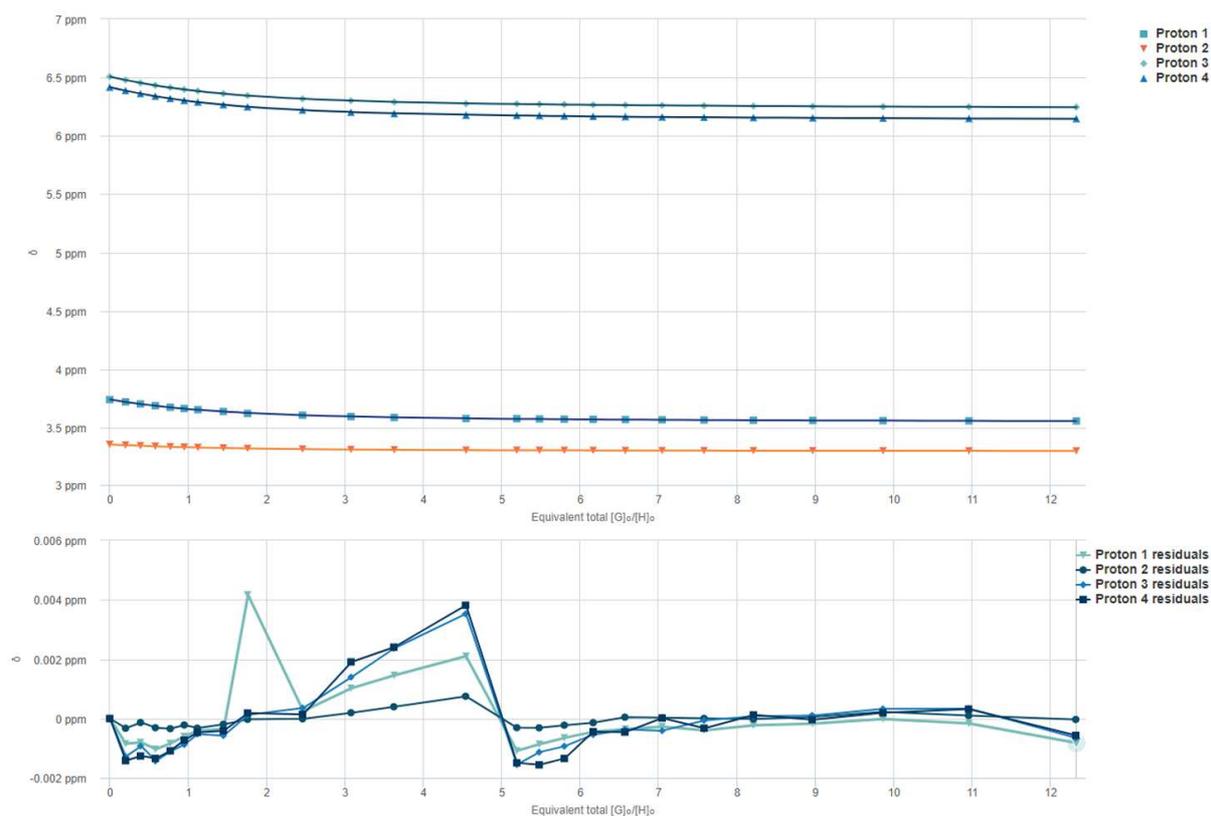
Parameters

Parameter (bounds)	Optimised	Error	Initial
K (0 → ∞)	196.19 M ⁻¹	± 0.6946 %	100.00 M ⁻¹

Coefficients

Fit	H	HG
Proton 1	3.4937	3.3978
Proton 2	3.3847	3.3390
Proton 3	6.5248	6.4751
Proton 4	6.3664	6.2717

Abbildung 95 Auswertung der Titrationsdaten von **A-19** und **31** mit dem Onlinetool *bindfit*.^[218,219] Die gefitteten Protonen 1, 2, 3 und 4 entsprechen den Signalen von H-C(14), H-C(15), H₃-C(19) und H₃-C(18) (siehe Abbildung 94 a) und Tabelle 9). Aus der Kurvenanpassung wird eine 1:1 Bindungsstöchiometrie mit einer Bindungskonstanten von $K_a = 196 \text{ M}^{-1}$ und einer zugehörigen Ungenauigkeit des Fits von $\pm 0.7 \%$ erhalten.



Quality of fit

Fit	RMS	Covariance
Proton 1	1.1394e-3	4.1047e-4
Proton 2	2.5408e-4	2.1539e-4
Proton 3	1.1502e-3	2.0321e-4
Proton 4	1.2485e-3	2.2356e-4
Total	1.0301e-3	1.3397e-4

Details

Time to fit	0.3611 s
SSR	1.0611e-4
Fitted datapoints	100
Fitted params	5

Parameters

Parameter (bounds)	Optimised	Error	Initial
K (0 → ∞)	2320.73 M ⁻¹	± 0.7001 %	2000.00 M ⁻¹

Coefficients

Fit	H	HG
Proton 1	3.7397	3.5420
Proton 2	3.3472	3.2874
Proton 3	6.5070	6.2261
Proton 4	6.4171	6.1260

Abbildung 96 Auswertung der Titrationsdaten von **C-19** und **31** mit dem Onlinetool *bindfit*.^[218,219] Die gefitteten Protonen 1, 2, 3 und 4 entsprechen den Signalen von H-C(14), H-C(15), H₃-C(18) und H₃-C(19) (siehe **Abbildung 94 b**) und **Tabelle 10**). Aus der Kurvenanpassung wird eine 1:1 Bindungsstöchiometrie mit einer Bindungskonstanten von $K_a = 2321 \text{ M}^{-1}$ und einer zugehörigen Ungenauigkeit des Fits von $\pm 0.7 \%$ erhalten.

Für beide Bindungskomplexe von *Schreiner's* Thioharnstoff-Katalysator **31** und den Motorisomeren von **19** wurde eine 1:1 Bindungsstöchiometrie bestimmt. Andere Verhältnisse der Bindungspartner wie 2:1 oder 1:2 konnten aufgrund sehr hoher Fehler bei diesen Kurvenanpassungen eindeutig ausgeschlossen werden. Als zugehörige Bindungskonstanten der 1:1 Komplexe **A-19:31** und **C-19:31** wurden $K_a = 196 \text{ M}^{-1}$ und $K_a = 2321 \text{ M}^{-1}$ ermittelt. Damit liegt ein knapp 12-facher Unterschied in der

Bindungsstärke von **31** zu den jeweiligen Motorisomeren von **19** vor. Außerdem kann anhand der beobachteten Signalverschiebungen statt separierter Signalsätze sowie über die Größenordnung der Bindungskonstanten, auf ein recht dynamisches Bindungsverhältnis zwischen **31** und den Motorisomeren von **19** geschlossen werden.

Um die erhaltenen 1:1 Bindungsstöchiometrien trotzdem nochmals in unabhängigen Experimenten zu bestätigen und direkt zu ermitteln wurden sogenannte Job Plot Analysen durchgeführt.^[219] Dieses Titrationsverfahren wird auch als Methode der kontinuierlichen Variation (*method of continuous variation*) bezeichnet. Die Experimente wurden in Anlehnung an das Verfahren von *Crabtree* durchgeführt (Details siehe Kapitel 7.2.11.2).^[222] Im Zuge der Messreihe wurde dabei stets die Gesamtkonzentration des jeweiligen Motorisomers **A-19** bzw. **C-19** und Katalysator **31** konstant gehalten (0.26 mM), während deren Molverhältnisse zueinander variiert wurden ($X_{19} = 0-1$). Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurden auch bei diesem Verfahren unterdessen die chemischen Verschiebungen der Motorsignale verfolgt. Abbildung 97 zeigt ausgewählten Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren im Verlauf der Titrationsen.

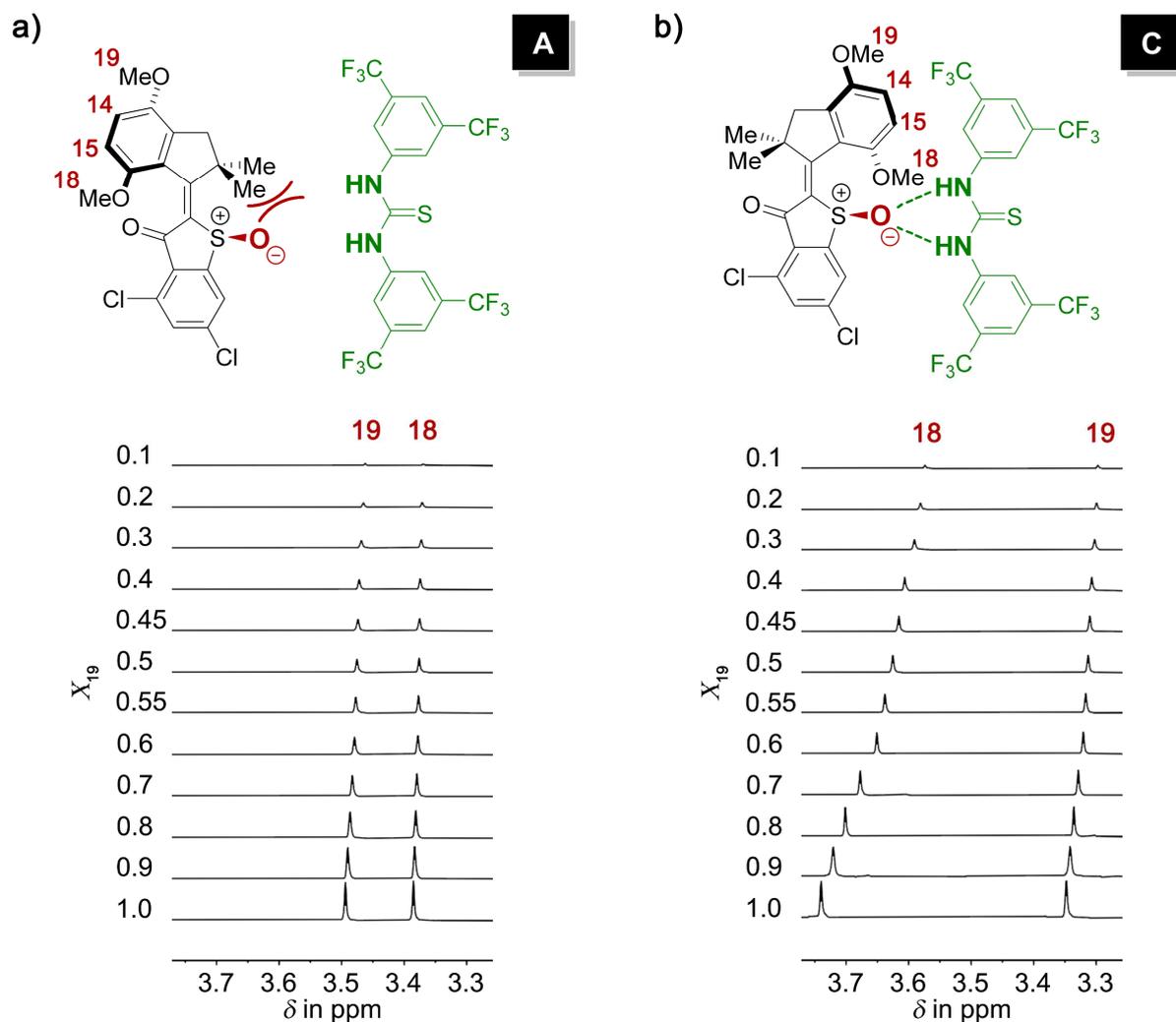


Abbildung 97 Ausgewählte Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (Toluol- d_8 , 0.26 mM, 400 MHz, 30 °C) aus den Job Plot Titrationsexperimenten der Motorisomere von **19** mit Thioharnstoff-Katalysator **31**. Über den gesamten Verlauf der Messreihen wurden konstante Gesamtkonzentrationen der beiden Bindungspartner (0.26 mM) eingehalten, während die Molverhältnisse des jeweiligen Motorisomers **19** und **31** variiert wurden, dargestellt als Molenbruch von **19** ($X_{19} = \frac{[19]}{[19]+[31]}$). Die gezeigten Protonen-Signale wurden der entsprechenden Molekülstruktur zugeordnet. Repräsentativ sind jeweils die (*S*)-konfigurierten Isomere abgebildet. **a)** Job Plot Messreihe von **A-19** und **31**. **b)** Job Plot Messreihe von **C-19** und **31**.

Die Konzentrationen und Molverhältnisse der Job Plot Proben wurden für beide Motorisomere identisch gewählt. X_{19} ist der sogenannte Molenbruch von **19** und gibt die Stoffmenge des jeweiligen Motorisomers bezogen auf die Stoffmenge beider Bindungspartner im Gemisch wieder (siehe Gleichung 61 Kapitel 7.2.11.2). Für die Auswertungen wurden die chemischen Verschiebungen der Methoxygruppen-Signale $\text{H}_3\text{-C}(19)$ bzw. $\text{H}_3\text{-C}(18)$ von **A-19** bzw. **C-19** betrachtet. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen dieser Signale wurden mit dem zugehörigen Molenbruch multipliziert und X_{19} gegen diese Werte aufgetragen, um die Job Plots zu erhalten. Details dazu können Kapitel 7.2.11.2

entnommen werden. Tabelle 11 führt alle Werte auf, die zur Anfertigung der beiden Job Plots verwendet wurden.

Tabelle 11 Job Plot Daten von **A-19** bzw. **C-19** und Katalysator **31**. Aufgelistet werden die Konzentrationen der Bindungspartner, der Molenbruch von **19** (X_{19}), die chemischen Verschiebungen (δ) der ^1H -NMR-Signale $\text{H}_3\text{-C}(19)$ bzw. $\text{H}_3\text{-C}(18)$ von **A-19** bzw. **C-19** (siehe Abbildung 97) sowie die Änderungen dieser chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta$) multipliziert mit dem zugehörigen Molenbruch (X_{19}).

	[19] in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	[31] in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	X_{19}	A-19		C-19	
				$\delta \text{H}_3\text{-C}(19)$ in ppm	$X_{19}\cdot\Delta\delta$	$\delta \text{H}_3\text{-C}(18)$ in ppm	$X_{19}\cdot\Delta\delta$
1	0	$2.60\cdot 10^{-3}$	0	0	0	0	0
2	$0.26\cdot 10^{-3}$	$2.34\cdot 10^{-3}$	0.1	3.4622	$3.170\cdot 10^{-3}$	3.5738	$1.661\cdot 10^{-2}$
3	$0.52\cdot 10^{-3}$	$2.08\cdot 10^{-3}$	0.2	3.4650	$5.780\cdot 10^{-3}$	3.5808	$3.182\cdot 10^{-2}$
4	$0.78\cdot 10^{-3}$	$1.82\cdot 10^{-3}$	0.3	3.4684	$7.650\cdot 10^{-3}$	3.5907	$4.476\cdot 10^{-2}$
5	$1.04\cdot 10^{-3}$	$1.56\cdot 10^{-3}$	0.4	3.4718	$8.840\cdot 10^{-3}$	3.6060	$5.356\cdot 10^{-2}$
6	$1.17\cdot 10^{-3}$	$1.43\cdot 10^{-3}$	0.45	3.4736	$9.135\cdot 10^{-3}$	3.6155	$5.598\cdot 10^{-2}$
7	$1.30\cdot 10^{-3}$	$1.30\cdot 10^{-3}$	0.5	3.4755	$9.200\cdot 10^{-3}$	3.6253	$5.730\cdot 10^{-2}$
8	$1.43\cdot 10^{-3}$	$1.17\cdot 10^{-3}$	0.55	3.4774	$9.075\cdot 10^{-3}$	3.6379	$5.610\cdot 10^{-2}$
9	$1.56\cdot 10^{-3}$	$1.04\cdot 10^{-3}$	0.6	3.4794	$8.700\cdot 10^{-3}$	3.6507	$5.352\cdot 10^{-2}$
10	$1.82\cdot 10^{-3}$	$0.78\cdot 10^{-3}$	0.7	3.4828	$7.770\cdot 10^{-3}$	3.6774	$4.375\cdot 10^{-2}$
11	$2.08\cdot 10^{-3}$	$0.52\cdot 10^{-3}$	0.8	3.4864	$6.000\cdot 10^{-3}$	3.7012	$3.096\cdot 10^{-2}$
12	$2.34\cdot 10^{-3}$	$0.26\cdot 10^{-3}$	0.9	3.4901	$3.420\cdot 10^{-3}$	3.7206	$1.737\cdot 10^{-2}$
13	$2.60\cdot 10^{-3}$	0	1	3.4939	0	3.7399	0

Abbildung 98 zeigt die zugehörigen Job Plot Diagramme der Motorisomere von **19** und *Schreiner's* Katalysator **31**.

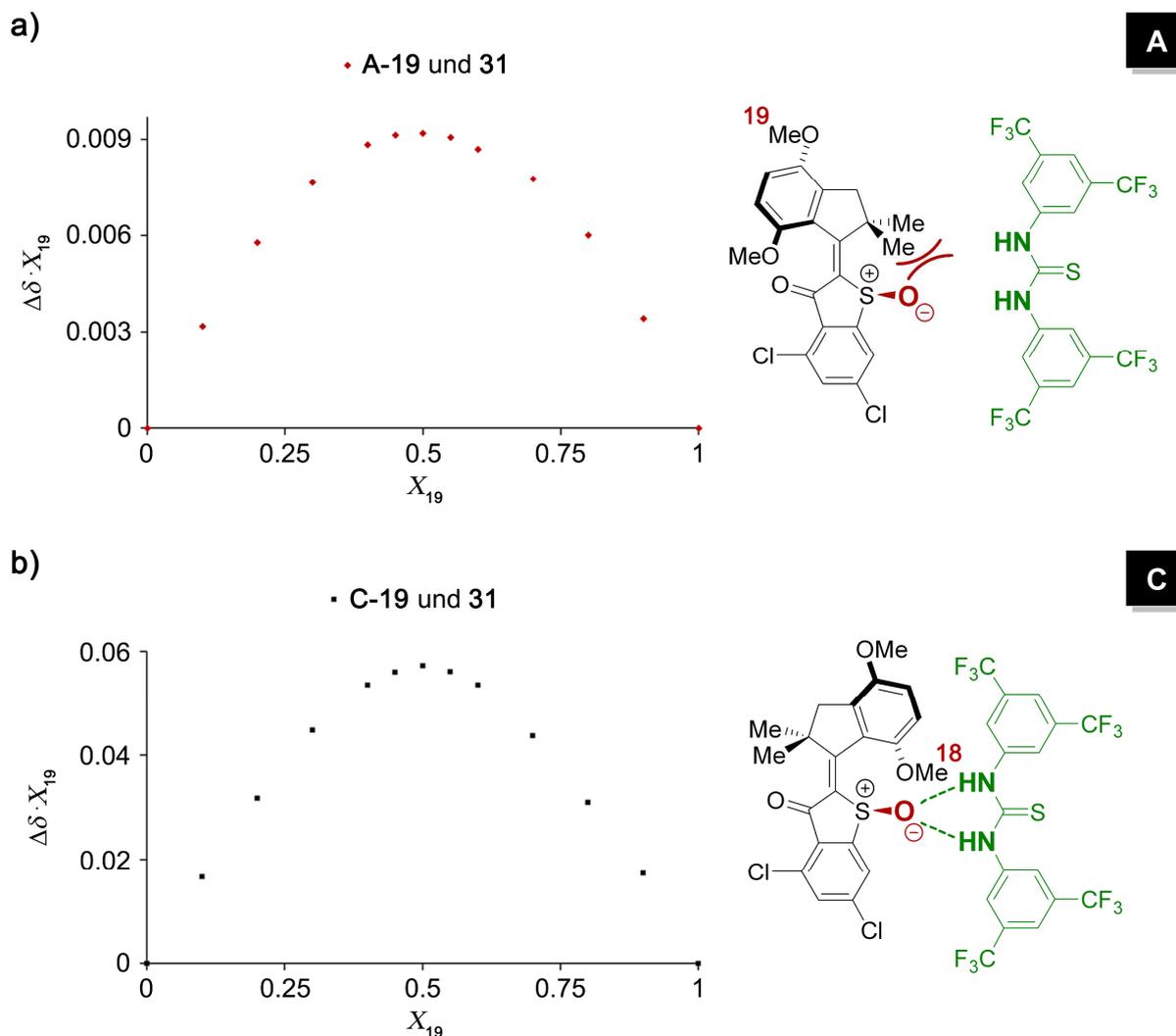


Abbildung 98 Job Plots der Motorisomere von **19** und Thioharnstoff-Katalysator **31** (siehe Abbildung 97 und Tabelle 11). **a)** Job Plot von **A-19** und **31**. **b)** Job Plot von **C-19** und **31**. Das Maximum liegt in beiden Diagrammen bei $X_{19} = 0.5$, was einer 1:1 Bindungsstöchiometrie entspricht.

Mithilfe der beiden Job Plot Analysen konnten alle zuvor erhaltenen Ergebnisse aus den vorherigen Titrationsexperimenten (siehe Abbildung 95 und Abbildung 96) bestätigt werden. In den Diagrammen beider Motorisomere Abbildung 98 **a)** und **b)** liegt das Maximum des Graphen genau bei einem Molenbruch von $X_{19} = 0.5$ (vergleiche Tabelle 11 Eintrag 7). Damit konnten die 1:1 Bindungsstöchiometrien von **A-19:31** und **C-19:31** nochmals unabhängig verifiziert werden. Des Weiteren spiegelt sich in den Job Plots auch die unterschiedlich stark ausgeprägte Affinität von Katalysator **31** zu den beiden stabilen Isomeren von Motor **19** wider.^[223] Bei direktem Vergleich der Kurven von **A-19:31** und **C-19:31** wird dieser Zusammenhang deutlich. Während das Maximum in Abbildung 98 **a)** bei einem Wert von $X_{19} \cdot \Delta\delta = 0.0092$ liegt, erreicht dieses in Abbildung 98 **b)** einen Wert von $X_{19} \cdot \Delta\delta = 0.0573$ (vergleiche Tabelle 11 Eintrag 7). Damit ist der Kurvenverlauf im Falle von **A-19:31** insgesamt wesentlich flacher als von **C-19:31**, was auf die unterschiedlich großen Bindungskonstanten hindeutet.

Abbildung 99 fasst die Ergebnisse aller Bindungsstudien nochmals qualitativ zusammen.

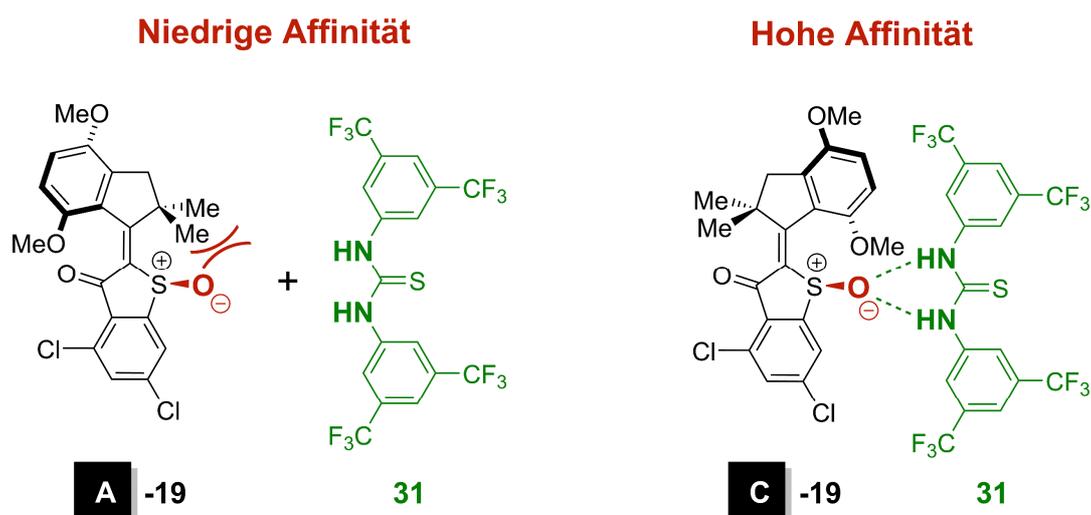


Abbildung 99 Schematische Darstellung der Affinität zwischen *Schreiner's* Thioharnstoff-Katalysator **31** und den stabilen Motorisomeren **A** und **C** von **19**.

Schreiner's Katalysator **31** bildet zu beiden stabilen Isomeren **A** und **C** von Motor **19** Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Wechselwirkungen erfolgen dabei jeweils zwischen den Aminogruppen von **31** und dem Sulfoxid des jeweiligen Motorisomers von **19**. Sowohl für **A-19:31** als auch **C-19:31** konnte eindeutig eine 1:1 Bindungsstöchiometrie festgestellt werden. Allerdings gibt es deutliche Unterschiede zwischen den jeweiligen Bindungsstärken. Katalysator **31** besitzt eine etwa 12-fach höhere Affinität zu **C-19** ($K_a = 2321 \text{ M}^{-1}$) als zu **A-19** ($K_a = 196 \text{ M}^{-1}$). Die Größenordnung der Bindungskonstanten impliziert jedoch für beide Molekülkomplexe ein dynamisches Bindungsverhältnis, welches sich auch in Signalverschiebungen anstelle von sonst getrennten Signalsätzen zeigt.

5.2.1.3 Photochemische Bindungskontrolle

Nachdem die Affinität von *Schreiner's* Katalysator **31** stark zwischen den beiden stabilen Isomeren des HTI-Motors **19** variiert, stellt eine photochemische Kontrolle der Konfiguration des Motors eine elegante Möglichkeit dar die Menge an freiem Katalysator in Lösung zu regulieren. Im nächsten Schritt sollte daher die Photoisomerisierung von Motor **19** in Anwesenheit von Thioharnstoff-Katalysator **31** untersucht und die Auswirkungen auf den Katalysator analysiert werden.

Vorab galt es zu klären, in welchem Bereich **31** absorbiert und ob der Katalysator empfindlich auf Bestrahlung mit Licht reagiert. Dazu wurden UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen einer verdünnten Lösung von **31** in Toluol durchgeführt. Abbildung 100 zeigt das normalisierte Absorptionsspektrum von **31** sowie die zugehörige Absorption nach Bestrahlung der Probe mit Licht der Wellenlänge 385 nm für 5 min.

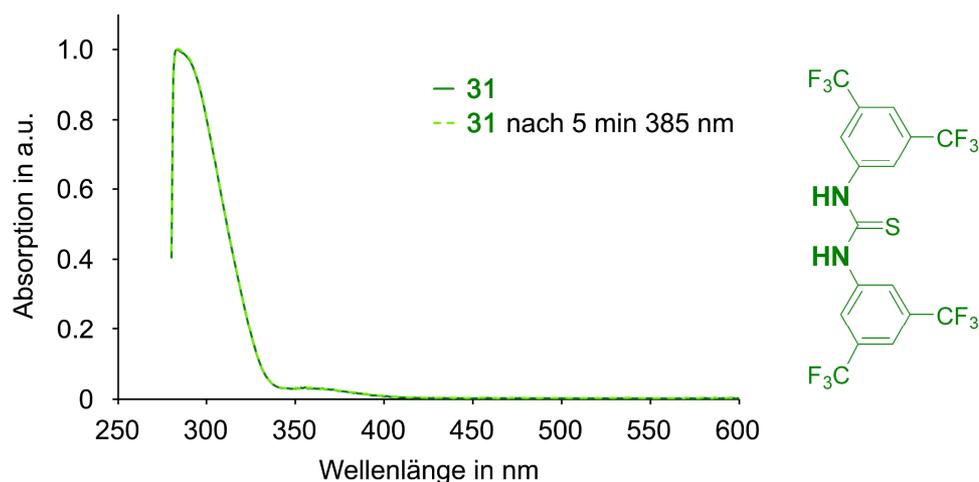


Abbildung 100 Normalisiertes Absorptionsspektrum des Thioharnstoff-Katalysators **31** vor und nach 5 min Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm.

Schreiner's Thioharnstoff-Katalysator **31** besitzt eine deutliche Absorptionsbande bis etwa 340 nm und einen schwächeren Absorptionsausläufer, der bis 410 nm reicht. Dieser Ausläufer liegt damit teils im relevanten Spektralbereich (365–530 nm), der für eine Photoisomerisierung von Motor **19** infrage kommt (vergleiche Tabelle 7 Kapitel 4.3.2 bzw. Tabelle 12). Um zu untersuchen, ob der Katalysator **31** empfindlich auf Licht reagiert und daher bei der Photoisomerisierung von Motor **19** im Gemisch mit **31** Wellenlängen ausgeschlossen werden müssen, wurde die UV/Vis-Küvette mitsamt Probe 5 min lang Licht der Wellenlänge 385 nm ausgesetzt. Die Bestrahlung der Probe hatte jedoch keinen sichtbaren Einfluss auf das Absorptionsspektrum. Eine photoinduzierte Zersetzung (*PD*, engl. *Photodegradation*) des Katalysators scheint somit nicht stattzufinden. Folglich können bei der Photoisomerisierung von Motor **19** im Gemisch mit **31** grundsätzlich alle Wellenlängen berücksichtigt werden, auch wenn der Katalysator diese in geringem Maße absorbiert.

Um nun den Einfluss des Thioharnstoff-Katalysators **31** auf die Photoisomerisierung von Motor **19** zu untersuchen, wurden 1:1 Mischungen aus **19:31** in Toluol-*d*₈ (1.0–3.0 mM) hergestellt. Anschließend wurden die Proben bei 23 °C mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge (385–530 nm) bis zum jeweiligen PSS bestrahlt. Die resultierenden Isomerenzusammensetzungen von **19** wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die A:C Verhältnisse in den PSS und stellt diese den entsprechenden Werten des reinen Motors **19** (vergleiche Tabelle 7 Kapitel 4.3.2), ohne Zusatz von Thioharnstoff-Katalysator **31**, gegenüber.

Tabelle 12 Isomerenzusammensetzung der PSS des Motors **19** nach Bestrahlen mit verschiedenen Wellenlängen (385–530 nm). Die Isomerenverteilungen **A:C** (*E:Z*) wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Toluol-*d*₈ (1.0–3.0 mM) bei 23 °C bestimmt. Verglichen werden die PSS im 1:1 Gemisch **19:31** und rein **19** ohne Beisein von Katalysator **31** (vergleiche Tabelle 7 Kapitel 4.3.2). *PD* kennzeichnet die Zersetzung der Probe unter Bestrahlung.

Zusammensetzung des PSS von Motor 19 in Toluol			
Wellenlänge in nm		im 1:1 Gemisch mit 31	rein, ohne 31
		A:C (<i>E:Z</i>)	A:C (<i>E:Z</i>)
1	385	<i>PD</i>	87:13
2	405	<i>PD</i>	85:15
3	420	78:23	83:17
4	435	67:33	73:27
5	450	64:36	70:30
6	470	47:53	51:49
7	490	31:69	30:70
8	505	22:78	19:81
9	515	20:80	20:80
10	520	14:86	-
11	530	13:87	12:88

Die Isomerenzusammensetzungen mit und ohne Thioharnstoff-Katalysator **31** sind in den jeweiligen PSS sehr ähnlich. **31** beeinflusst folglich nur minimal das Photoisomerisierungsverhalten von Motor **19**. Auffällig ist lediglich eine Zersetzung (*PD*) des Katalysators bei Bestrahlung der 1:1 Gemische mit kurzwelligem Licht < 420 nm (siehe Tabelle 12 Einträge 1 und 2), obwohl alleinige Bestrahlung von **31** keine *PD* zeigte (siehe Abbildung 100). Im 1:1 Gemisch sollten daher ausschließlich Wellenlängen > 410 nm zur Photoisomerisierung von **19** genutzt werden, um den Absorptionsbereich von **31** auszuschließen. Der höchste Anteil an **A** Isomer mit 78:23 **A:C** konnte somit durch Bestrahlung mit 420 nm generiert werden (siehe Tabelle 12 Eintrag 3). Bestrahlung mit 520 nm bzw. 530 nm lieferte den höchsten Anteil an **C** Isomer mit 14:86 bzw. 13:78 **A:C** (siehe Tabelle 12 Einträge 10 und 11). Zu beachten gilt, dass die Photoisomerisierung bei diesen langwelligen Wellenlängen vermutlich durch die breitere Emission der LEDs zustande kommt, da keine sichtbare Absorption von **19** in diesem Spektralbereich vorhanden ist (vergleiche Kapitel 4.3.2 Abbildung 80 und Tabelle 7). Längere Bestrahlungsdauern bis zum Erreichen der PSS bestätigen diese Annahme. Insgesamt vorteilhaft sind verdünnte Proben, um die Bestrahlungsdauern möglichst zu reduzieren und somit auch *PD* vorzubeugen.

Im Folgenden werden ausgewählte Ausschnitte verschiedener ¹H-NMR-Spektren untereinander dargestellt, um die Signale und ihre chemischen Verschiebungen direkt miteinander vergleichen zu

können. Abbildung 101 zeigt die Reinspektren der einzelnen Bindungspartner, die Spektren der jeweiligen 1:1 Gemische und die nach Bestrahlung der Gemische mit Licht interessanter Wellenlängen.

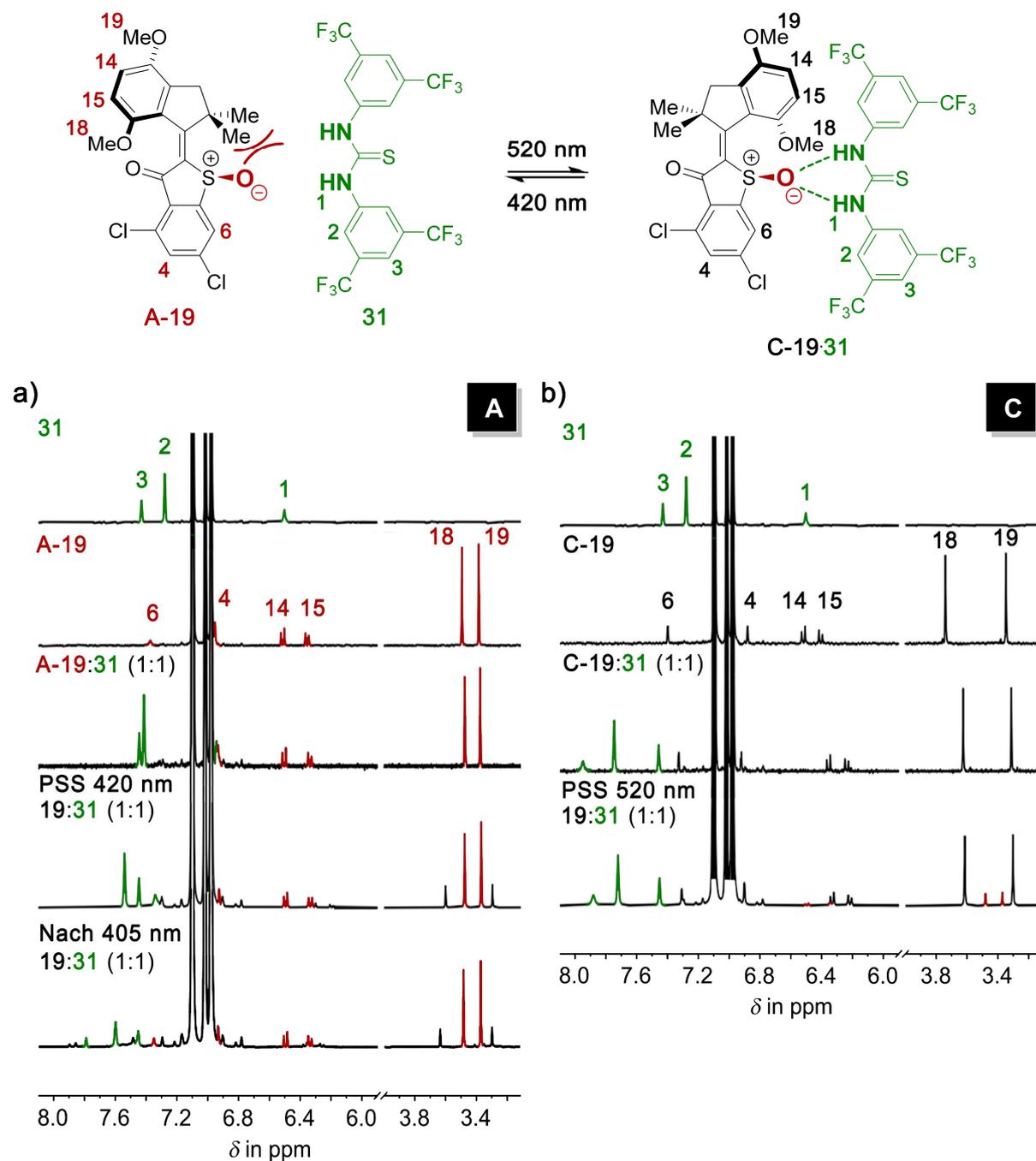


Abbildung 101 Ausgewählte Ausschnitte verschiedener $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Toluol- d_8 , 1.0–2.6 mM, 400 MHz, 25–30 °C) von Schreiner's Thioharnstoff-Katalysator **31**, reinem **A-19** bzw. **C-19**, den entsprechenden 1:1 Mischungen von **31** und **A-19** bzw. **C-19** sowie den PSS nach Bestrahlung der 1:1 Mischungen mit 420 nm bzw. 520 nm und 405 nm. **a)** Spektren betreffend **A-19** und dessen angereicherten Mischungen. Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm führt zu *PD* des Katalysators. **b)** Spektren betreffend **C-19** und dessen angereicherten Mischungen. Die ^1H -Signale wurden farblich gekennzeichnet und den entsprechenden Molekülstrukturen zugeordnet.

Anhand der Methoxygruppen-Signale $H_3-C(18)$ und $H_3-C(19)$ (3.7–3.2 ppm) lassen sich die Isomerenverhältnisse von **19** in den Mischspektren am deutlichsten erkennen. Auch bei Koexistenz beider isomerer Formen **A-19** und **C-19** ist stets nur ein Signalsatz des Katalysators **31** erkennbar, dessen chemische Verschiebungen in Abhängigkeit der Isomerenzusammensetzung von **19** variiert. Dies bestätigt nochmals eindeutig das dynamische Bindungsverhältnis zwischen den Motorisomeren und dem Katalysator. Des Weiteren belegen die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von **31** in den PSS-Spektren (siehe Abbildung 101 PSS 420 nm und PSS 520 nm), dass Binden und Freisetzen des Katalysators erfolgreich möglich sind. Photochemische Kontrolle über die Konfiguration des Motors **19** erlaubt somit eine direkte Regulation der Menge an freiem Katalysator **31** in Lösung. Das 1H -NMR-Spektrum nach Bestrahlung mit 405 nm zeigt die bereits oben beschriebene photoinduzierte Zersetzung (*PD*) von **31** im 1:1 Gemisch. Dies ist neben dem deutlich kleineren Signalsatz des Katalysators auch an den neuen unbekanntenen Signalen im Bereich 7.4–8.0 ppm erkennbar. Die auffallend tieffeldverschobenen Signale von **31** in diesem Spektrum resultieren aus dem proportional dazu angestiegenem **C-19** Anteil bedingt durch die *PD* und bevorzugter stärkere Interaktion mit diesem Motorisomer.

5.2.2 Katalysekontrolle

Nachdem erfolgreich gezeigt werden konnte, dass durch Photoisomerisierung von Motor **19** die Menge an freiem Katalysator **31** in Lösung beeinflusst werden kann, sollte nun geklärt werden, ob dadurch auch eine daran gekoppelte Organokatalyse reguliert werden kann.

5.2.2.1 Konzept der Katalysekontrolle

Zunächst soll das angedachte Konzept der supramolekularen Organokatalysekontrolle am Beispiel von **19** und **31** erklärt werden. Abbildung 102 veranschaulicht die Funktionsweise in idealisierter Form.

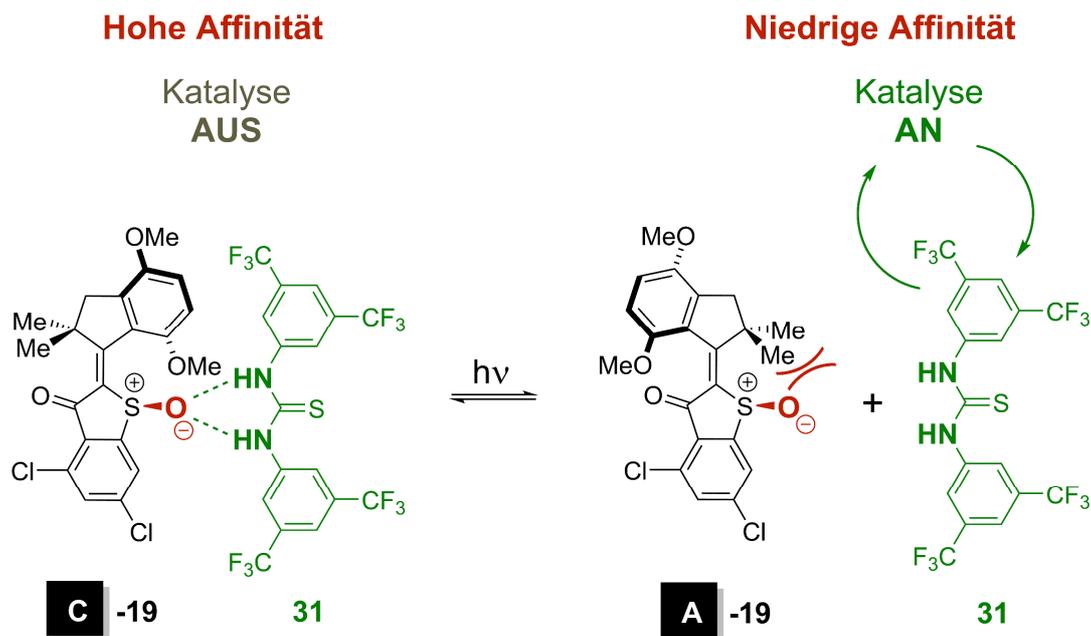
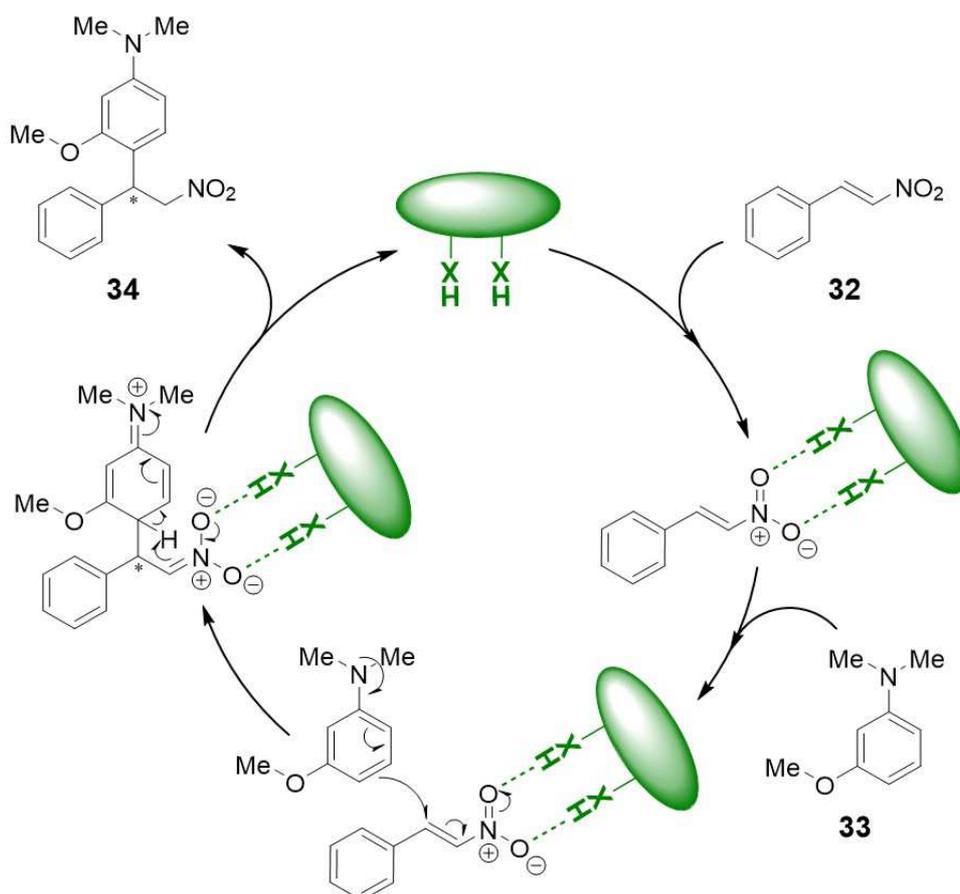


Abbildung 102 Konzept der supramolekularen Organokatalysekontrolle am Beispiel von **31** und den stabilen Motorisomeren von **19**.

Der Organokatalysator besitzt stark unterschiedliche Affinitäten zu den beiden Motorisomeren. In Anwesenheit von **C-19** ist **31** durch starke Wasserstoffbrückenbindungen an das Motorisomer gebunden und sollte dadurch katalytisch inaktiviert sein. Im Beisein von **A-19** liegt **31** „frei in Lösung“ vor und sollte über nicht-kovalente Wechselwirkungen eine chemische Reaktion katalysieren können. Photochemisch sollte zwischen inaktivem, gebundenem und katalytisch aktivem, ungebundenem Zustand geschaltet werden können, indem die Motorkonfiguration verändert wird. Die parallel ablaufende Organokatalysereaktion sollte sich in ihrer Geschwindigkeit indirekt proportional dazu verhalten und über dieses Zusammenspiel *de facto* lichtgesteuert werden können. Weitere Informationen zum Konzept der supramolekularen photochemischen Organokatalysekontrolle sind zu Beginn des Kapitels 5.2.3 aufgeführt.

5.2.2.2 Modellreaktion – Michael Addition

Als Modellreaktion für die Untersuchungen der supramolekularen Einflussnahme auf eine Organokatalyse wurde eine *Michael Addition* ausgewählt. In Schema 25 ist die entsprechende Reaktion im Katalysezyklus dargestellt und der Mechanismus der katalytischen Aktivierung an einem allgemeinen H-Brücken-donierenden Organokatalysator gezeigt.^[224]

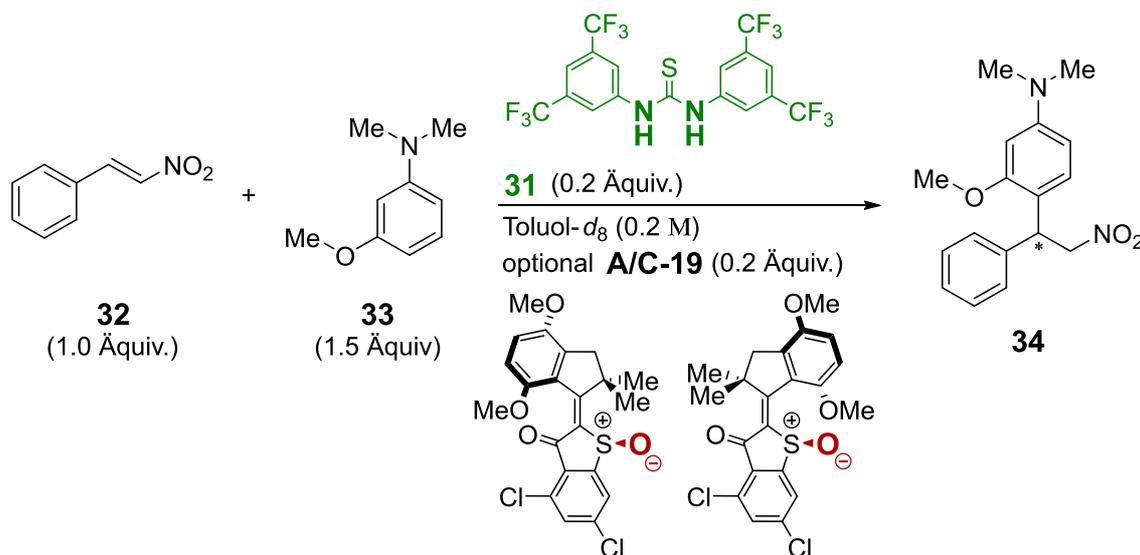


Schema 25 Katalysezyklus der *Michael Addition* von 3-Methoxy-*N,N*-dimethylanilin **33** an β -Nitrostyrol **32** aktiviert durch einen allgemeinen Organokatalysator (grün) über Wasserstoffbrückenbindungen.

Der elektronenziehende Organokatalysator aktiviert die Reaktion, indem dieser Wasserstoffbrückenbindungen zur Nitrogruppe des α,β -ungesättigten **32** ausbildet. Der β -Kohlenstoff des Nitrostyrols kann nun aufgrund der verringerten Elektronendichte nukleophil von Anilin **33** angegriffen werden. Durch die Addition entsteht ein neues chirales Zentrum. Umlagerung eines Protons rearomatisiert das System und bildet Produkt **34** als Racemat. Der Katalysator bindet sowohl an die Nitrogruppe von **34** als auch **32**. Die Affinität zu **32** ist jedoch aus sterischen und elektronischen Gründen höher, sodass der Katalysezyklus erneut beginnt. Aufgrund der kompetitiven Wechselwirkung von **34** und der sinkenden Konzentration der Edukte ist jedoch eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Produktanteil zu erwarten.

5.2.2.3 Katalyseeinfluss der reinen Motorisomere A-19 und C-19

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich leicht durch verschiedenste Faktoren wie Katalysatorladung, Lösemittel, Konzentrationen der Edukte und Temperatur beeinflussen. Um also ausschließlich den Effekt von Motor **19** auf die Katalyse zu ermitteln, waren konstante Reaktionsbedingungen essenziell. In Schema 25 ist das gesamte Katalysesystem mit den unveränderlich gewählten Rahmenbedingungen dargestellt.



Schema 26 *Michael Addition* von 3-Methoxy-*N,N*-dimethylanilin **33** an β -Nitrostyrol **32**. Die Reaktion wird mittels *Schreiner's* Katalysator **31** initiiert und optional durch Zugabe von **A-19** bzw. **C-19** manipuliert. Die angegebene Konzentration von 0.2 M bezieht sich auf die Menge an **32** in Toluol- d_8 .

Unter diesen Reaktionsbedingungen findet ohne den Thioharnstoff-Katalysator **31** keine Umsetzung statt. Bei Zusatz von Motor **19** wurde die Menge stets äquimolar zur Katalysatorladung gewählt (0.2 Äquiv.). In Schema 26 fehlt die Angabe der Temperatur, da diese im Zuge der Katalyseexperimente variiert und angepasst wurde. Sie wird daher jeweils bei den gezeigten Messreihen angegeben. Weitere Details zur Probenvorbereitung, Messablauf und Auswertung der Katalyseexperimente können Kapitel 7.2.12 entnommen werden.

Im Folgenden wurde der Einfluss der reinen Motorisomere **A-19** und **C-19** im beschriebenen Organokatalysesystem (siehe Schema 26) analysiert. Untersucht wurde die Produktbildung von **34** bei verschiedenen Temperaturen jeweils mit und ohne Zugabe der Motorisomere. Abbildung 103 zeigt ausgewählte Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aus den Katalyseexperimenten bei 30 °C (**a**), **b**) und **c**) sowie 4 °C (**d**), **e**) und **f**). In Abbildung 104 sind die zugehörigen Auswertungen zusammengefasst.

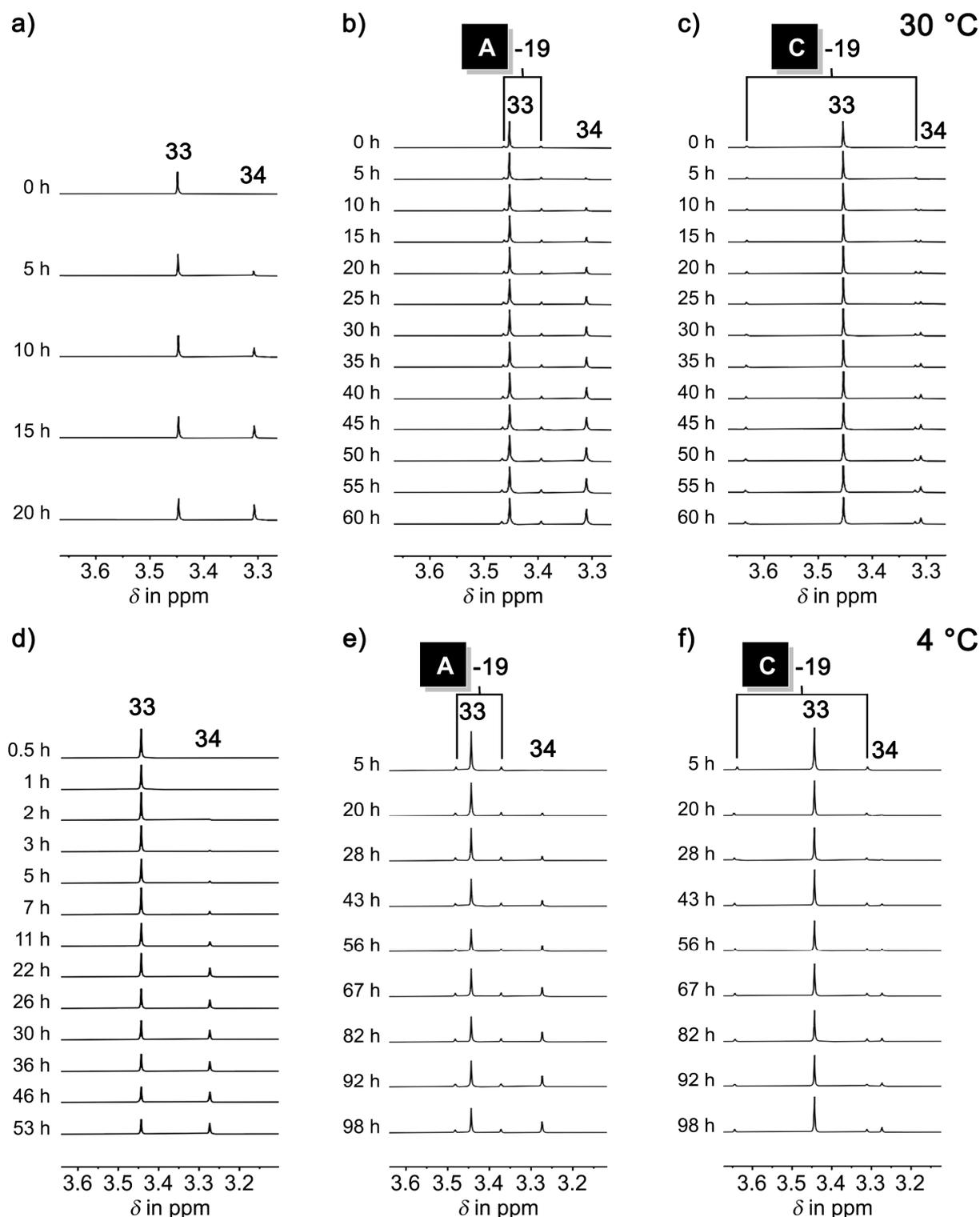


Abbildung 103 Ausgewählte Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (0.2 M bzgl. **32**, Toluol- d_8 , 400 MHz) aus den Katalyseexperimenten bei 30 °C (**a**), **b**) und **c**) und 4 °C (**d**), **e**) und **f**). Die untersuchte *Michael Addition*, aktiviert durch Thioharnstoff-Katalysator **31**, kann Schema 26 entnommen werden. **a**) Ohne Motor **19**; 30 °C. **b**) Mit **A-19**; 30 °C. **c**) Mit **C-19**; 30 °C. **d**) Ohne Motor **19**; 4 °C. **e**) Mit **A-19**; 4 °C. **f**) Mit **C-19**; 4 °C. Spektren wurden alle 30 min aufgenommen, um den Reaktionsverlauf darzustellen, sind jedoch lediglich ausgewählte Messzeitpunkte abgebildet. Bei den gezeigten NMR-Signalen handelt es sich jeweils um OMe-Signale. Sie wurden den entsprechenden Reaktionsteilnehmern mithilfe der Molekülnummerierung zugeordnet.

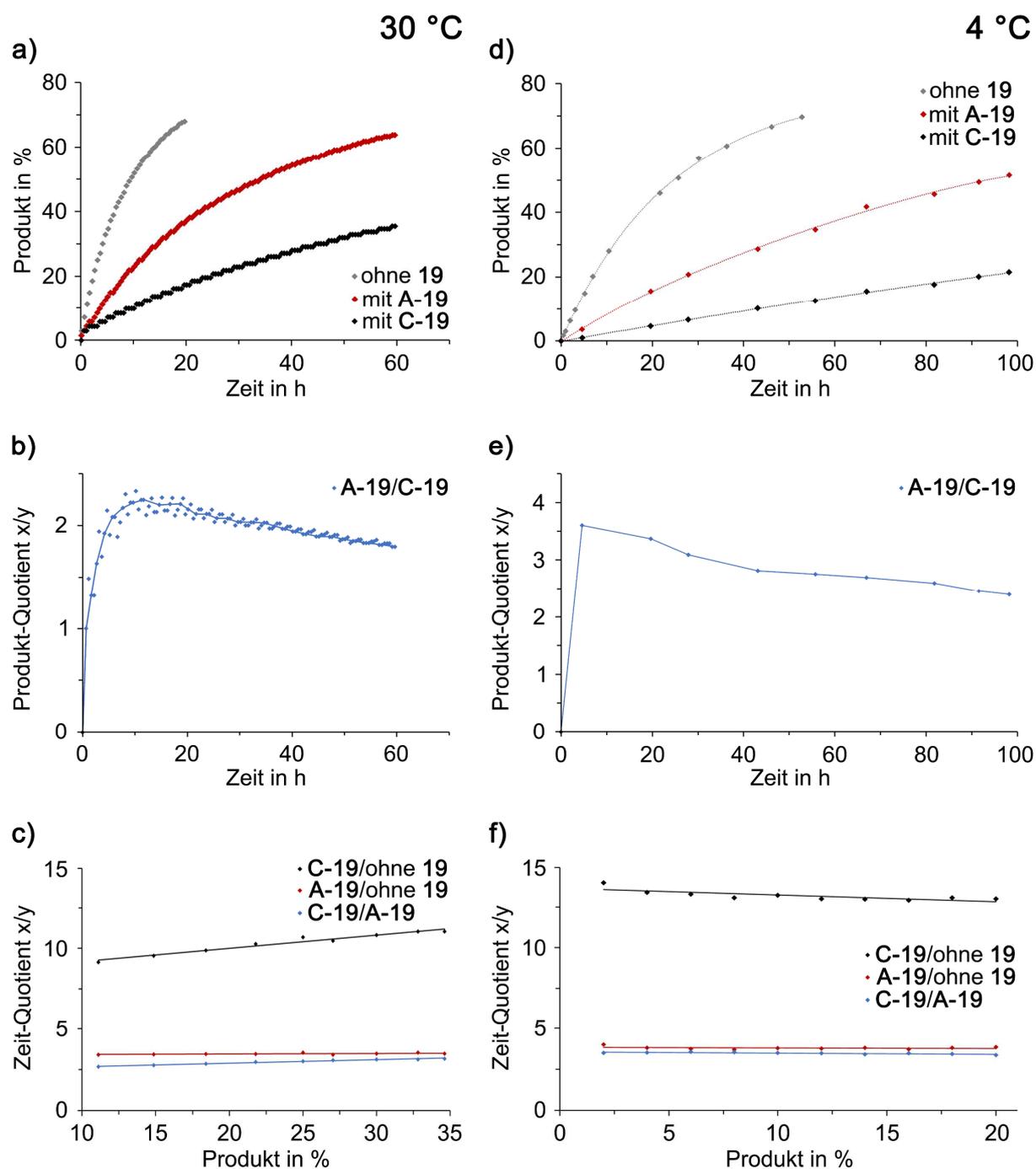


Abbildung 104 Auswertungen der Katalyseexperimente (siehe Abbildung 103) durchgeführt bei 30 °C (a), b) und c)) und 4 °C (d), e) und f)). Gezeigt wird jeweils die Produktbildung **34** der *Michael Addition* (siehe Schema 26) ohne Zugabe von Motor **19** (grau), mit **A-19** (rot) und mit **C-19** (schwarz) bei a) 30 °C und d) 4 °C. Aus diesen Reaktionsverläufen ergeben sich unterschiedliche Faktoren, die aus Division ausgewählter Messwerte der Produktbildung (x/y) zweier Reaktionsverläufe, gemessen bei gleicher Temperatur, berechnet werden. Dargestellt sind die Quotienten der Produktbildung im Verlauf der Zeit (Produkt in % mit **A-19**/Produkt in % mit **C-19** (blau)) für b) 30 °C und e) 4 °C sowie die Quotienten der benötigten Reaktionszeit bis zum Erreichen einer Produktmenge (Zeit in h mit **C-19**/Zeit in h ohne **19** (schwarz), **A-19**/ohne **19** (rot) und **C-19/A-19** (blau)) für c) 30 °C und f) 4 °C.

Bei 30 °C wird ohne Zusatz von Motor **19** innerhalb von 20 h eine Umsetzung von > 70 % der *Michael Addition* (siehe Schema 26) erreicht. Zugabe von reinem **C-19** führt zu einer starken Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit. Im selben Zeitraum wird nur noch ein Bruchteil der Produktmenge (z. B. 18 % in 20 h) gebildet. Im Vergleich zu **C-19** läuft die Modellreaktion in Anwesenheit von reinem **A-19** deutlich schneller ab (z. B. 37 % in 20 h), jedoch trotzdem mit geringerer Geschwindigkeit als ohne Motorzusatz (siehe Abbildung 104 a)). Der Einfluss der Motorisomere auf die Produktbildung lässt sich besonders gut in Form eines Produkt-Quotienten erkennen. Die Kurve von **A-19/C-19** bringt über den Verlauf der Zeit zum Ausdruck, um welchen Faktor die Produktbildung bei **A-19** größer ist als bei **C-19** (siehe Abbildung 104 b)). Der Wert von etwa 2 bedeutet somit konkret eine doppelte Menge an Produkt **34** zu jedem Zeitpunkt der Reaktion bei 30 °C. Umgekehrtes Auswerten und Auftragen vergleicht die jeweiligen Reaktionszeiten bis zum Erreichen einer Produktmenge (siehe Abbildung 104 c)). Der Zeit-Quotient von etwa 3 bei **C-19/A-19** bedeutet folglich, dass die Organokatalyse bei 30 °C mit **C-19** in etwa die dreifache Reaktionszeit zur Produktbildung beansprucht als unter Zusatz von **A-19**.

Obwohl ein dynamisches Bindungsverhältnis zwischen den Motorisomeren von **19** und Thioharnstoff-Katalysator **31** besteht (siehe Kapitel 5.2.1.2), konnte der Unterschied in der Bindungsstärke erfolgreich in eine Modulation der Organokatalyse translatiert werden. Auf den ersten Blick scheinen jedoch die Bindungskonstanten nicht linear mit der Hemmung der katalytischen Aktivität von **31** zu korrelieren. Schließlich konnte ein Affinitätsunterschied von fast Faktor 12 zwischen **31** und **A-19** ($K_a = 196 \text{ M}^{-1}$) bzw. **C-19** ($K_a = 2321 \text{ M}^{-1}$) bei 30 °C festgestellt werden (siehe Kapitel 5.2.1.2), wohingegen nur eine Modulation von Faktor 3 in der Reaktionsgeschwindigkeit (Zeit-Quotient) bei dieser Temperatur erzielt werden konnte (siehe Abbildung 104 c) blauer Graph). Dass doch ein linearer Zusammenhang besteht, wird deutlich, wenn jeweils die effektive Menge an freiem Katalysator in Lösung betrachtet wird. Diese lässt sich mithilfe von Gleichung 56 oder Gleichung 57 (siehe Kapitel 7.2.11.1) aus den zugehörigen Bindungskonstanten K_a berechnen. In einer Katalyseprobe beträgt die Konzentration an Thioharnstoff-Katalysator **31** stets 0.04 M (siehe Kapitel 7.2.12). In Anwesenheit einer äquimolaren Menge an hoch affinem **C-19** verbleiben davon nur 0.004 M frei in Lösung, der Rest ist im 1:1-Komplex gebunden. Dieser 10-fache Unterschied in der Katalysatorkonzentration spiegelt sich in der Reaktionsgeschwindigkeit in Form des Zeit-Quotienten wider, wenn das Experiment unter **C-19** Einfluss mit dem Reaktionsverlauf ohne Zugabe eines Motorisomers verglichen wird (siehe Abbildung 104 c) schwarzer Graph). Analog verhält es sich mit dem schwächer bindenden Motorisomer. In Anwesenheit einer äquimolaren Menge von **A-19** beträgt die Konzentration an freiem **31** in der Reaktionslösung 0.012 M. Dies ist 3.3-mal weniger im Vergleich zum Katalyseexperiment ohne Motorzusatz. Auch dieser Faktor stimmt gut mit dem zugehörigen beobachteten Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur überein (siehe Zeit-Quotient Abbildung 104 c) roter Graph). Vergleich der effektiven freien Konzentrationen an **31** im Beisein von **C-19** und **A-19** liefert einen Faktor von 3.0, der erneut sehr gut von der Modulation der katalytischen Aktivität reproduziert wird (siehe Zeit-Quotient Abbildung 104 c) blauer Graph). Diese Beobachtungen machen nochmals

deutlich, dass nur der frei in Lösung vorliegende Katalysator tatsächlich an der Organokatalyse beteiligt ist. In gebundener Form, als 1:1 Komplex mit **19**, ist **31** unabhängig von der Konfiguration des Motors katalytisch inaktiviert.

Senken der Temperatur lässt nach *Arrhenius* allgemein geringere Reaktionsgeschwindigkeiten erwarten.^[225,226] Durchführen der gleichen Katalyseexperimente bei 4 °C zeigt eine signifikant langsamere Umsetzung bei allen Proben (vergleiche Abbildung 104 **a**) und **d**). Darüber hinaus führt eine niedrigere Temperatur aber auch zu einer größeren Modulation der katalytischen Aktivität von **31**. Die größeren temperaturbedingten Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich besonders anhand der gestiegenen Faktoren aus dem Zeit-Quotienten-Diagramm ablesen (vergleiche Abbildung 104 **c**) und **f**). Erklärt werden kann dieser Effekt durch eine Abnahme der Bindungsdynamik mit sinkender Temperatur und einer dadurch bedingten Zunahme der Bindungsstärke zwischen den Motorisomeren von **19** und **31**. Die gestiegenen Bindungskonstanten haben eine noch geringere Menge an freiem Katalysator in Lösung zur Folge, sodass die Reaktionsgeschwindigkeiten in Anwesenheit der Motorisomere zusätzlich verringert werden (siehe Abbildung 104 **f**) schwarzer und roter Graph). Je größer die Affinität, desto stärker ist die Bindungskonstante vom Temperatureffekt betroffen, sodass auch zwischen **A-19** und **C-19** eine größere Modulation der katalytischen Aktivität (siehe Abbildung 104 **e**) und **f**) blauer Graph) beobachtbar ist, wie besonders eindrucksvoll ein Produkt-Quotient von knapp 4 bei 4 °C zeigt.

Insgesamt sind bei 4 °C damit die Effekte der Katalysekontrolle noch stärker ausgeprägt als bei 30 °C. Die deutlich längeren Reaktionszeiten machten jedoch 4 °C als Reaktionstemperatur für folgende Untersuchungen wenig attraktiv. Alle weiteren Experimente wurden daher bei 30 °C durchgeführt. Aus zeitlichen Gründen war auch eine noch umfassendere Untersuchung des Temperatureffektes nicht möglich, sollte aber für ein tieferes Verständnis der Katalysekontrolle in Betracht gezogen werden.

5.2.2.4 Photochemische Katalysekontrolle

Die Reaktionsverläufe der *Michael Addition* mit Zugabe von **A-19** und **C-19** stecken den Rahmen, in welchem die Geschwindigkeit der Organokatalyse mittels Konfiguration des Motors variiert werden kann. Im nächsten Schritt sollte nun geklärt, ob die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Isomerenzusammensetzung des Motors korreliert und ob eine photochemische Kontrolle im gesamten Organokatalysesystem möglich ist.

Vorab galt es zu untersuchen, in welchem Bereich die Edukte der Modellreaktion absorbieren und ob diese bereits allein in Lösung empfindlich auf Bestrahlung mit Licht reagieren. Dazu wurden verdünnte Proben von β -Nitrostyrol **32** und 3-Methoxy-*N,N*-dimethylanilin **33** in Toluol hergestellt und UV/Vis-Spektren vor und nach Belichtung (20–25 min) mit 385 nm aufgenommen. Abbildung 105 zeigt die normalisierten Absorptionen sowie die zugehörigen Spektren nach Bestrahlung der Proben.

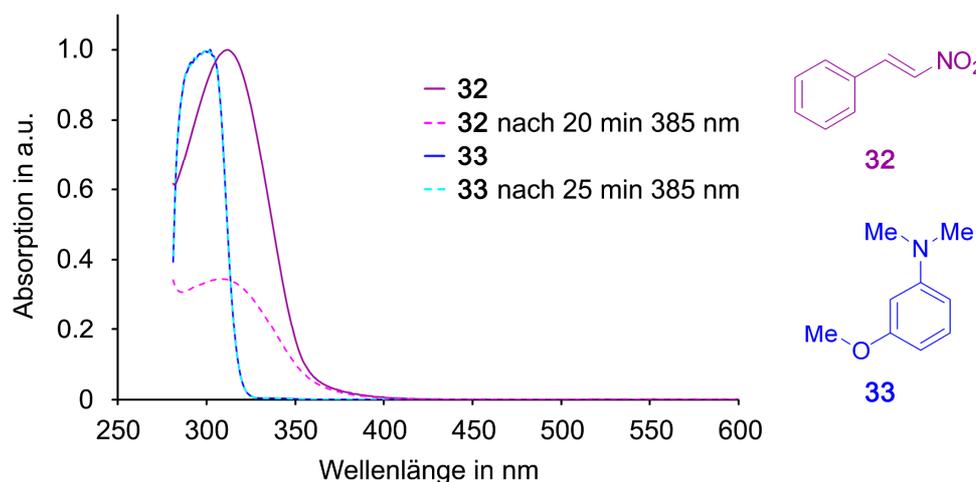


Abbildung 105 UV/Vis-Spektren der Edukte β -Nitrostyrol **32** und 3-Methoxy-*N,N*-dimethylanilin **33** der *Michael Addition* (siehe Schema 26). Gezeigt sind jeweils die normalisierten Absorptionen vor Bestrahlung und die zugehörigen Spektren nach Bestrahlung (20–25 min) mit Licht der Wellenlänge 385 nm.

Die Absorption von Anilin **33** begrenzt sich auf energiereiche Wellenlängen bis etwa 325 nm. Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm bleibt daher ohne Auswirkungen. β -Nitrostyrol **32** hingegen besitzt eine deutliche Absorptionsbande bis etwa 360 nm und einen schwächeren Absorptionsausläufer, der bis 410 nm reicht. Licht der Wellenlänge 385 nm kann absorbiert werden und Bestrahlung führt zu einer drastischen Veränderung des Absorptionsspektrums. Dieses lichtinduzierte Verhalten von **32** ist bereits ausführlich in der Literatur beschrieben.^[227–230] Es handelt sich dabei nicht um eine Zersetzung der Verbindung (*PD*), sondern um eine reversible Photoisomerisierung der Doppelbindung. Das bevorzugt vorliegende *trans*-Isomer wird in das thermodynamisch weniger stabile *cis*-Isomer überführt. Eine thermische Isomerisierung zurück in die *trans*-Form dauert abhängig von der Temperatur mehrere Stunden bis Tage.^[227,228] Andere photoinduzierte Reaktionen wie Dimerisierungen, Polymerisierungen oder Cyclisierungsreaktionen können unter abweichenden Reaktionsbedingungen ebenfalls beobachtet werden.^[228,231–233]

Dass sich die Reaktivitäten der Konfigurationsisomere von **32** stark unterscheiden können, ist ebenfalls bereits in der Literatur beschrieben.^[229,230] Im Falle der hier verwendeten Modellreaktion (siehe Schema 26) wird *cis*-**32** deutlich langsamer umgesetzt als *trans*-**32**. Um also die Konfiguration des Motors **19** zu verändern, ohne die Geschwindigkeit der Reaktion zusätzlich durch ein anderes Eduktisomer zu beeinflussen, müssen Wellenlängen > 420 nm zur Bestrahlung verwendet werden. Nachdem bereits vorherige photochemische Untersuchungen zum Isomerisierungsverhalten von **19** in Anwesenheit von Katalysator **31** Bestrahlungen mit Wellenlängen < 420 nm ausgeschlossen haben (siehe Kapitel 5.2.2.4 Tabelle 12 und Abbildung 101), ergibt sich dadurch keine hinzukommende Einschränkung bzgl. des verwendbaren Spektralbereichs.

Für die folgenden Experimente mit Bestrahlungen während laufender Organokatalyse wurden sogar ausschließlich Wellenlängen > 450 nm gewählt. Damit sollte absolut sichergestellt werden, dass keine anderen lichtinduzierten Prozesse, die die Reaktionskinetik der Katalyseexperimente beeinflussen könnten, aufgrund verbreiteter Emission der LEDs ablaufen.

Nachfolgend ist das erste Experiment zur Photokontrolle des gesamten Organokatalysesystems gezeigt. Die Modellreaktion (siehe Schema 26) wurde unter Zugabe von reinem **C-19** gestartet und sofort im Anschluss für 2 h mit Licht der Wellenlänge 450 nm belichtet. Bei 30 °C wurde für 60 h die Produktbildung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Intervallen von 30 min nachverfolgt. Abbildung 106 zeigt ausgewählte Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren sowie die Kurve der Produktbildung über die Zeit. Zum direkten Vergleich sind die Reaktionsverläufe der Katalyseexperimente unter Kontrolle der reinen Motorisomere **A-19** und **C-19** nochmals abgebildet (siehe Abbildung 103 **b**) und **c**) sowie Abbildung 104 **a**)).

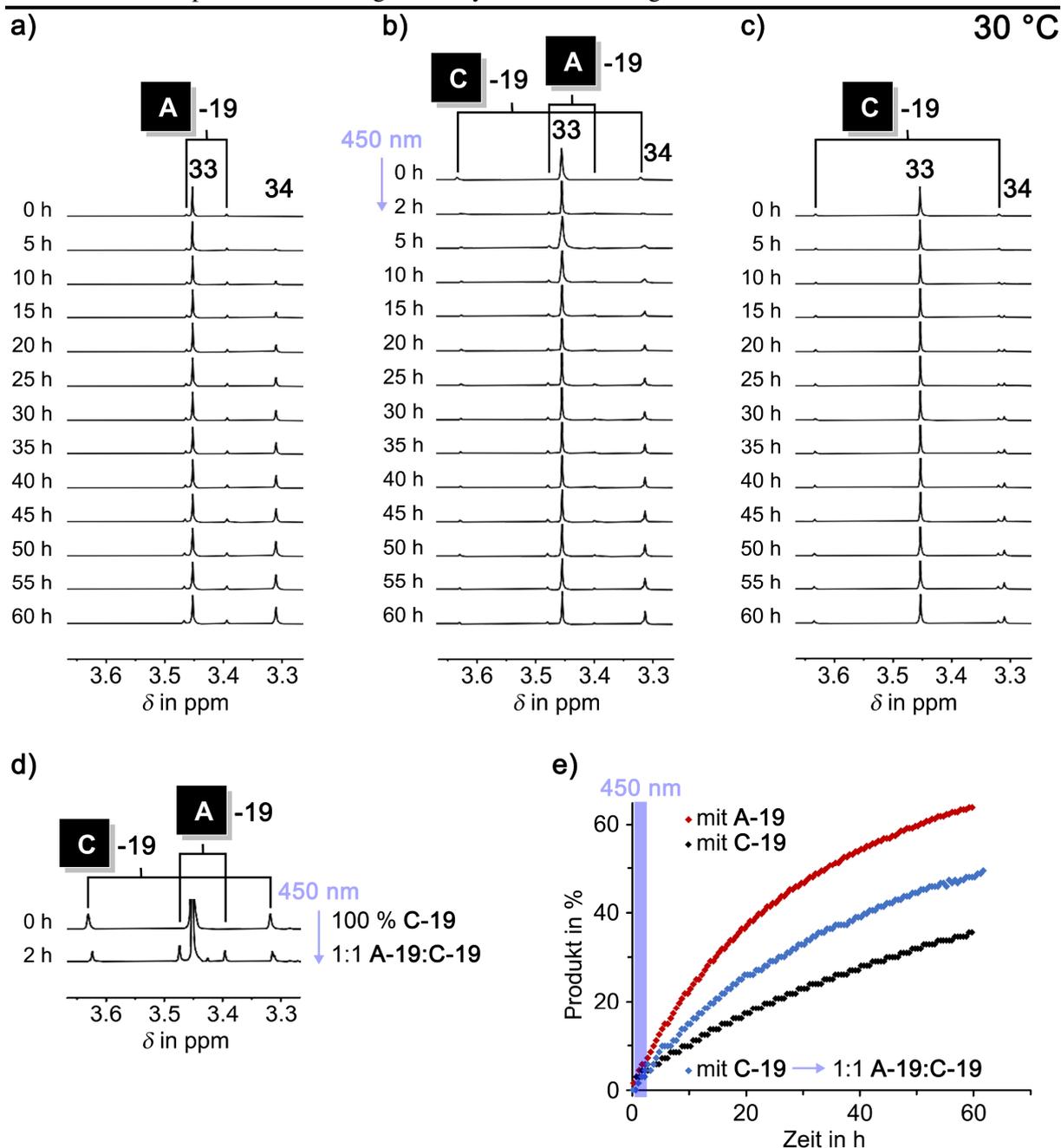


Abbildung 106 Reaktionsverlauf der *Michael Addition* (siehe Schema 26) bei 30 °C unter Zusatz der reinen Motorisomere **A-19** bzw. **C-19** (identisch zu Abbildung 103 b) und c) sowie Abbildung 104 a)) sowie einer bestrahlten Katalyseprobe mit letztlich 1:1 **A-19**:**C-19**. Abgebildet sind ausgewählte Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren (0.2 M bzgl. **32**, Toluol-*d*₈, 400 MHz, 30 °C) während der Organokatalysereaktion mit a) reinem **A-19**, b) reinem **C-19**, welches sofort nach Start der Reaktion für 2 h mit Licht der Wellenlänge 450 nm bestrahlt wurde und c) reinem **C-19**. d) Vergrößerter Ausschnitt aus b), mit Spektren vor und nach Bestrahlung mit 450 nm und deren Isomerenzusammensetzungen (100 % **C-19** → 1:1 **A-19**:**C-19**). e) Auswertung der Katalyseexperimente mit reinem **A-19** (rot), **C-19** (schwarz) und der bestrahlten Probe (450 nm, blauer Balken) mit letztlich 1:1 **A-19**:**C-19** (blau) als Produktbildung im Verlauf der Zeit. Spektren wurden alle 30 min aufgenommen. Um den Reaktionsverlauf darzustellen, sind jedoch lediglich ausgewählte Messzeitpunkte abgebildet. Bei den gezeigten NMR-Signalen handelt es sich jeweils um OMe-Signale. Sie wurden den entsprechenden Reaktionsteilnehmern mithilfe der Molekülnummerierung zugeordnet.

Auch im gesamten Organokatalysesystem war eine erfolgreiche Photoisomerisierung von Motor **19** möglich. Durch Bestrahlung der Probe für 2 h mit Licht der Wellenlänge 450 nm wurde aus reinem **C-19** ein Gemisch aus 1:1 **A-19:C-19** generiert (siehe Abbildung 106 **d**). Andere photoinduzierte Prozesse, wie eine Isomerisierung des Edukts **32** oder *PD* des Katalysators **31**, waren dabei nicht beobachtbar. Bis auf die ersten beiden Stunden, in denen die Photoisomerisierung stattfand, lief die Organokatalyse unter Einfluss der 1:1 Mischung beider Motorisomere von **19** ab. Die Kurve der Produktbildung liegt zwischen den beiden Graphen der Extremfälle mit reinem **A-19** bzw. **C-19** (siehe Abbildung 106 **e**). Die Position leicht unterhalb der Mitte ist lediglich der langsameren Reaktionskinetik zu Beginn des Experiments geschuldet, da ausgehend von reinem **C-19** gestartet wurde. Folglich scheint die katalytische Aktivität von **31** und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Organokatalyse linear mit der Isomerenzusammensetzung des Motors zu skalieren.

Im nächsten Schritt sollte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb einer Organokatalysereaktion auch mehrfach photoinduziert variiert werden kann. Das Katalyseexperiment wurde zu diesem Zweck unter Halbverdünnung durchgeführt. Die Konzentration der Probe wurde auf 0.1 M bezogen auf **32** abgesenkt. Alle anderen Stöchiometrien und Reaktionsbedingungen blieben unverändert (siehe Kapitel 7.2.12). Eine niedrigere Konzentration sollte die Durchdringung der Probe bei Beleuchtung vereinfachen und schnellere Photoisomerisierungen ermöglichen. Zu beachten ist, dass eine Verdünnung auch eine intrinsisch geringere Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt. Vergleich der Produktbildung dieses Katalyseexperiments mit zuvor beschriebenen Reaktionsverläufen ist aus diesem Grund nicht direkt möglich. Im Fokus stand jedoch experimentell die mehrfache und effektive lichtgesteuerte Modulation der Reaktionsgeschwindigkeit zu zeigen. Das Katalyseexperiment wurde ausgehend von reinem **A-19** gestartet. Im Verlauf der Reaktion wurde die Probe mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen belichtet und die Isomerenzusammensetzung von **19** sowie die Produktbildung **34** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachverfolgt. Bei 30 °C wurden für 71 h in Intervallen von 30 min Spektren gemessen. Weitere Details zur Probenvorbereitung, Messablauf und Auswertung können Kapitel 7.2.12 entnommen werden. Abbildung 107 zeigt ausgewählte Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren, die im Verlauf der zweifach photoregulierten Organokatalyse aufgenommen wurden.

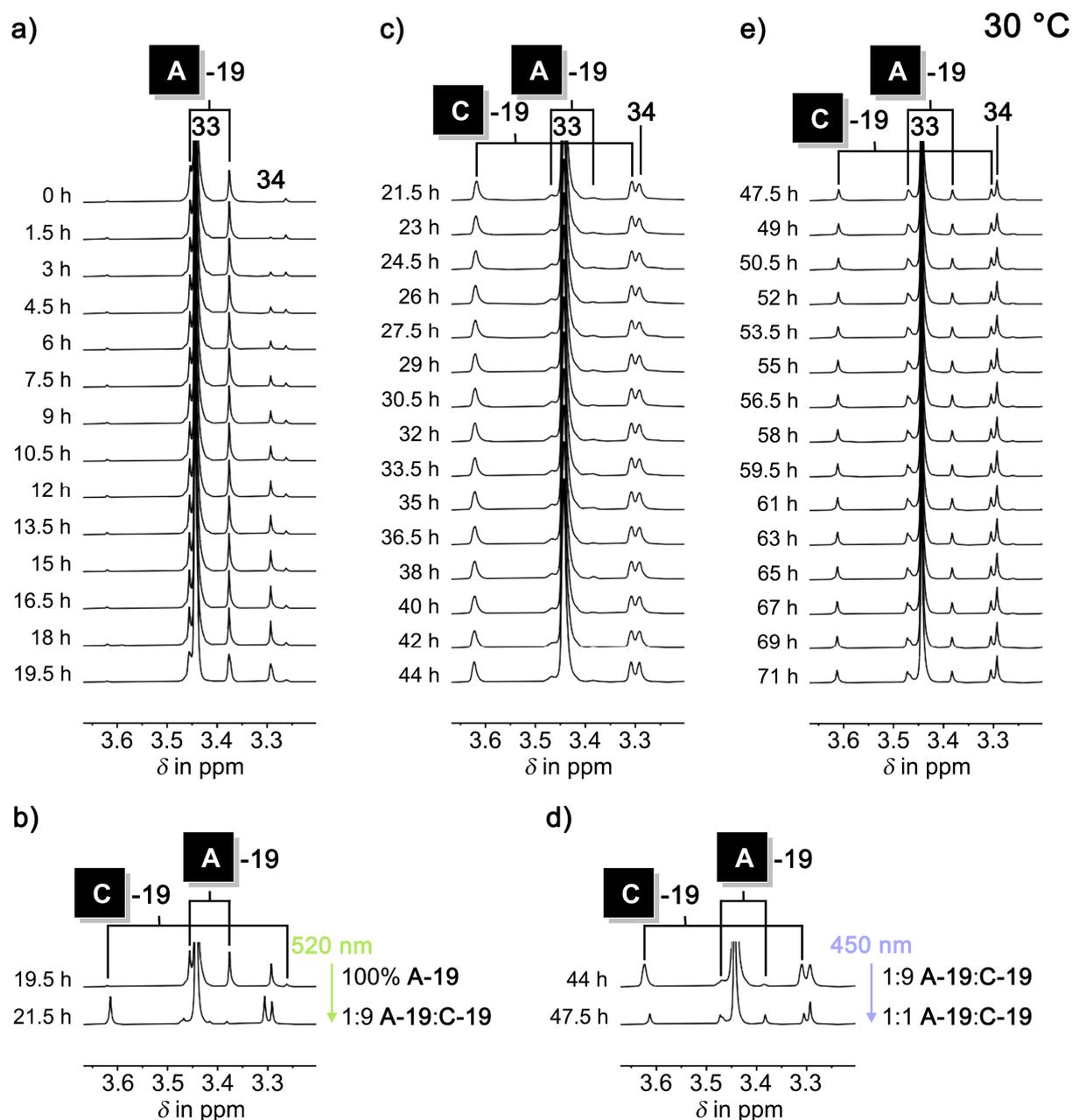


Abbildung 107 Ausgewählte Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (0.1 M bzgl. **32**, Toluol- d_8 , 400 MHz, 30 °C) aus einem Katalyseexperiment mit zweifacher Photoregulierung (520 nm und 450 nm) von Motor **19**. Gezeigt wird der Reaktionsverlauf der *Michael Addition* (siehe Schema 26) bei 30 °C. **a)** Beginn der Organokatalyse unter Zusatz von reinem **A-19**. **b)** 1. Photoregulierung nach 19.5 h gesamter Reaktionszeit: Gezeigt sind die Spektren vor und nach Bestrahlung der Probe für 2 h mit Licht der Wellenlänge 520 nm. Das Isomerenverhältnis wurde von 100 % **A-19** \rightarrow 1:9 **A-19:C-19** geändert. **c)** Reaktionsverlauf mit der neuen photochemisch generierten Isomerenzusammensetzung 1:9 **A-19:C-19**. Die geänderte Reaktionskinetik wurde im Zeitfenster von 21.5–44 h gesamter Reaktionszeit beobachtet. **d)** 2. Photoregulierung nach 44 h gesamter Reaktionszeit: Gezeigt sind die Spektren vor und nach Bestrahlung der Probe für 3.5 h mit Licht der Wellenlänge 450 nm. Isomerenverhältnis wurde von 1:9 \rightarrow 1:1 **A-19:C-19** geändert. **e)** Reaktionsverlauf mit der neuen photochemisch generierten Isomerenzusammensetzung 1:1 **A-19:C-19**. Die geänderte Reaktionskinetik wurde im

Zeitfenster von 47.5–71 h gesamter Reaktionszeit beobachtet. Spektren wurden alle 30 min aufgenommen. Um den Reaktionsverlauf darzustellen, sind jedoch Spektren in 1.5–2.0 h Intervallen abgebildet. Bei den gezeigten NMR-Signalen handelt es sich jeweils um OMe-Signale. Sie wurden den entsprechenden Reaktionsteilnehmern mithilfe der Molekülnummerierung zugeordnet.

In Abbildung 108 ist die Auswertung des Katalyseexperiments mit zweifacher Photoregulierung gezeigt. Die Produktbildung ist im Verlauf der Zeit dargestellt und die Bestrahlungsintervalle mithilfe farbiger Balken gekennzeichnet.

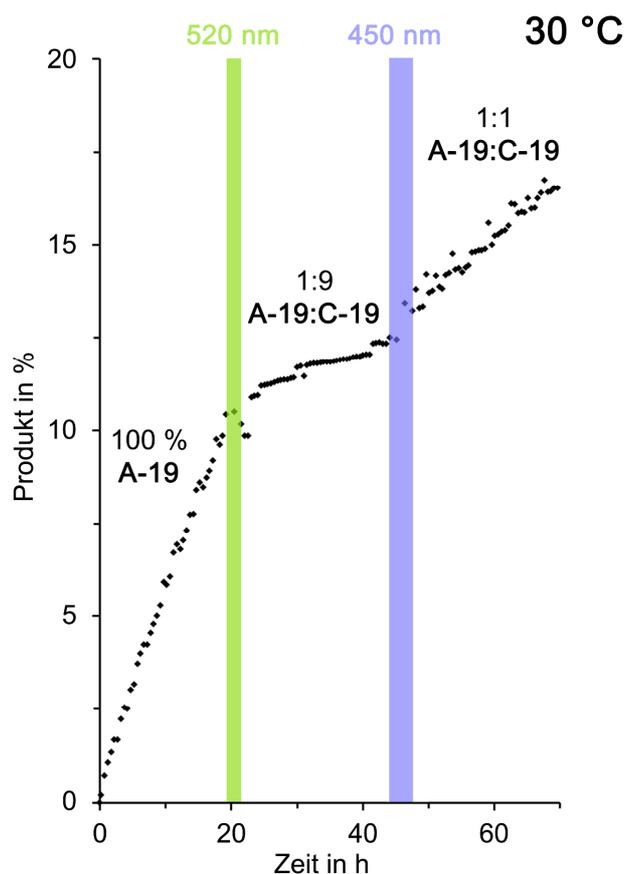


Abbildung 108 Auswertung des Katalyseexperiments mit zweifacher Photoregulierung von Motor **19** (siehe Abbildung 107). Gezeigt ist die Produktbildung **34** der *Michael Addition* (siehe Schema 26) bei 30 °C im Verlauf des Experimentes. Die Organokatalyse startet unter Anwesenheit von reinem **A-19**. Der grüne Balken kennzeichnet das Bestrahlungsintervall mit Licht der Wellenlänge 520 nm. Dadurch wird ein Isomenenverhältnis von 1:9 **A-19:C-19** generiert. Der blaue Balken kennzeichnet den Bestrahlungszeitraum mit Licht der Wellenlänge 450 nm. Es resultiert ein verändertes Isomenenverhältnis von 1:1 **A-19:C-19**. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Photoschritte signifikant verändert.

Zu Beginn der Reaktion befindet sich ausschließlich das schwach bindende Motorisomer **A-19** in der Reaktionslösung. Der Katalysator **31** liegt größtenteils ungebunden in Lösung vor und katalysiert effektiv die Produktbildung der *Michael Addition*. Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit während der

ersten 20 h der Organokatalyse ist beobachtbar. Anschließende Bestrahlung der Probe für 2 h mit Licht der Wellenlänge 520 nm führt zu einer 90 %igen Anreicherung des **C** Isomers von Motor **19** (siehe Abbildung 107 **b**). **C-19** bindet deutlich stärker an Katalysator **31** und inaktiviert diesen so für die Organokatalyse. Infolgedessen wird erheblich langsamer Produkt gebildet und die Reaktionsgeschwindigkeit ist während der nachfolgenden 25 h signifikant gedrosselt. Erneute Belichtung der Probe ändert abermals das Isomerenverhältnis des Motors. Nach 3.5 h Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm wird eine Mischung aus 1:1 **A-19:C-19** erhalten (siehe Abbildung 107 **d**). Die Menge an freiem **31** in Lösung steigt proportional dazu an und eine verhältnismäßig höhere Reaktionsgeschwindigkeit resultiert.

Mittels Photoisomerisierung von Motor **19** konnte die Aktivität von Katalysator **31** unterschiedlich eingestellt und eine daran gekoppelte Organokatalysereaktion effektiv in ihrer Geschwindigkeit kontrolliert werden. Dieses Experiment beweist damit direkt, dass eine lichtgesteuerte supramolekulare Organokatalysekontrolle mittels HTI-Motoren erfolgreich möglich ist.

5.2.3 Modularität der Katalysekontrolle

Der große Vorteil der supramolekularen photochemischen Organokatalysekontrolle ist die Modularität des Systems. Abbildung 109 zeigt schematisch die verschiedenen Komponenten und das Konzept der Katalysekontrolle. Für eine detaillierte Erklärung zur Funktionsweise wird an dieser Stelle auf Kapitel 5.2.2.1 verwiesen.

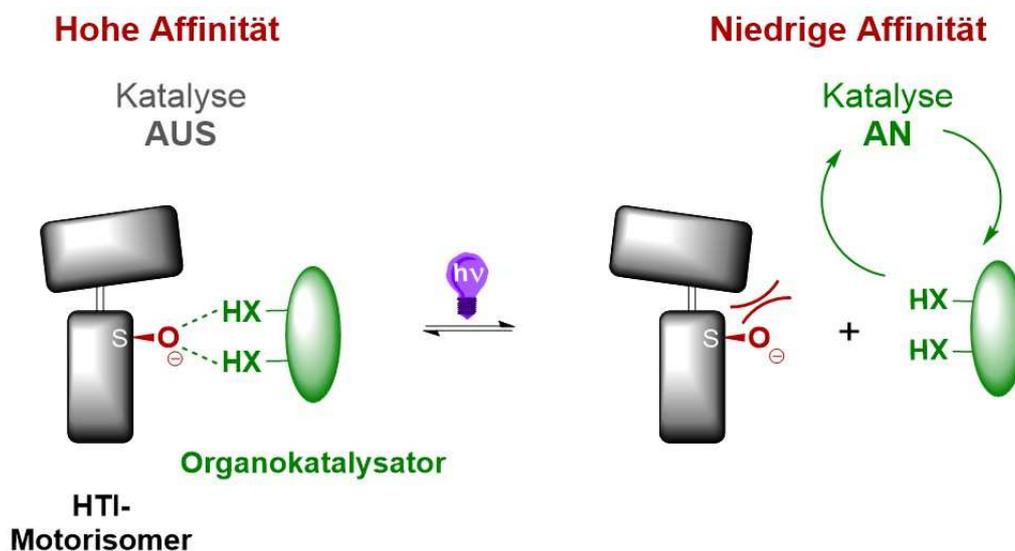


Abbildung 109 Schematische Darstellung des Konzepts der supramolekularen photochemischen Organokatalysekontrolle mittels HTI-Motorisomeren.

Im Vergleich zu anderen bisher bekannten Systemen zur Regulierung von Organokatalysereaktionen erlaubt diese Art der Einflussnahme prinzipiell eine beliebige Zusammenstellung der Organokatalyse-Komponenten (siehe Abbildung 109).^[130,131,210] Einzige Voraussetzung ist eine auf Wasserstoffbrückenbindungen basierende Wechselwirkung. So ist die Kontrolle zahlreicher Organokatalysatoren sowie verschiedenster Reaktionen mit nur einem Motorderivat wie beispielsweise **19** denkbar. Neben der untersuchten *Michael Addition* könnten auf diese Weise *Aldol*-, *Friedel-Crafts*-, *Aza-Henry*-, *Morita-Baylis-Hillmann*-Reaktionen und diverse Cycloadditionen reguliert werden.^[204,205,234–245]

Aus zeitlichen Gründen konnten bisher experimentell zwar keine anderen Reaktionen betrachtet werden, um jedoch die Modularität der beschriebenen Organokatalysekontrolle zu zeigen, wurde die Regulation eines weiteren Katalysators untersucht. Dazu wurden Experimente mit einem Squaramid-Katalysator durchgeführt. Außerdem wurden andere HTI-Motorderivate auf ihre Fähigkeit, eine Organokatalysereaktion zu kontrollieren, getestet. Die zur Analyse eingesetzte Modellreaktion (siehe Kapitel 5.2.2.2) sowie die bisher verwendeten Reaktionsbedingungen (siehe Schema 26) sollten dabei möglichst unverändert bleiben, sodass miteinander vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

5.2.3.1 Squaramid-Katalysator

Bei einem Squaramid handelt es sich nicht, wie der Name verleiten lässt, um ein Amid im klassischen Sinne, sondern um ein Derivat der Quadratsäure, das ebenfalls als Strukturverwandter des Harnstoffs betrachtet werden kann. Der gewählte Squaramid-Katalysator **35** trägt wie der bereits untersuchte Thioharnstoff-Katalysator **31** zwei 3,5-Di-(Trifluormethyl)Phenyle als elektronenziehende Reste. Die Synthese erfolgte nach einer bekannten Vorschrift von *Busschaert et al.* und kann im Detail in Kapitel 7.3 nachgelesen werden.^[246,247] Abbildung 110 zeigt die Molekülstrukturen beider Organokatalysatoren.

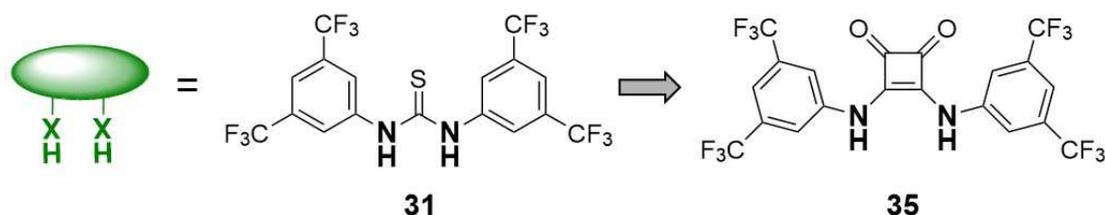


Abbildung 110 H-Brücken-donierende Harnstoffanaloga mit den gleichen elektronenziehenden Resten: Thioharnstoff-Katalysator **31** und Squaramid-Katalysator **35**.

In der Literatur sind bereits zahlreiche Reaktionen beschrieben, die durch unterschiedlichste Squaramid-Katalysatoren aktiviert werden können.^[234,236,237,240,243,244,247–250] Im direkten Vergleich zeigen in der Regel Squaramidderivate deutlich größere katalytische Aktivitäten als ihre entsprechenden Thioharnstoffanaloga. Dies ist einigen strukturellen Eigenschaften geschuldet, die eine höhere Acidität bewirken. So ist beispielsweise der Abstand zwischen den beiden N-H-Gruppen bei Squaramid-Katalysatoren mit etwa 2.72 Å deutlich größer als bei Thioharnstoff-Verbindungen mit rund 2.13 Å.^[236,240] Des Weiteren ermöglicht die Cyclobutendion-Einheit eine bessere Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffe. Zusammen ergeben sich daraus signifikant niedrigere pK_a -Werte, die die vergleichsweise bessere katalytische Performance erklären. Im konkreten Falle von Thioharnstoff-Katalysator **31** und Squaramid-Katalysator **35** unterscheiden sich die pK_a -Werte mit 8.50 und 8.37 (in DMSO) nur leicht voneinander.^[235,251] Trotzdem lässt die höhere Acidität von **35** bei Aktivierung der *Michael Addition* (siehe Schema 25) eine gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie im Falle von **31** (siehe Schema 26) vermuten.

Erste Untersuchungen zeigten jedoch eine unzureichende Löslichkeit des Squaramid-Katalysators **35** in Toluol. Erklärt werden kann diese Beobachtung durch den ambivalenten H-Brücken-Charakter der Verbindungsklasse. Neben H-Brücken-Donatoren können Squaramide auch besonders gut als H-Brücken-Akzeptoren fungieren. Die beiden Carbonylgruppen des Cyclobutendions dienen dabei als kationische Erkennungsstellen.

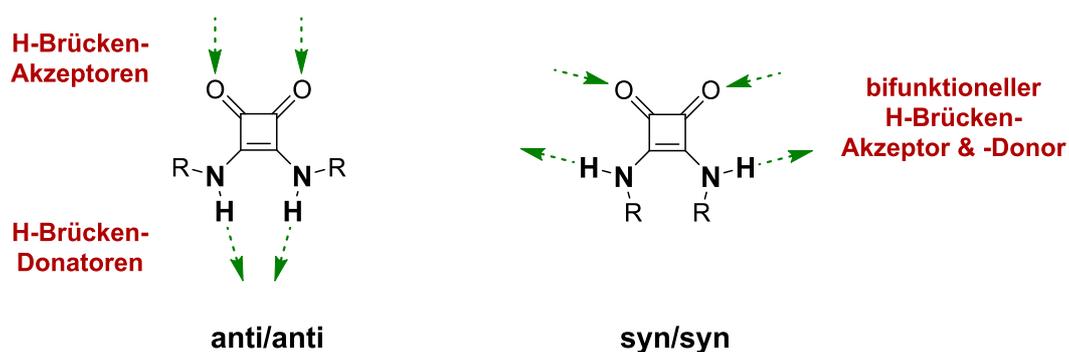


Abbildung 111 Darstellung des ambivalenten H-Brücken-Charakters von Squaramidderivaten. Gezeigt sind die verschiedenen Konformationen und ihre möglichen Wechselwirkungen.

In Abhängigkeit von ihrer Konformation können Squaramidderivate so gleichzeitig H-Brücken-Donatoren und -Akzeptoren in Form zwei verschiedener Moleküle binden oder aber mit anderen bifunktionalen Verbindungen wechselwirken. Diese ambivalente Eigenschaft macht die Verbindungsklasse zwar zu besonders interessanten Organokatalysatoren, führt jedoch auch im Vergleich zu Thioharnstoffen, die in nur einer Konformation vorliegen können und lediglich einen H-Brücken-Akzeptor besitzen, zu stärkerer Selbstaggregation und damit schlechteren Löslichkeit der Squaramidderivate.

Eine ausreichend gute Solvataion im Falle von **35** konnte nur durch einen Wechsel des Lösemittels erreicht werden. Statt Toluol- d_8 wurde das deutlich polarere THF- d_8 für alle weiteren Experimente verwendet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1:1 **A-19:35** bzw. **C-19:35** weisen auf analoge Bindungstrends wie bei Thioharnstoff-Katalysator **31** hin. In Abbildung 112 sind die aromatischen Teile der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (15.5 mM, THF- d_8) des reinen Squaramid-Katalysators **35** und der 1:1 Gemische von **35** und den Isomeren von **19** dargestellt.

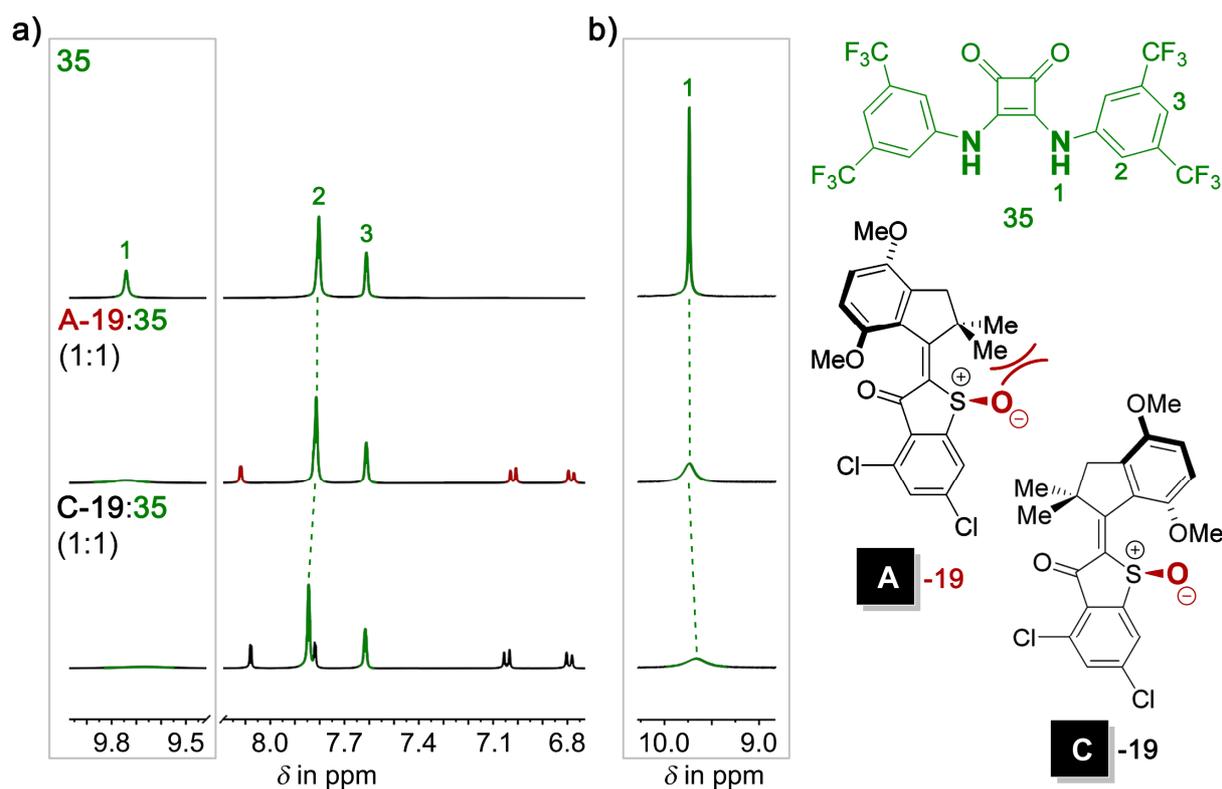


Abbildung 112 Ausgewählte Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (THF- d_8 , 15.5 mm, 400 MHz, 20 °C) von reinem Squaramid-Katalysator **35** und den 1:1 Mischungen von **35** und den Motorisomeren **A-19** bzw. **C-19**. a) Aromatischer Bereich der Spektren mit Zuordnung der Protonensignale von **35** zur Molekülstruktur. b) Vergrößerter Ausschnitt der Spektren mit erhöhter Signalintensität (siehe graues Rechteck in a)). Die Signalverschiebungen wurden mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Für die Motorisomere von **19** ist repräsentativ jeweils die (*S*)-konfigurierte Struktur dargestellt.

Die NH-Gruppensignale von Squaramid-Katalysator **35** zeigen im Beisein von Motor **19** eine deutliche Veränderung in Form einer Verbreiterung des Signals (siehe Abbildung 112 b)). Dies deutet auf ein dynamisches Bindungsverhältnis zwischen **35** und beiden Motorisomeren hin. Die Signaltbreite lässt zudem auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen **35** und **C-19** im Vergleich zu **35** und **A-19** schließen. Kongruente Schlussfolgerungen lassen auch die Änderungen der chemischen Verschiebungen der Katalysatorsignale zu. Die Positionen der Protonensignale bleiben in der 1:1 Mischung von **A-19:35** augenscheinlich stationär. In der 1:1 Mischung von **C-19:35** sind leichte Änderungen der Signalpositionen (± 0.05 ppm) von **35** beobachtbar. Im Vergleich zu Thioharnstoff-Katalysator **31** (siehe Abbildung 89) sind damit die Signalverschiebungen ausgelöst durch die Motorisomere von **19** sehr viel schwächer ausgeprägt, was auf ein insgesamt schwächeres Bindungsverhältnis hindeutet. Dies ist jedoch größtenteils dem Wechsel des Lösemittels von Toluol- d_8 auf THF- d_8 zuzuschreiben. In THF- d_8 können auch H-Brücken zum Lösemittel ausgebildet werden, wodurch die Motorisomere in direkter Konkurrenz zum Lösemittel stehen, welches natürlich in starkem Überschuss vorhanden ist. Dies erklärt auch die auffallend tieffeldverschobene Position des NH-Signals bei reinem **35** in THF- d_8 .

Ein direkter Vergleich der Bindungssituationen ist daher nicht möglich, nichtsdestotrotz zeigt Squaramid-Katalysator **35** ein ähnliches Affinitätsverhalten zu Motor **19** wie Thioharnstoff-Katalysator **31** (siehe Abbildung 99).

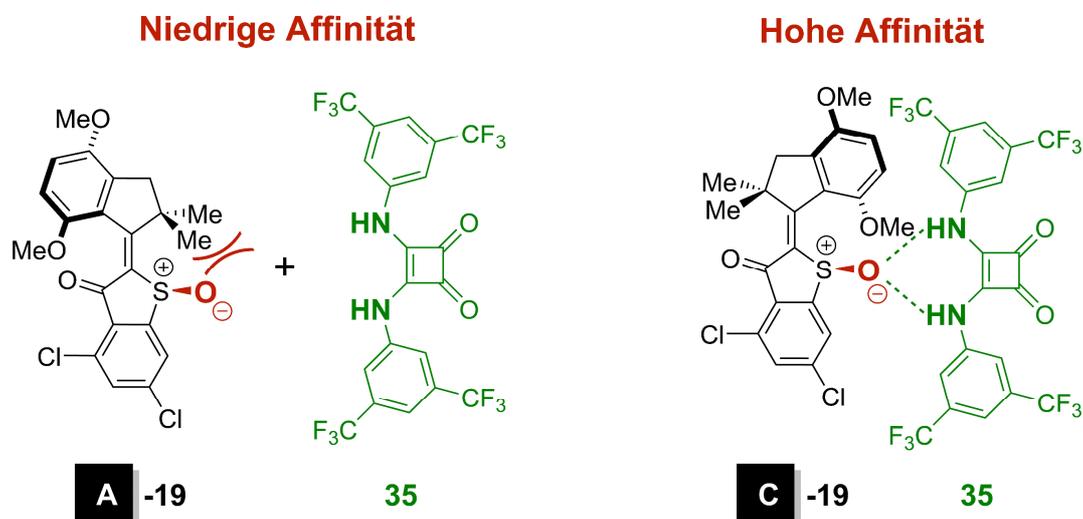
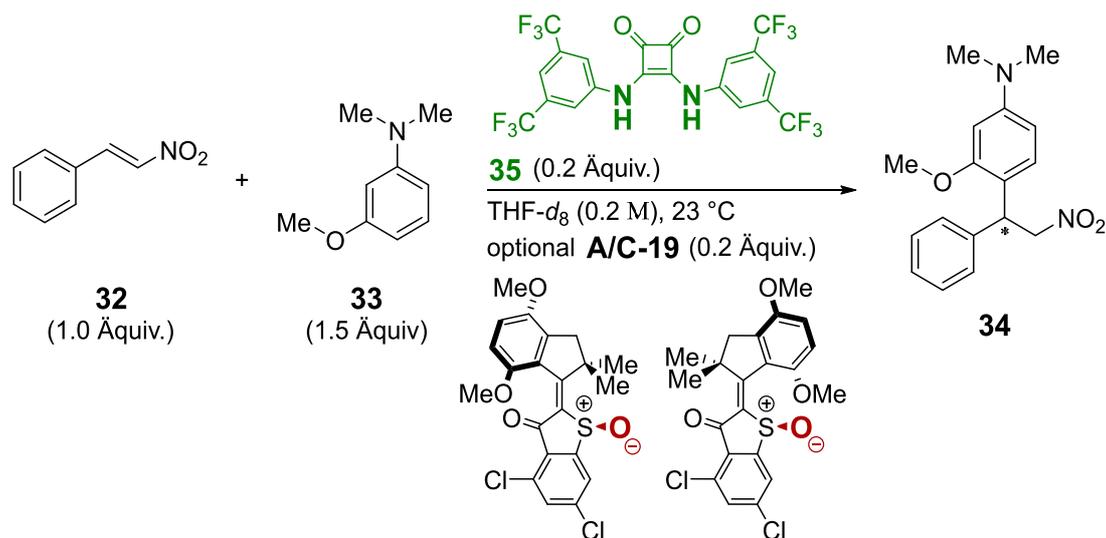


Abbildung 113 Schematische Darstellung der Affinität zwischen Squaramid-Katalysator **35** und den stabilen Motorisomeren **A** und **C** von **19**.

Zu beiden Motorisomeren scheint ein dynamisches Bindungsverhältnis zu existieren, wobei die Wechselwirkungen mit **C-19** deutlich stärker ausgeprägt sind als mit **A-19**. Eine quantitative Analyse des Bindungsverhältnisses zwischen **35** und den Motorisomeren von **19** war nicht möglich. Trotz verbesserter Löslichkeit von **35** in THF- d_8 , war die Solvation nicht ausreichend hoch für die benötigten Titrationsexperimente.

Stattdessen wurde sofort der Effekt der Motorisomere von **19** auf die Modellreaktion katalysiert durch **35** untersucht. Schema 27 zeigt die entsprechende *Michael Addition* und alle zugehörigen Reaktionsbedingungen.



Schema 27 Michael Addition von 3-Methoxy-*N,N*-dimethylanilin **33** an β -Nitrostyrol **32** bei 23 °C. Die Reaktion wird mittels Squaramid-Katalysator **35** initiiert und optional durch Zugabe von **A-19** bzw. **C-19** manipuliert. Die angegebene Konzentration von 0.2 M bezieht sich auf die Menge an **32** in THF- d_8 .

Bis auf den Katalysator und damit einhergehend das Lösemittel blieben alle Reaktionskomponenten und deren Konzentrationen identisch zu den Katalyseexperimenten mit Thioharnstoff-Katalysator **31** (siehe Schema 26). Als Reaktionstemperatur wurde hier ausschließlich 23 °C untersucht. Auch in THF- d_8 findet unter diesen Reaktionsbedingungen ohne Katalysator keine Umsetzung statt. Weitere Details zur Probenvorbereitung, Messablauf und Auswertung der Katalyseexperimente können Kapitel 7.2.12 entnommen werden.

Im Folgenden wurde die Produktbildung von **34** im beschriebenen Organokatalysesystem (siehe Schema 27) mit und ohne Zugabe der Motorisomere analysiert. Abbildung 114 zeigt ausgewählte Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aus den Katalyseexperimenten sowie die zugehörigen Auswertungen.

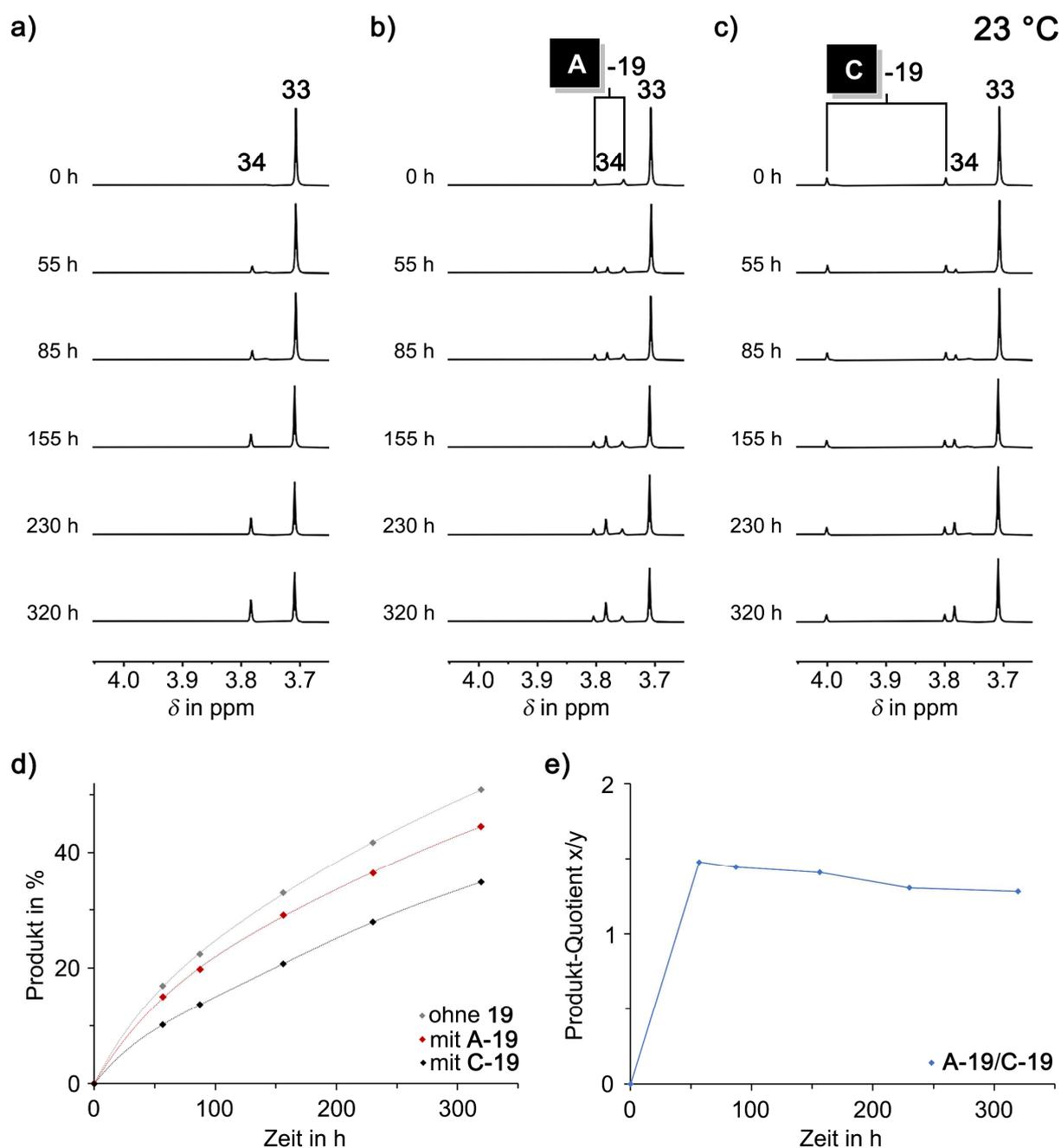


Abbildung 114 Reaktionsverlauf der *Michael Addition* (siehe Schema 27) aktiviert durch Squaramid-Katalysator **35** bei 23 °C ohne Zusatz von HTI-Motor **19** und im Beisein von reinem **A-19** bzw. **C-19**. Abgebildet sind ausgewählte Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (0.2 M bzgl. **32**, THF-*d*₆, 400 MHz, 23 °C) aufgenommen während der Organokatalysereaktion **a)** ohne **19**, **b)** mit **A-19** und **c)** mit **C-19**. **d)** Auswertung der Katalyseexperimente ohne Motorzusatz (grau), mit **A-19** (rot) und mit **C-19** (schwarz) als Produktbildung im Verlauf der Zeit. **e)** Unterschied der katalytischen Aktivität von **35** im Beisein der Motorisomere von **19** verdeutlicht als Quotient der Produktbildung im Verlauf der Zeit (Produkt in % mit **A-19**/Produkt in % mit **C-19**). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden alle 30 min aufgenommen. Um den Reaktionsverlauf darzustellen, sind jedoch lediglich ausgewählte Messzeitpunkte abgebildet. Bei den gezeigten NMR-Signalen handelt es sich jeweils um OMe-Signale. Sie wurden den entsprechenden Reaktionsteilnehmern mithilfe der Molekülnummerierung zugeordnet.

Auch in diesem Organokatalysesystem, aktiviert durch Squaramid-Katalysator **35**, konnte die Reaktionsgeschwindigkeit erfolgreich mithilfe der Motorisomere von **19** moduliert werden. Der Unterschied der Kinetiken im Beisein von **A-19** und **C-19** beläuft sich in THF- d_8 bei 23 °C auf einen Faktor von 1.5 bezogen auf den Produktquotienten (siehe Abbildung 114 e)) der Reaktionen. Im Vergleich zum Produktquotienten von etwa 2, der im Organokatalysesystem mit Thioharnstoff-Katalysator **31** in Toluol- d_8 bei 30 °C erzielt wurde (siehe Abbildung 104 b)), ist die Modulation der Reaktionsgeschwindigkeit damit geringer. Des Weiteren wird im System **35**/THF- d_8 die katalytische Aktivität des Organokatalysators durch die Motorisomere weniger stark herabgesenkt als bei den Katalyseexperimenten **31**/Toluol- d_8 (vergleiche Abbildung 104 a) und Abbildung 114 c)). Diese Beobachtungen lassen im Organokatalysesystem **35**/THF- d_8 auf weniger stark ausgeprägte Affinitätsunterschiede sowie insgesamt kleinere Bindungskonstanten zwischen den Motorisomeren von **19** und Squaramid-Katalysator **35** schließen. Da in den beiden untersuchten Systemen aber neben dem Katalysator auch das Lösemittel variiert wurde, können die Effekte der einzelnen Komponenten nicht differenziert werden. Klar ist, dass beide Faktoren signifikanten Einfluss auf die Bindungsverhältnisse und damit die gesamte Organokatalysereaktion haben.

Nachdem **35** mit einem pK_a -Wert (in DMSO) von 8.37 etwas acider als **31** mit 8.50 ist, wird mit dem Squaramid-Katalysator eigentlich eine stärkere Aktivierung der *Michael Addition* und eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erwartet.^[235,251] Eine Organokatalyse im stärker wechselwirkenden Lösemittel THF- d_8 statt Toluol- d_8 sollte jedoch mit reduzierter Geschwindigkeit ablaufen, da das Lösemittel kompetitiv an den Katalysator binden kann und so die Produktbildung hemmt. Sind beide Annahmen korrekt, scheint hier folglich der Lösemittelleffekt zu dominieren, denn die Reaktionskinetiken im System **35**/THF- d_8 sind weitaus langsamer als bei **31**/Toluol- d_8 . So liegen beispielsweise ohne Motorzugabe nach 20 h im System **35**/THF- d_8 < 10 % (23 °C) Produkt **34** vor, wohingegen bei **31**/Toluol- d_8 bereits > 70 % (30 °C) bzw. > 40 % (4 °C) **34** vorhanden sind (vergleiche graue Graphen Abbildung 104 a) und d) sowie Abbildung 114 c)).

Zusammenfassend beweisen diese Untersuchungen die Modularität der Organokatalysekontrolle. Mit einem Motorderivat konnten erfolgreich zwei verschiedene Organokatalysatoren in unterschiedlichen Lösemitteln kontrolliert und damit eine daran gekoppelte Modellreaktion in ihrer Geschwindigkeit reguliert werden. Die Experimente verdeutlichen jedoch auch, wie sensibel das System auf Änderungen der Reaktionsbedingungen reagiert. Für eine hohe Kontrolle über die Organokatalyse sind geschickt gewählte Rahmenbedingungen wie Temperatur, Konzentrationen, Lösemittel etc. essenziell. Dies bedeutet zwar eine intensive Suche nach den optimalen Einstellungen, erlaubt jedoch durch die zahlreichen Variationsmöglichkeiten eine große Bandbreite und feine Justierung der Reaktionskinetik. Um eine bewusste und schnelle Wahl der passenden Reaktionsbedingungen zu ermöglichen, müssen jedoch die Effekte der einzelnen Komponenten noch besser verstanden und dazu eingehend untersucht werden.

5.2.3.2 Alternative Motoren

Natürlich stellt sich darüber hinaus noch die Frage, inwiefern auch andere HTI-basierte Motoren zur Katalysekontrolle nach diesem Prinzip geeignet sind und ob durch eine andere Verbindung sogar die Modulationsspanne noch verbessert werden kann. Zielführend wäre ein Motor, dessen Isomere noch größere Affinitätsunterschiede zu H-Brücken-donierenden Katalysatoren zeigen. Im Idealfall sollte ein Isomer möglichst gar nicht binden, um den gesamten Katalysator aktiv in Lösung vorliegend zu haben, während das andere Isomer eine besonders große Bindungsstärke zeigen sollte, sodass der Katalysator effektiv gebunden wird und die daran gekoppelte Reaktion in Anwesenheit dieses Isomers faktisch zum Stillstand kommt.

Im Zuge dieser Arbeit wurden aus zeitlichen Gründen nur einige wenige HTI-Motoren auf ihre Fähigkeit, eine Organokatalysereaktion zu kontrollieren, untersucht. Neben dem chlorierten HTI-Motor **19** wurde ein weiteres chloriertes Regioisomer getestet. Zudem wurden von *Marleen Bérouti*^[IX] Katalysestudien zu chlorierten Motoren mit längererkettigen Alkylresten an 2-Position des Indanon-Teils durchgeführt. Abbildung 115 zeigt die Molekülstrukturen aller untersuchten Motorderivate.

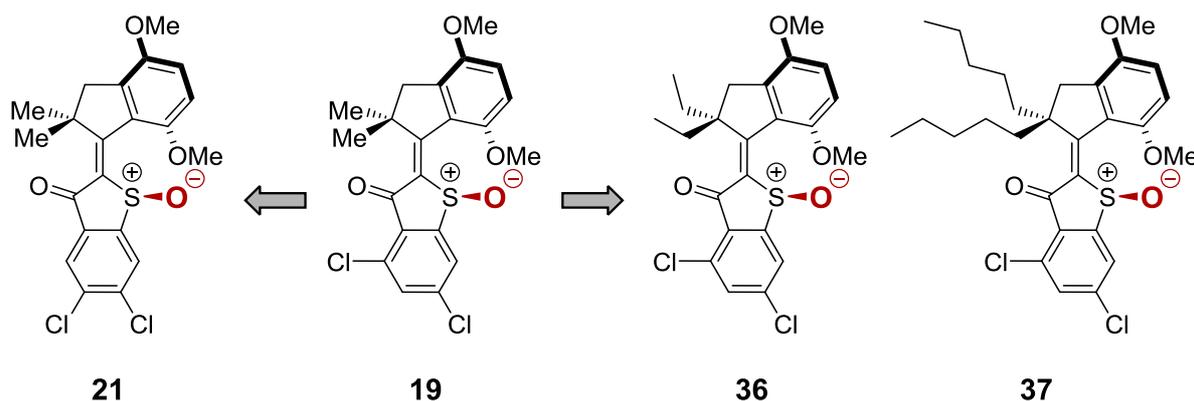


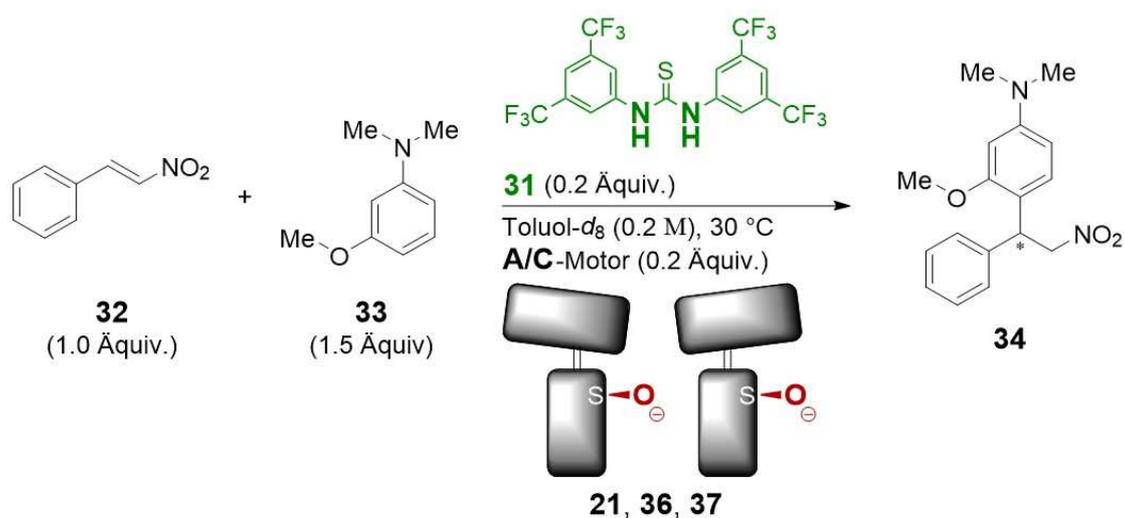
Abbildung 115 Alternative HTI-basierte Motoren **21**, **36** und **37**, die neben **19** auch auf Katalysekontrolle untersucht wurden. Repräsentativ sind jeweils die (*S*)-konfigurierten **C** Isomere der Motoren abgebildet.

Synthese, photophysikalische Eigenschaften sowie Motorfunktion des Chlor-Regioisomers **21** wurden bereits ausführlich in Kapitel 4 beschrieben. Bindungsstudien zu den Motorisomeren von **21** mit Thioharnstoff-Katalysator **31** wurden nicht durchgeführt.

Die Herstellung der chlorierten Motoren mit Ethyl- und Pentylgruppen **36** und **37** erfolgte analog zu **19** bzw. **21** (vergleiche Kapitel 4.2).^[IX] Der Indanon Grundkörper (**22**) wurde entsprechend dialkyliert (**38** bzw. **39**), mit dem chlorierten Benzothiophenon (**25**) kondensiert und das HTI (**40** bzw. **41**) im Anschluss zum jeweiligen Motor **36** bzw. **37** oxidiert. Erster und letzter Schritt der Synthese verlief in beiden Fällen mit guten Ausbeuten von > 80 %. Lediglich die Kondensationsreaktionen gestalteten sich trotz BCl_3 als *Lewis*-Säure schwierig. Aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs der Indanonderivate konnten nur 8 % bzw. 16 % des HTIs mit Ethyl- bzw. Pentylgruppen (**40** bzw. **41**) erhalten werden.

Detaillierte Synthesevorschriften und Literaturverweise können Kapitel 7.3 entnommen werden. Ausführliche Charakterisierungen zu **36** und **37** sind zudem im Forschungsbericht von *Marleen Bérouti* zu finden.^[252] Im Zuge ihres Praktikums verbesserte sie die Ausbeuten und erhob einen Großteil der analytischen Daten. Sie charakterisierte die photophysikalischen Eigenschaften und bestimmte die freien Aktivierungsenthalpien für thermisch induzierten Doppelbindungsisomerisierungen. Darüber hinaus wurden in der Arbeit Bindungsstudien zu den Motorisomeren von **36** und **37** mit Thioharnstoff-Katalysator **31** durchgeführt und die Effekte der Motorderivate auf eine Organokatalysereaktion analysiert. Nachdem analoge Affinitätstrends und Bindungsgeometrien wie bei **31** und den Motorisomeren von **19** (siehe Kapitel 5.2.1) beobachtet wurden, werden im Folgenden ausschließlich die Ergebnisse der Katalyseexperimente kurz zusammengefasst.

Für die Untersuchungen des Einflusses der Motorderivate **21**, **36** und **37** auf eine Organokatalysereaktion wurde erneut die bekannte Modellreaktion aktiviert durch Thioharnstoff-Katalysator **31** gewählt (siehe Kapitel 5.2.2.3). Schema 28 zeigt die verwendete *Michael Addition* mit den zugehörigen unveränderten Reaktionsbedingungen unter Kontrolle eines verallgemeinert dargestellten HTI-Motors.



Schema 28 Michael Addition von 3-Methoxy-*N,N*-dimethylanilin **33** an β -Nitrostyrol **32** bei 30 °C. Die Reaktion wird mittels *Schreiner's* Katalysator **31** initiiert und durch Zugabe der **A** bzw. **C** Isomere von **21**, **36** oder **37** (verallgemeinert dargestellt) manipuliert. Die angegebene Konzentration von 0.2 M bezieht sich auf die Menge an **32** in Toluol- d_8 .

In Abbildung 116 sind die ermittelten Reaktionsverläufe im Beisein der **A** und **C** Isomere von **21** sowie von **36** und **37** im Vergleich zu den Kinetiken der Produktbildung unter Kontrolle der Motorisomere von **19** dargestellt.

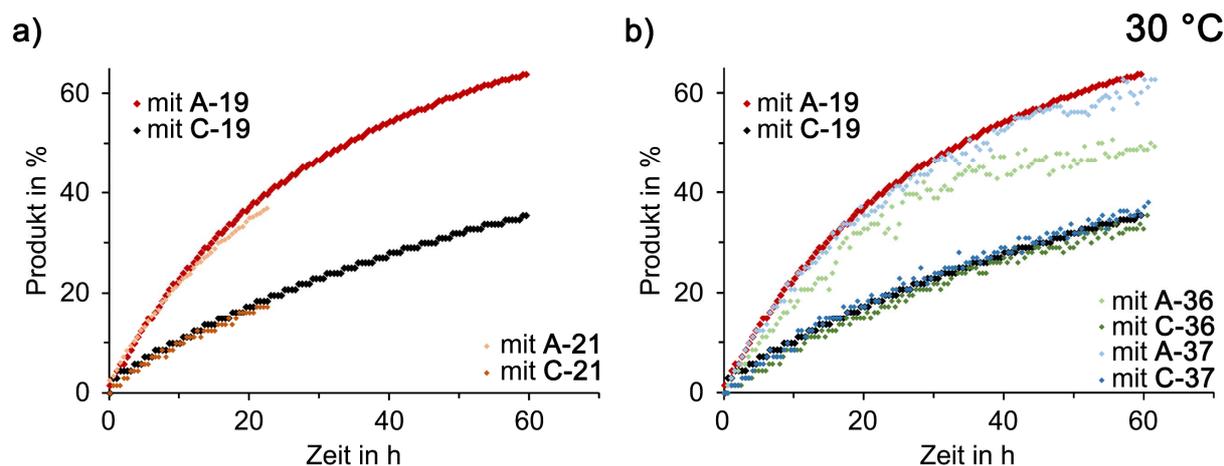


Abbildung 116

Vergleich der Katalyseexperimente verschiedener Motorderivate mit denen von Motor **19** (siehe Kapitel 5.2.2.3). Analysiert wurde jeweils der Reaktionsverlauf der *Michael Addition* (siehe Schema 28) aktiviert durch Thioharnstoff-Katalysator **31** im Beisein der **A** und **C** Isomere bei 30 °C. Gezeigt ist die Produktbildung **34** im Verlauf der Zeit. **a)** Reaktionskinetiken unter Einfluss der Chlor-Regioisomere **19** (**A** rot; **C** schwarz) und **21** (**A** hellorange; **C** dunkelorange). **b)** Reaktionskinetiken unter Einfluss der unterschiedlich alkylierten HTI-Motoren **19** (**A** rot; **C** schwarz), **36** (**A** hellgrün; **C** dunkelgrün) und **37** (**A** hellblau; **C** dunkelblau).^[IX]

Die Reaktionsverläufe mit den Motorisomeren von **21** sind nur bis 25 h nach Start der Reaktion dargestellt (siehe orange Graphen Abbildung 116 a)). Zwar wurden auch hier die Katalyseexperimente 60 h nachverfolgt, allerdings verhinderten Inhomogenitäten des Magnetfeldes fehlerfreie Bestimmungen der Produktmengen zu späteren Zeitpunkten. In dem beobachteten Messfenster sind jedoch keine signifikanten Unterschiede zu den Kinetiken von **A-19** bzw. **C-19** sichtbar. Das Substitutionsmuster der beiden Chlorreste am Thioindigo-Teil scheint somit weder im *E*- noch im *Z*-konfigurierten Isomer entscheidenden Einfluss auf die Bindung zum Katalysator und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der *Michael Addition* auszuüben.

Im Diagramm mit den unterschiedlich alkylierten HTI-Motoren in 2-Position des Indanon-Teils sind auf den ersten Blick größere Abweichungen erkennbar (siehe Abbildung 116 b)). Die insgesamt etwas stärkere Streuung der Punkte bei den Graphen von **36** und **37** kann durch eine abweichende Integrationsmethode, die von *Marleen Bérouti* zur Auswertung verwendet wurde, erklärt werden. Die Reaktionskinetiken mit den **C** Isomeren von **19**, **36** und **37** verlaufen nahezu identisch (siehe schwarzer, dunkelgrüner und dunkelblauer Graph Abbildung 116 b)). Wie antizipiert hatte eine Vergrößerung der Alkylreste bei diesen *Z*-konfigurierten Isomeren keinen Einfluss auf die Bindung zum Katalysator **31**. Die modifizierte Position befindet sich nicht in unmittelbarer Nähe zum Sulfoxid des Motors und kann die Wechselwirkungen mit **31** daher nicht beeinflussen. Anders scheint es sich mit den zugehörigen **A** Isomeren der Motoren zu verhalten. Während die Produktbildung mit **A-19** und dem Pentylreste tragenden **A-37** ähnlich zu sein scheint, ist mit dem ethylierten **A-36** eine merklich langsamere

Umsetzung beobachtbar (siehe Abbildung 116 **b**) roter und hellblauer Graph im Vergleich zu hellgrünem Graphen). Zwar war ein Effekt bei den *E*-konfigurierten **A** Isomeren erwartet worden, jedoch wurde eigentlich eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit größer werdenden Alkylresten erhofft. Nachdem sich die 2-Position des Indanon-Teils bei dieser Konfiguration nahe dem Sulfoxid befindet, war mit wachsendem sterischen Anspruch eine Abschirmung der Bindungsstelle und dadurch bedingt effektiv mehr freier Katalysator in Lösung erwartet worden. Die beobachteten Reaktionsverläufe lassen sich allerdings erklären, wenn die thermisch bedingte Doppelbindungsisomerisierung der Motoren berücksichtigt wird. Bei allen Motorderivaten stellt das **C** Isomer jeweils die thermodynamisch stabilste Form dar. Allerdings setzen größere Reste in 2-Position des Indanon-Teils die freie Aktivierungsenthalpie für die **A/C**-Isomerisierung herab. So besitzt der methylierte HTI-Motor **19** eine thermische Barriere von $\Delta G^\ddagger = 32.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bestimmt bei 100 °C in Toluol-*d*₈, siehe Kapitel 4.3.1.2 Tabelle 5) für die Isomerisierung der Doppelbindung, während sie bei dem ethylierten bzw. pentylierten Derivat nur $\Delta G^\ddagger = 26.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G^\ddagger = 25.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (jeweils bestimmt bei 60 °C in Toluol-*d*₈) beträgt.^[252] Im gesamten Organokatalysesystem kann die freie Aktivierungsenthalpie für die **A/C**-Isomerisierung durch die zahlreichen Wechselwirkungen nochmals beeinflusst werden. Fakt ist, während bei **A-19** auch nach dem Katalyseexperiment noch > 95 % des eingesetzten *E*-konfigurierten Isomers vorhanden sind, isomerisieren signifikante Anteile von **A-36** und **A-37** unter den gleichen Bedingungen. So ist nach 60 h laufender Organokatalysereaktion beim Pentylreste tragenden Motor **37** eine Isomerenzusammensetzung von 78:22 **A:C** und beim ethylierten Motor **36** sogar 68:32 **A:C** vorliegend. Der ähnliche Reaktionsverlauf bei Zusatz von **A-37** und **A-19** ist nun erklärbar. Tatsächlich scheint der größere sterische Anspruch der Alkylkette wie antizipiert erfolgreich die Wechselwirkungen zwischen Sulfoxid und Katalysator **31** zu stören. Mehr freier Katalysator in Lösung führt zu einer schneller ablaufenden Kinetik mit reinem **A-37**, welche jedoch durch den stetig anwachsenden Anteil an stärker bindendem **C-37** fortlaufend gebremst wird und diesen augenscheinlich unveränderten Reaktionsverlauf ergibt. Die deutlich langsamere Produktbildung bei Einsatz von **A-36** rührt daher, dass der Effekt der Ethylgruppen die noch schneller ablaufende thermische Isomerisierung nicht ausgleichen kann.

Zusammenfassend zeigen die Experimente, dass prinzipiell auch andere HTI-basierte Motoren für die Kontrolle von Organokatalysereaktionen geeignet sind. Allerdings muss insbesondere auf die thermische Stabilität beider isomerer Formen in Kombination mit dem gesamten Organokatalysesystem geachtet werden. Der Ansatz, die Wechselwirkungen des Katalysators mit dem schlechter bindenden **A** Isomer durch geschicktes Platzieren von Substituenten noch weiter zu unterbinden, scheint vielversprechend, um noch stärker modulierende Motorderivate zu erhalten. Allerdings müssen andere Möglichkeiten zur Abschirmung des Sulfoxids gefunden werden als die Substitution in 2-Position des Indanon-Teils, nachdem die thermische Stabilität der Doppelbindung dadurch negativ beeinflusst wird. Insgesamt sollten noch weitere unterschiedliche HTI-Motorderivate untersucht werden, um mögliche Substitutionseffekte erkennen und verstehen zu können. Besonders attraktiv wäre darüber hinaus auch

die Entwicklung von Motorderivaten, die im längerwelligen Spektralbereich absorbieren, um die Photoschaltbarkeit ohne Einschränkungen in Kombination mit dem Organokatalysesystem nutzen zu können (siehe Kapitel 5.2.1.3 und 5.2.2.4).

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Projektes war es zu untersuchen, ob Harnstoffanaloge und ihre Strukturverwandten mit HTI-basierten Motoren wechselwirken und darüber letztlich lichtgesteuert und supramolekular Einfluss auf eine Organokatalysereaktion genommen werden kann, denn alle bisher bekannten Systeme zur lichtgesteuerten Kontrolle von Harnstoff-basierten Organokatalysatoren basieren auf kovalenter Verknüpfung einer photoschaltbaren Einheit mit dem Katalysator, wodurch deren Einsatzmöglichkeit auf diese eine Verbindung begrenzt ist.^[204,205,234–245] Über supramolekulare Wechselwirkungen könnten mit nur einem photoschaltbaren System verschiedene Organokatalysatoren sowie Reaktionen kontrolliert werden.

Im Fokus der Untersuchungen standen der bereits eingehend charakterisierte chlorierte HTI-Motor **19** (siehe Kapitel 4) und der gut bekannte Thioharnstoff-Katalysator **31** der Gruppe Schreiner.

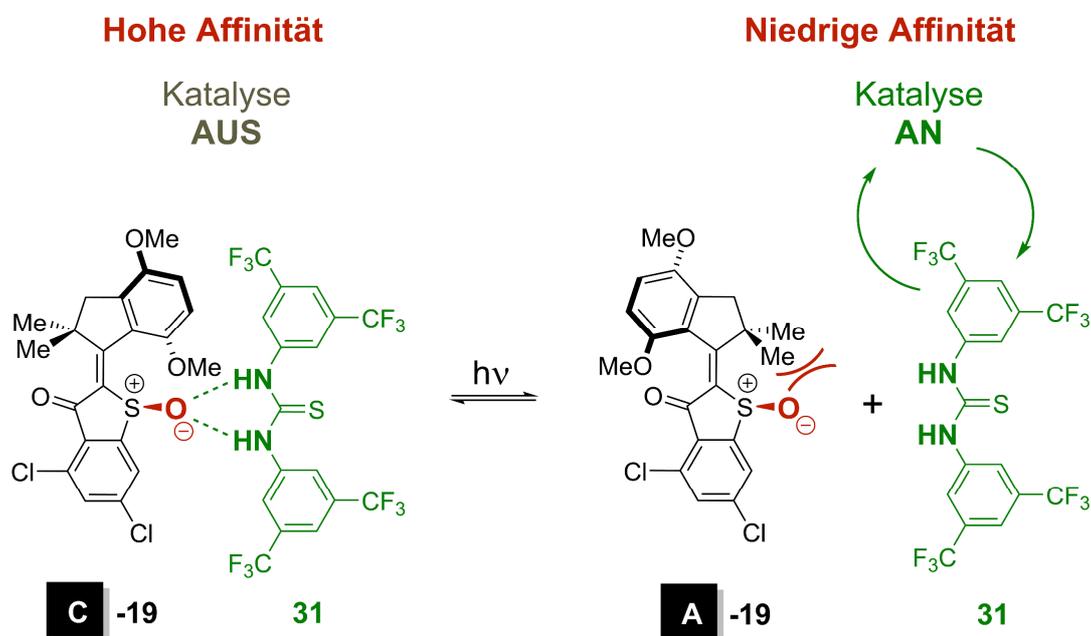


Abbildung 117 Konzept der supramolekularen Organokatalysekontrolle am Beispiel von **31** und den stabilen Motorisomeren von **19**.

Im Zuge der Bindungsstudien gelang eine eingehende Charakterisierung der dynamischen Wechselwirkungen zwischen **31** und den stabilen Motorisomeren **A** und **C** von **19**. Es handelt sich dabei um unterschiedlich stark ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen. Das Sulfoxid des Motors konnte bei beiden Isomeren eindeutig als Bindungsstelle identifiziert werden. Mithilfe von Titrationsexperimenten wurden die Bindungsstärken quantifiziert und die Bindungsstöchiometrien beider Komplexe ermittelt. Für Katalysator **31** wurde bei 30 °C eine etwa 12-fach höhere Affinität zu **C-19** ($K_a = 2321 \text{ M}^{-1}$) als zu **A-19** ($K_a = 196 \text{ M}^{-1}$) festgestellt, wobei in beiden Molekülkomplexen eine 1:1 Stöchiometrie der Bindungspartner vorliegt. Darüber hinaus konnte **19** erfolgreich in Lösung mit **31** photoisomerisiert werden. Durch Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen wurden PSS mit verschiedenen Isomerenzusammensetzungen generiert und auf diesem Weg die Menge an freiem

Katalysator in Lösung variiert. Dabei wurde Licht der Wellenlängen > 420 nm verwendet, um eine *PD* des Katalysators zu vermeiden.

Anhand einer *Michael Addition* wurden im Anschluss die Einflüsse der reinen Motorisomere auf die Reaktionskinetik untersucht. Dabei wurden verschiedenen Temperaturen (30 °C und 4 °C) betrachtet. Am schnellsten verlief die Umsetzung ohne Zusatz von **19**. Wurde Motor hinzugegeben, war mit **A-19** eine deutlich raschere Produktbildung als mit **C-19** beobachtbar. Somit konnte erfolgreich eine Translation der unterschiedlichen Bindungsstärken in eine Modulation der Organokatalyse nachgewiesen werden. Dabei wurde eine Korrelation der katalytischen Aktivität von **31** mit der Menge an freiem Katalysator in Lösung festgestellt. Allerdings entspricht ein 12-facher Unterschied in den Bindungskonstanten bei 30 °C praktisch nur einem Faktor von 3 bzgl. der effektiven freien Menge an Katalysator in Lösung und damit der Modulationsspanne der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen **A-19** und **C-19** bei dieser Temperatur. Für eine noch bessere Modulation muss also der Affinitätsunterschied noch weiter erhöht werden. Niedrigere Temperaturen führen zwar zu höheren Bindungskonstanten und damit einhergehend einer größeren Modulation zwischen **A-19** und **C-19**, verlängern aber auch die Reaktionszeiten, da die Produktbildung insgesamt langsamer verläuft.

Darüber hinaus konnte auch eine photochemische Steuerung der supramolekularen Organokatalysekontrolle nachgewiesen werden.

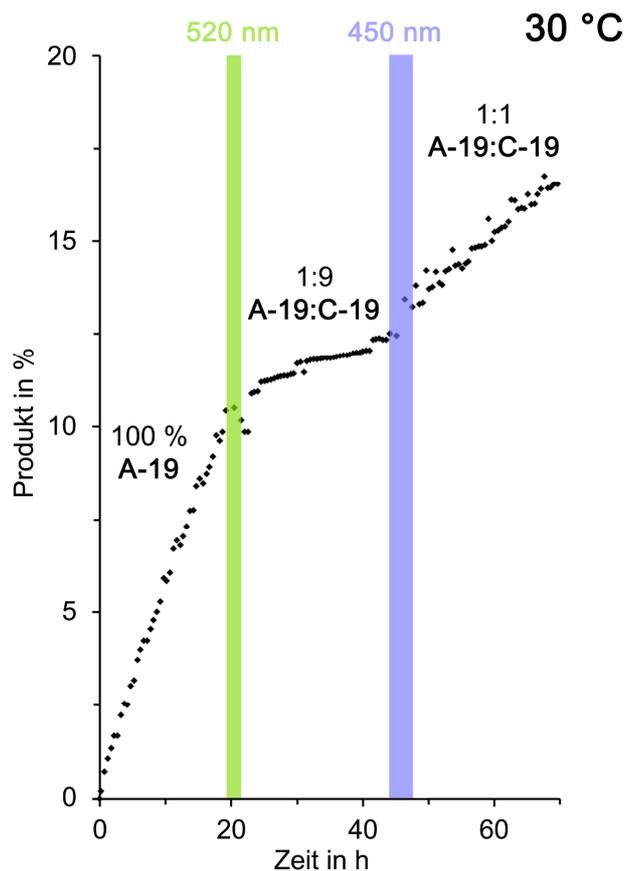


Abbildung 118 Auswertung des Katalyseexperimentes mit zweifacher Photoregulierung von Motor **19** (siehe Abbildung 107). Gezeigt ist die Produktbildung **34** einer *Michael Addition* (siehe Schema 26) bei 30 °C im Verlauf des Experimentes. Die Organokatalyse startet unter Anwesenheit von reinem **A-19**. Der grüne Balken kennzeichnet das Bestrahlungsintervall mit Licht der Wellenlänge 520 nm. Dadurch wird ein Isomerenverhältnis von 1:9 **A-19:C-19** generiert. Der blaue Balken kennzeichnet den Bestrahlungszeitraum mit Licht der Wellenlänge 450 nm. Es resultiert ein verändertes Isomerenverhältnis von 1:1 **A-19:C-19**. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Photoschritte signifikant verändert.

Während laufender Organokatalyse war eine mehrfache Änderung der Isomerenzusammensetzung des Motors mittels Bestrahlung möglich. Nachdem die katalytische Aktivität von **31** linear mit der Isomerenzusammensetzung skaliert, konnte somit die daran gekoppelte Organokatalysereaktion effektiv in ihrer Geschwindigkeit lichtgesteuert werden.

Katalyseexperimente mit Squaramid-Katalysator **35** lieferten prinzipiell ähnliche Resultate. Eine supramolekulare Organokatalysekontrolle mittels **19** konnte auch in Kombination mit diesem Harnstoffanalogon gezeigt werden. Allerdings mussten die Untersuchungen aus Löslichkeitsgründen in einem anderen Lösemittel (Toluol→THF) durchgeführt werden, was die Effizienz der Modulation vermutlich negativ beeinflusste und die Sensibilität des Systems bzgl. der Rahmenbedingungen wie Temperatur, Konzentrationen, Lösemittel etc. nochmals verdeutlichte.

Sämtliche Daten zur Katalysekontrolle mittels chloriertem HTI-Motor **19** wurden bereits publiziert und können unter der entsprechenden Referenz nachgelesen werden.^[161]

Neben **19** wurden auch drei weitere HTI-Motoren (**21**, **36** und **37**) auf ihre Fähigkeit, eine Organokatalysereaktion zu kontrollieren, getestet. Aus diesen Versuchen wurde deutlich, dass dabei insbesondere auf die thermische Stabilität beider isomerer Formen in Kombination mit dem gesamten Organokatalysesystem zu achten ist. Geschickte Wahl der Substituenten könnte durch Abschirmung der Bindungsstelle die Modulationsspanne noch erweitern. Bisher konnten bei den untersuchten Derivaten aber keine starken Modulationsdifferenzen erzielt werden.

Nichtsdestotrotz bewiesen all diese Versuche die flexiblen Kombinationsmöglichkeiten und großen Vorteile der supramolekularen Organokatalysekontrolle. Für ein tieferes Verständnis und eine Verbesserung der Performance sind zwar noch umfangreichere Untersuchungen nötig, jedoch bietet diese Modularität zahlreiche interessante Anwendungsmöglichkeiten. Bisher wird der HTI-Motor im Zuge der Katalysekontrolle nur in seiner Funktion als molekularer Schalter verwendet. Künftiges Ziel wird neben der tatsächlichen Nutzung der Motorfunktion auch die Verwendung der chiralen Informationen des Systems sein. So wäre beispielsweise eine Steuerung der Enantioselektivität einer Reaktion über chirale Induktion denkbar oder sogar der Einsatz in Kombination mit selbstreplizierenden Systemen ein interessanter Ansatzpunkt.

6 HTI-basierte molekulare Motoren für metallische Oberflächen

6.1 Einführung und Zielsetzung

In den vorangegangenen Kapiteln dieser Arbeit konnte bereits ein tiefer Einblick in die Eigenschaften HTI-basierter Motoren erhalten werden. All diese Ergebnisse stammen aus Untersuchungen der Systeme in Lösung. Für mechanistische Aufklärungen war eine Vielzahl von Molekülen, die sich unabhängig voneinander verhält, vorteilhaft. Bei der vorgestellten supramolekularen Organokatalysekontrolle (siehe Kapitel 5) ist das stetig sich verändernde Umfeld in Lösung sogar zwingend erforderlich. Sollen allerdings Bewegungen auf molekularer Ebene in die makroskopische Welt übertragen werden oder der Motor in komplexe molekulare Maschinerie integriert werden, ist inkohärentes Verhalten der Moleküle ein Problem.^[112,253] Ein erster intuitiver Schritt in Richtung Realisation solcher Anwendungen ist es daher Strukturen räumlich anzuordnen, beispielsweise durch Fixierung auf Oberflächen.^[254,255] In der Literatur sind bisher nur wenige Motorsysteme auf Oberflächen bekannt.^[114,115,118,119,253,256] HTI-basierte Motoren wurden in diesem Zusammenhang bislang noch nie betrachtet.

Im Zuge dieses Projektes sollten daher erstmals HTI-Motoren für Oberflächen synthetisiert und untersucht werden. Dazu sollten neuartige Ankereinheiten zur Befestigung auf metallischen Oberflächen mit zwei *t*-Butylthioethergruppen als Ankerpunkte getestet werden. Durch Anbringen zweier Ankereinheiten an verschiedenen Positionen des Thioindigo-Teils sollten zwei unterschiedliche Oberflächensysteme **42** und **43** hergestellt werden.

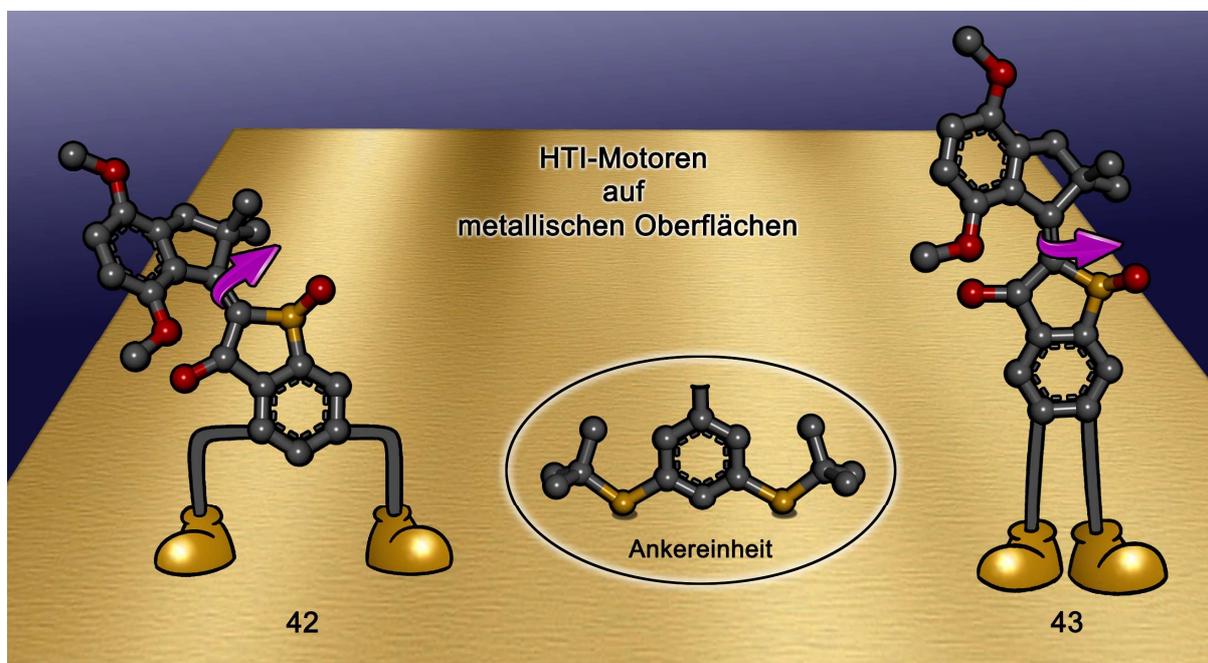


Abbildung 119 Konzeptionelle Darstellung der HTI-basierten Oberflächenmotoren **42** und **43**.

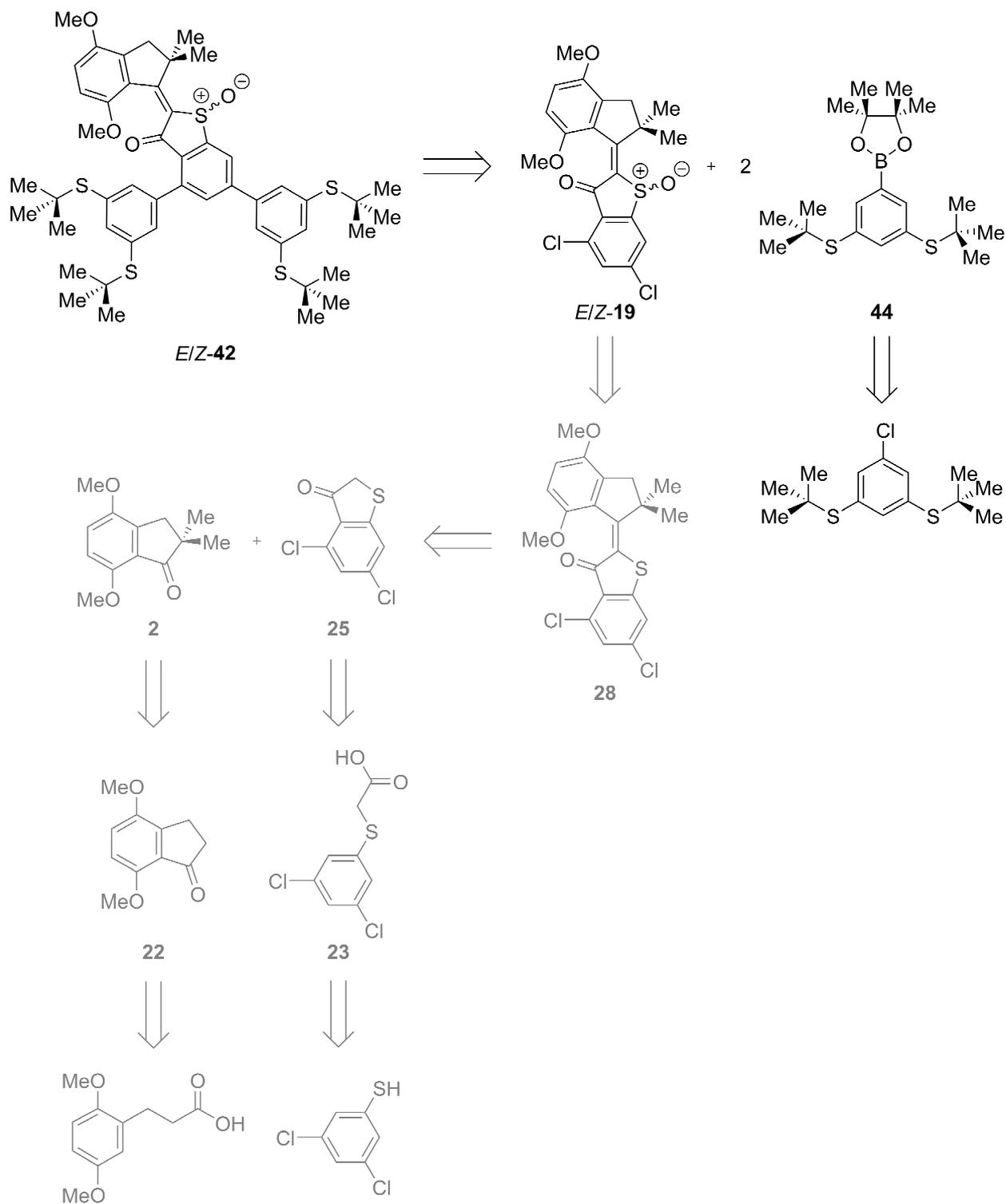
Charakterisierungen in Lösung, sollten einen möglichen Einfluss der Ankereinheiten auf die photophysikalischen Eigenschaften sowie die Motorfunktion klären. Im Anschluss daran sollten die

Motoren auf verschiedene metallische Oberflächen aufgebracht und mittels STM untersucht werden. Dabei war vorrangiges Ziel aufrechtstehende Strukturen zu erhalten und die Anordnung auf der Oberfläche grundlegend zu verstehen, um eine Basis für künftige Projekte zu bilden.

Sämtliche Daten des Oberflächenmotors **42** betreffend Synthese, quantenchemische Rechnungen und Untersuchungen in Lösung wurden bereits publiziert und können unter der zugehörigen Referenz nachgelesen werden.^[169]

6.2 Synthese

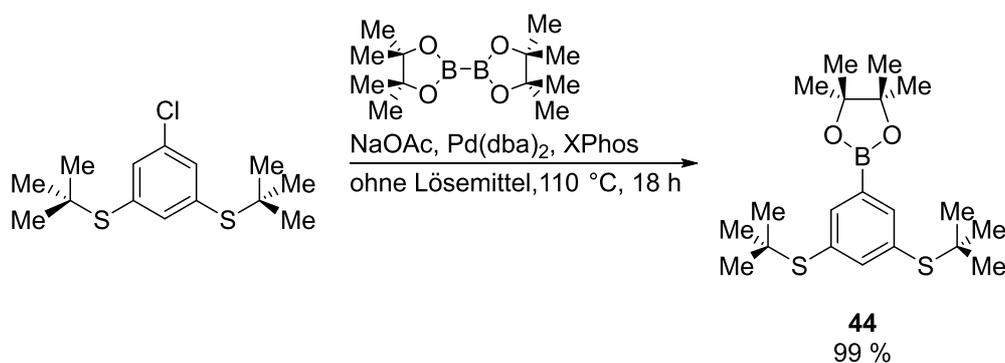
Die hier untersuchten molekularen HTI-Motoren für metallische Oberflächen setzen sich aus zwei Arten funktioneller Untereinheiten zusammen, dem Motor-Teil und den Ankereinheiten. Während der Motor-Teil auf Basis eines oxidierten HTIs für die unidirektionale Drehbewegung sorgen soll, ist es Aufgabe der beiden Ankereinheiten mit ihren insgesamt vier organischen Sulfiden eine Verankerung des Systems auf einer metallischen Oberfläche zu ermöglichen. Weitere Details zum Funktionsprinzip und Strukturdesign werden in Kapitel 6.3.1.1 erläutert. Für die Herstellung der Oberflächensysteme wurde eine konvergente Syntheseroute gewählt. In Schema 29 ist diese aus retropektivischer Sicht am Beispiel des Oberflächenmotors **42** dargestellt.



Schema 29 Retrosynthese des HTI-basierten molekularen Motors **42** für metallische Oberflächen. Die Synthese des Motor-Bausteins **19** (grau) wurde bereits ausführlich in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Ankervorstufe **44** lässt sich aus kommerziell erhältlichem 3,5-Bis(*tert*-butylthio)-1-chlorbenzol herstellen. Zur vereinfachten Darstellung sind für **28**, **19** und **42** repräsentativ jeweils nur die *E*-konfigurierten Isomere abgebildet.

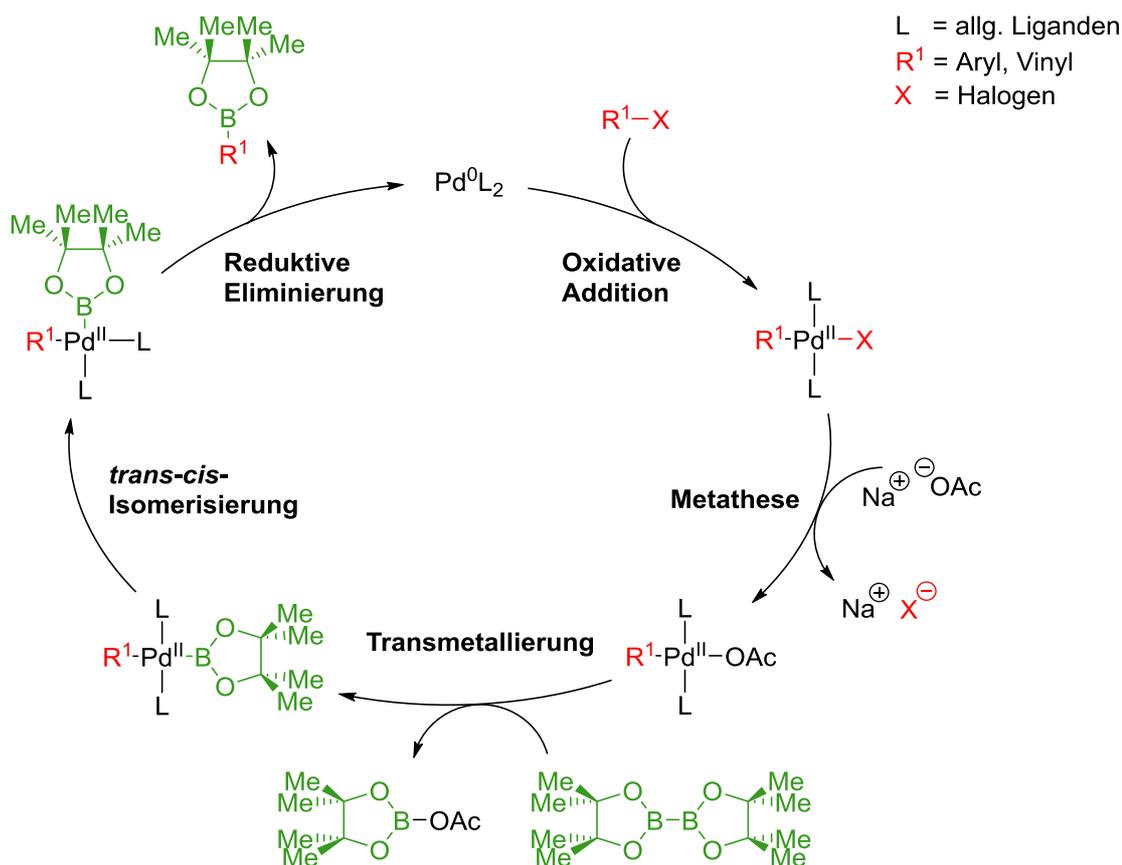
Der finale Schritt der mehrstufigen Synthese besteht aus der Verknüpfung der entsprechenden Motor-Einheit mit den beiden Ankereinheiten. Dies gelingt durch eine zweifache *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion. Dabei wird ein zweifach chlorierter HTI-Motor, hier **19**, mit zwei aktivierten Boronsäurepinakolestern **44** umgesetzt. Die reaktive Ankervorstufe wird über eine *Miyaura*-Borylierung aus kommerziell erhältlichem 3,5-Bis(*tert*-butylthio)-1-chlorbenzol erhalten. Die Synthese der zweifach chlorierten HTI-Motoren ist detailliert in Kapitel 4.2 beschrieben. Auf eine erneute Beschreibung wird daher an dieser Stelle verzichtet. Der konvergente Aufbau der Syntheseroute ermöglicht eine leichte Modifizierung der einzelnen Untereinheiten. Neben der Art und Position der Ankereinheiten könnten diverse Reste am Motorteil variiert werden. Eine Vielzahl unterschiedlichster Oberflächensysteme ist auf diesem Wege in nur wenigen Schritten zugänglich.

Im Folgenden wird nochmals im Detail auf die einzelnen Synthesestufen eingegangen. Begonnen wird mit der Herstellung des Boronsäurepinakolesters **44**, die reaktive Ankervorstufe. Die lösemittelfreie *Miyaura*-Borylierung erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von *Dzhevakov et al.*^[257]



Schema 30 Synthese des Boronsäurepinakolesters **44** als reaktive Ankervorstufe. Die Abkürzung dba steht für Dibenzylidenacetone.

Kommerziell erhältliches 3,5-Bis(*tert*-butylthio)-1-chlorbenzol wurde Palladium-katalysiert mit Bis(pinakolato)diboron umgesetzt. **44** wurde dabei in annähernd quantitativer Ausbeute von 99 % erhalten, wobei eine säulenchromatographische Aufreinigung nicht nötig war. Umkristallisation aus EtOAc lieferte farblose Kristalle. In Schema 31 ist der allgemeine Reaktionsmechanismus einer *Miyaura*-Borylierung im Detail dargestellt.^[258]

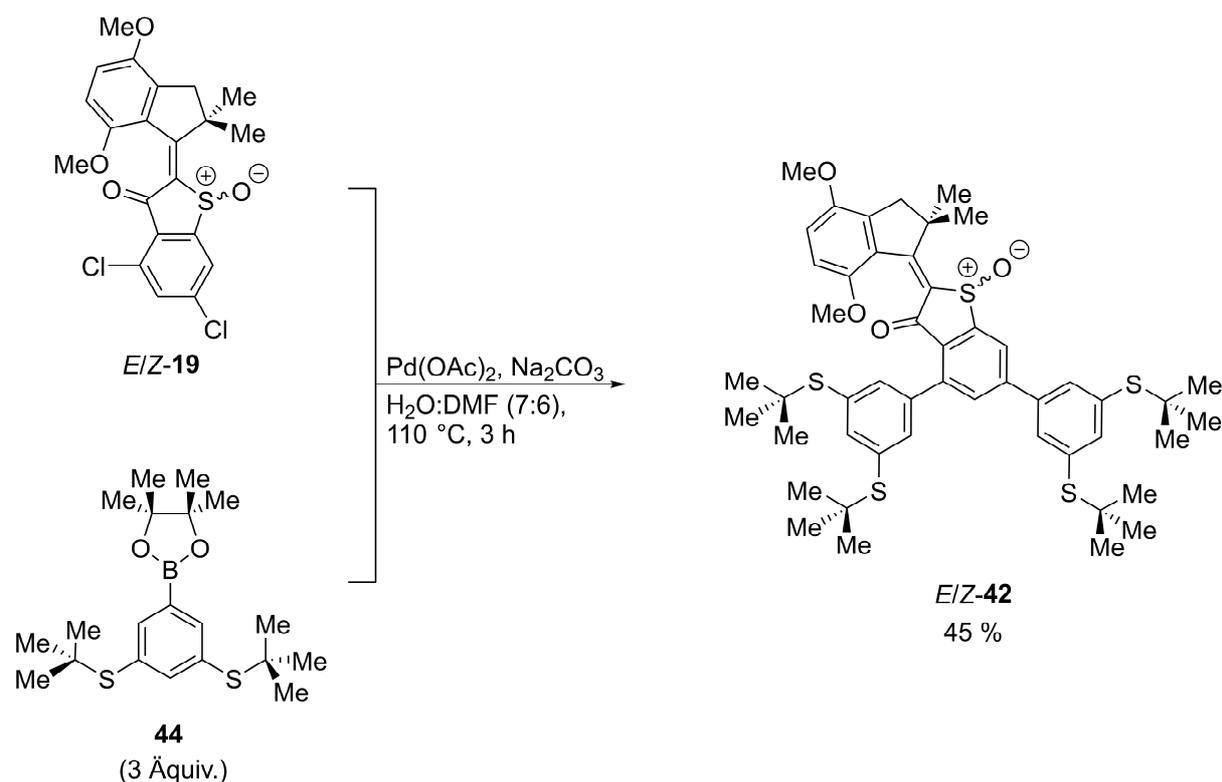


Schema 31 Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Miyaura-Borylierung.^[258] Als Base ist beispielhaft Natriumacetat abgebildet.

Mithilfe der Miyaura-Borylierung lassen sich Boronate durch Verknüpfung von Bis(pinakolato)diboron (B_2Pin_2) mit Vinyl- oder Arylhalogeniden herstellen. Als Katalysator für die Kreuzkupplung dient ein nullwertiger Palladiumkomplex. Darüber hinaus wird eine geeignete Base wie Natrium- oder Kaliumacetat bzw. -phenolat benötigt. In Schema 31 ist die Umsetzung mit NaOAc als Beispiel gezeigt. Die Reaktion startet mit der katalytischen Aktivierung des Vinyl- bzw. Arylhalogenids durch oxidative Addition an die Palladium(0)-Spezies. Die Reaktivität des nun zweiwertigen Palladiumkomplexes wird durch eine Anionenmetathese erhöht. Das Halogenid ($-\text{X}$) wird durch das Basenanion ($-\text{OAc}$) ausgetauscht und das Alkalihalogenid freigesetzt. Anschließend folgt die Transmetallierung. Dabei wird der Acetylrest am Palladiumkomplex durch BPin ersetzt und Acetyl-BPin als Nebenprodukt gebildet. Die aktivierende Wirkung des Basenanions beruht auf der Verknüpfung durch ein Sauerstoffatom und beschleunigt die Transmetallierung auf zwei Weisen. Zum einen ist die Reaktivität der $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-O}$ -Bindung, nach HSAB-Prinzip bestehend aus einer weichen Lewis-Säure und einer harten Lewis-Base, im Vergleich zur $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-X}$ -Bindung, mit zwei weichen Bindungspartnern, erhöht. Zum anderen begünstigt die Oxophilie des Bors die Bildung des Nebenproduktes und treibt damit die Substitution des Acetyls durch BPin an. Im nächsten Katalyseschritt erfolgt eine *trans-cis*-Isomerisierung des Palladiumkomplexes, wodurch die beiden Kreuzkupplungspartner in räumliche Nähe zueinander gebracht werden. Mithilfe einer reduktiven Eliminierung wird der gewünschte Vinyl- bzw. Arylboronsäurepinakolester freigesetzt

und der Palladium(0)-Katalysator rückgewonnen. Der Katalysezyklus kann erneut starten. Wie auch bei anderen Kreuzkupplungen ist aufgrund der Empfindlichkeit der Palladiumkomplexe darauf zu achten, dass die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird. Zudem ist für den Erfolg der Reaktion die Verwendung einer geeigneten Base, wie die oben gelisteten, entscheidend. Höhere Basenstärken führen sonst direkt im Anschluss an die Produktbildung zur sofortigen weiteren Umsetzung mit dem Edukt (Aryl- bzw. Vinylhalogenid) in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung, sodass nur Homokupplungsprodukt (R^1-R^1) erhalten wird.^[258,259] Der große Vorteil von Boronsäureestern im Vergleich zu ihren etwas reaktiveren Borsäurederivaten ist deren leichtere Handhabung. Sie sind an Luft stabil, sehr viel weniger Hydrolyse-anfällig und können daher sogar wässrig aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt werden. Ihr Einsatz als Edukte in *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktionen ist aber gleichermaßen möglich, wie auch der nächste Schritt der Syntheseroute beweist.^[260]

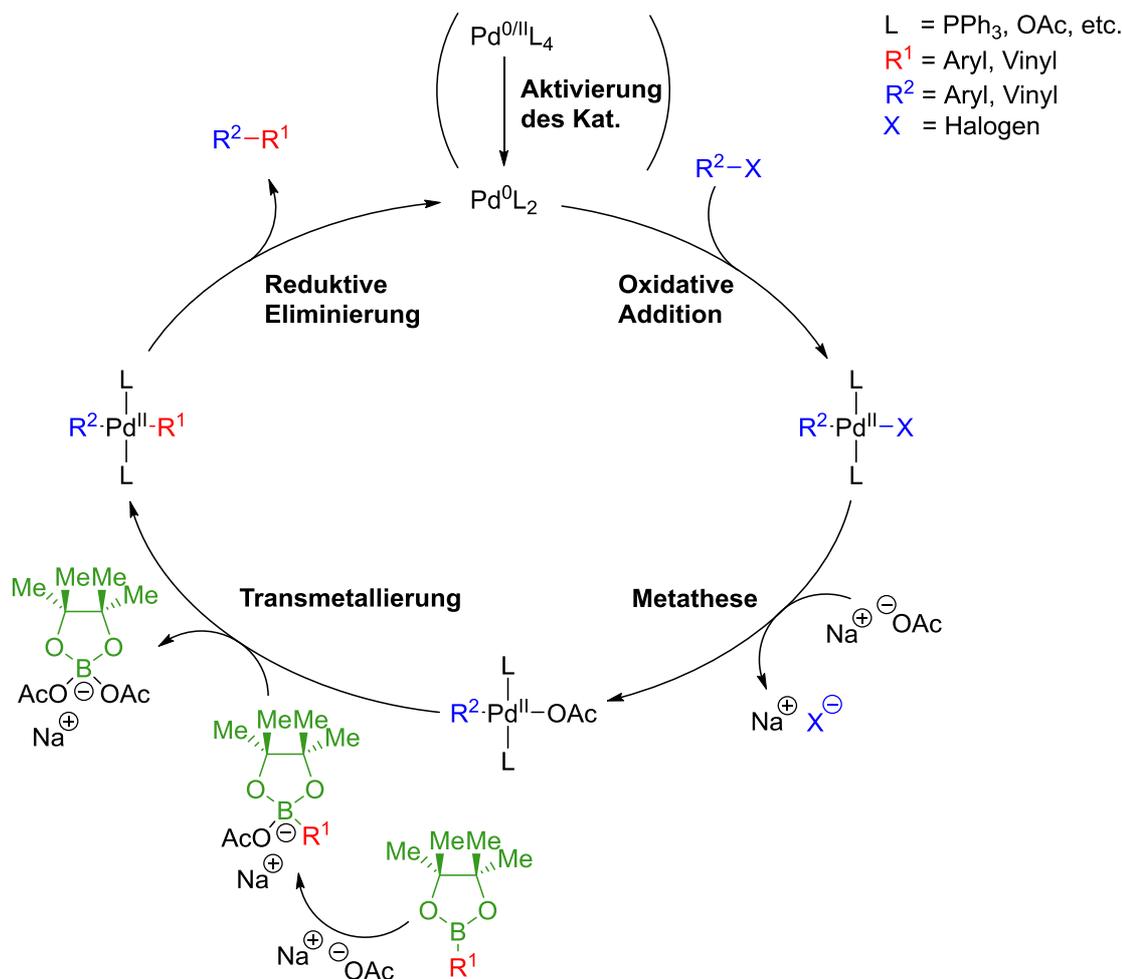
Die Verknüpfung der chlorierten HTI-Motor-Einheit **19** mit den beiden Ankereinheiten **44** erfolgte über eine zweifache *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion. Als Vorbild für die Herstellung des Oberflächenmotors **42** diente eine Vorschrift von *Liu et al.*^[261]



Schema 32 Synthese des HTI-basierten molekularen Motors **42** für metallische Oberflächen über eine zweifache *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion.

Der chlorierte HTI-Motor **19** wurde als *E*- und *Z*-Isomerengemisch mit einem Überschuss an Boronsäurepinakolester **44** umgesetzt. Die Palladium-katalysierte Reaktion wurde unter Schutzgasatmosphäre (N_2) durchgeführt und die Reaktionsmischung während des Erhitzens nicht gerührt. Motor **42** wurde als Gemisch beider isomerer Formen in akzeptabler Ausbeute von 45 %

erhalten. Für die Aufreinigung des Produkts und um *E*- und *Z*-Isomer voneinander separieren zu können, war eine Trennung mittels HPLC (CHIRALPAK IC, *n*Hept:EtOAc 9:1) unumgänglich. Lösemittelreste wurden mittels Lyophilisieren aus H₂O:MeCN (1:1) entfernt. Anzumerken ist, dass kein Entgasen der Reaktionslösung vor Zugabe des Katalysators stattgefunden hat. Dies könnte jedoch die Ausbeute künftig noch weiter verbessern. Schema 33 erklärt den allgemeinen Mechanismus einer *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion.^[20,262,263]

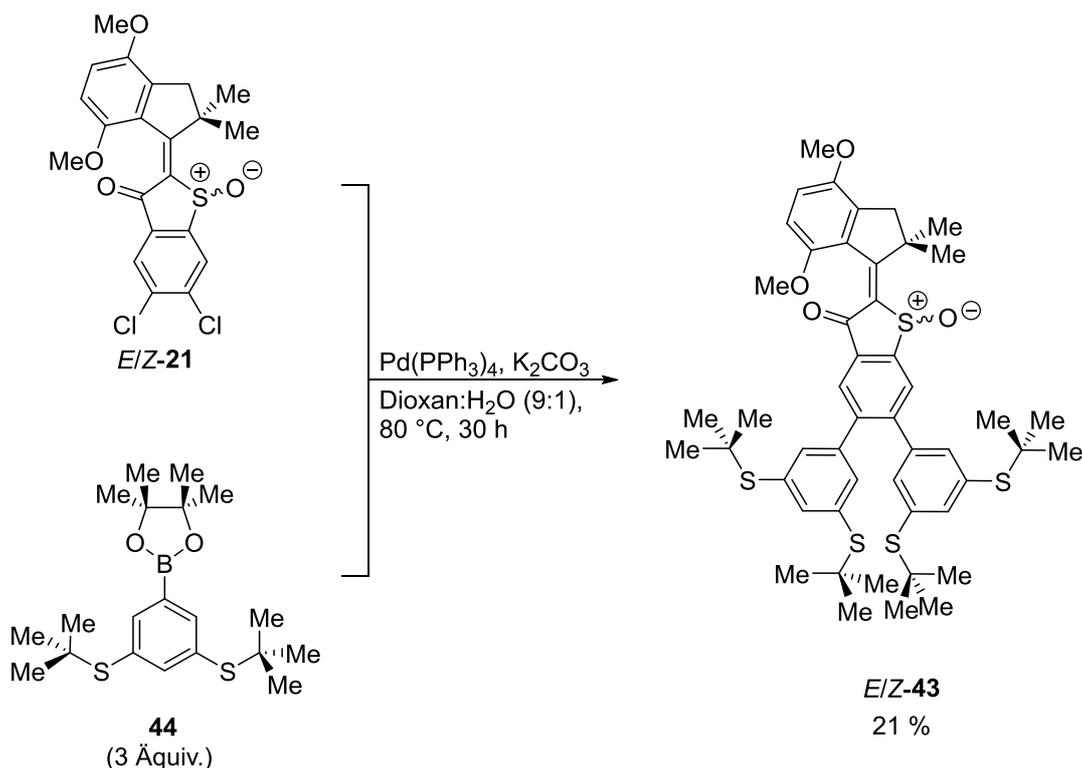


Schema 33 Allgemeiner Reaktionsmechanismus der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung. Als Base ist beispielhaft Natriumacetat und als Bor-Spezies Vinyl- bzw. Arylboronsäurepinakolester abgebildet.

Die *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion verläuft nach dem klassischen Mechanismus einer metallorganisch katalysierten Kreuzkupplung. Als Reaktionspartner dienen Aryl- und Vinylhalogenide bzw. -pseudohalogenide die mit Boronsäurederivaten umgesetzt werden. Für die Knüpfung der C-C-Bindung wird zudem ein Palladium-Katalysator in Kombination mit einer Base benötigt. Meist wird ein Palladium-Phosphan-Komplex eingesetzt, aber auch Umsetzungen unter Verwendung zahlreicher anderer Liganden wie beispielsweise Acetyl, Dibenzylidenaceton (dba) oder 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) sind bereits beschrieben.^[261,264-267] Beliebte Basen sind K₂CO₃, KOtBu, Cs₂CO₃, K₃PO₄, NaOH oder NEt₃.^[268-273] Je nach Art des eingesetzten Pd-Komplexes

findet vor Beginn des eigentlichen Katalysezyklus noch eine Dissoziation oder Reduktion des Präkatalysators zur aktiven Palladium(0)-Spezies statt. Dann startet die Reaktion mit der oxidativen Addition des Aryl- bzw. Vinylhalogenids. Dabei wird das Pd(0) zum Pd(II) oxidiert. In der sich anschließenden Anionenmetathese findet ein Austausch des Halogens durch das Basenanion, hier Acetyl, statt und das Alkalihalogenid wird als Salz freigesetzt. Der nun aktivierte, elektrophile Organopalladiumkomplex ist bereit für die Transmetallierung. Als Reaktionspartner dient dabei jedoch nicht das neutrale Boronsäurederivat, hier ein Alkyl- bzw. Vinyl-Boronsäurepinakolester, sondern das entsprechende Borat, das durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Base gebildet wurde. Bei der Transmetallierung wird das Basenanion am Pd-Komplex dann durch den entsprechenden organischen Rest des Borats (R^1) substituiert. Als Nebenprodukt verbleibt ein Borat, das insgesamt zwei Basenanionen trägt, wie hier Diacetylboronsäurepinakolester. Im letzten Schritt wird das Kreuzkupplungsprodukt unter reduktiver Eliminierung freigesetzt und der Palladium(0)-Katalysator regeneriert. Der Katalysezyklus kann erneut gestartet werden. Auch in diesem Fall ist bei der Durchführung der Reaktion auf den Ausschluss von Luft und gegebenenfalls Feuchtigkeit (bei Verwendung hydrolyseempfindlicher Borverbindungen) zu achten, um gute Ausbeuten zu erhalten.

Neben **42** wurde ein weiterer Oberflächenmotor **43** synthetisiert. Dieser unterscheidet sich lediglich in der Position der Ankereinheiten von oben beschriebenem System. Erreicht wurde die Variation durch Einsatz eines anderen chlorierten Regioisomers als Motoreinheit in der zweifachen *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion. Zudem wurden abweichende Reaktionsbedingungen getestet. Schema 34 fasst die Reaktion zusammen.



Schema 34 Synthese des HTI-basierten molekularen Motors **43** für metallische Oberflächen über eine zweifache *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion.

Verändert wurden sowohl Palladium-Katalysator, Base als auch Lösemittelgemisch und damit einhergehend Temperatur und Reaktionsdauer. Die Umsetzung wurde unter Schutzgasatmosphäre (N₂) durchgeführt und vor Zugabe des Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) das Lösemittel für 30 min entgast. Der chlorierte HTI-Motor **21** wurde ebenfalls als *E*- und *Z*-Isomerengemisch eingesetzt und mit einem Überschuss an Boronsäurepinakolesters **44** zur Reaktion gebracht. Anders als oben wurde die Reaktionsmischung jedoch während des Erhitzens gerührt und nach 20 h Reaktionszeit nochmals Palladium-Katalysator und Base zugesetzt. Motor **43** wurde als Gemisch beider isomerer Formen (*E*:*Z* 1:9) mit einer Ausbeute von 21 % erhalten. Auch bei diesem Oberflächenmotor war eine Trennung mittels HPLC (CHIRALPAK IC, *n*Hept:EtOAc 95:5) für die Aufreinigung des Produkts und Separieren der *E*- und *Z*-Isomere nötig, ebenso wie Lyophilisieren aus H₂O:MeCN (1:1), um die Isomere im Anschluss von Lösemittelresten zu befreien.

Auffällig ist die deutlich geringere Ausbeute von **43** im Vergleich zu **42**. Aufgrund des veränderten Substitutionsmusters kann jedoch nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob die Wahl der Reaktionsbedingungen tatsächlich ungünstiger war oder die größere sterische Hinderung im Produkt für die schlechtere Kupplung verantwortlich ist. Trotz Entgasen des Lösemittels und nochmaliger Zugabe von Palladium-Katalysator sowie Base während laufender Reaktion war hauptsächlich einfach gekuppeltes Nebenprodukt beobachtbar. Zweitere Begründung, welche die Sterik verantwortlich macht, scheint daher wahrscheinlicher. Eine Verbesserung der Ausbeute durch Optimieren der Reaktionsbedingungen ist jedoch nicht auszuschließen.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Konformationsanalyse

Nachdem die Motoreinheiten der Oberflächensysteme aus den entsprechenden chlorierten HTI-Motoren hervorgehen, tragen **42** und **43** auch die gleichen drei Stereodeskriptoren (siehe Kapitel 4.3.1). Diese sind die Konfiguration der Doppelbindung (*E* bzw. *Z*), die Stereoinformation des Sulfoxids ((*R*) bzw. (*S*)) und die Helizität des Moleküls ((*M*) bzw. (*P*)). Die Ankereinheiten sind um ihre jeweilige Einfachbindung, die sie mit dem HTI-Motor verknüpft, drehbar und bringen keine zusätzlichen Stereoinformationen in das System ein. Folglich existieren auch hier wieder jeweils acht verschiedene isomere Formen pro Motor, die in Abbildung 120 zusammengefasst sind.

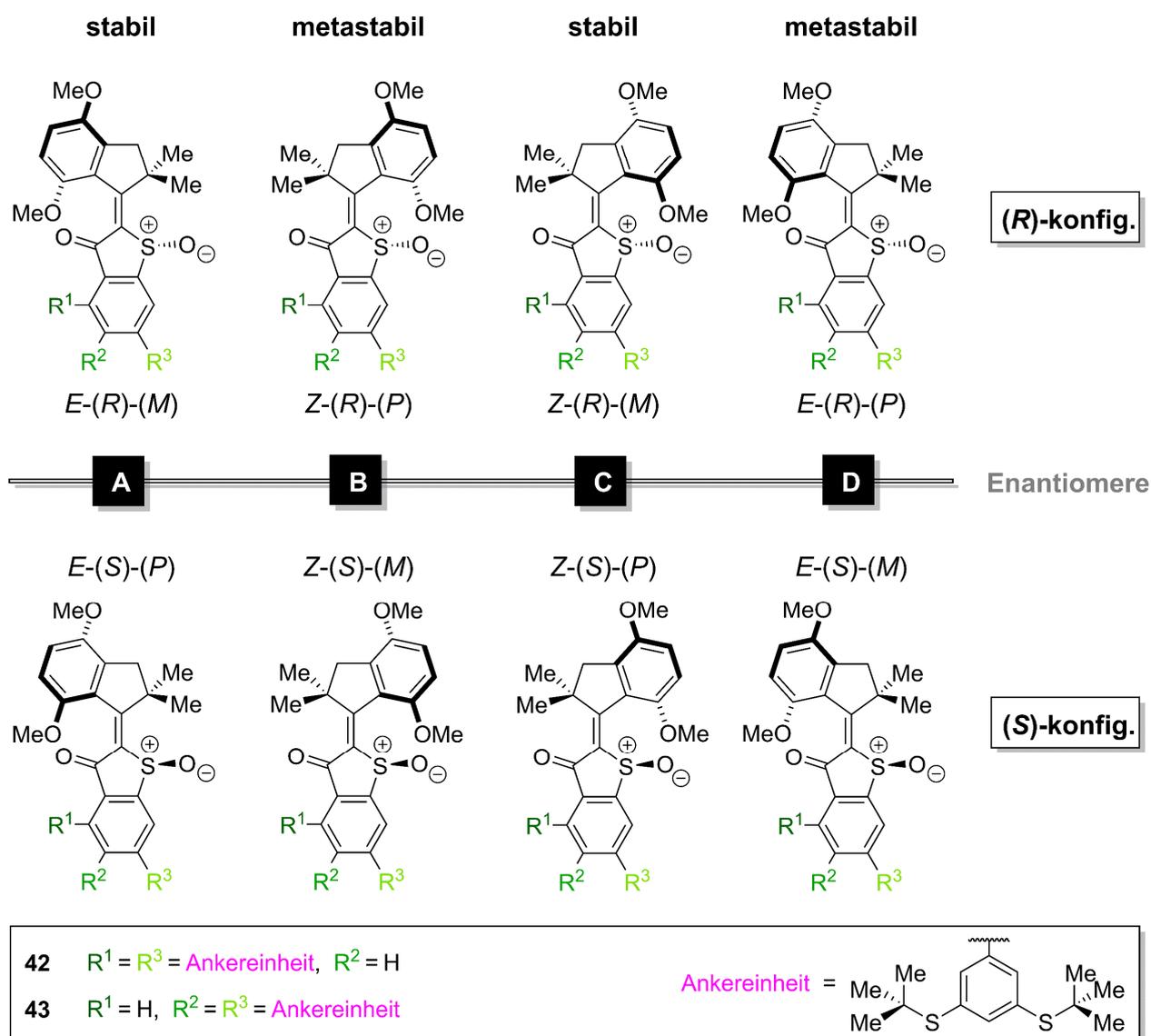


Abbildung 120 Absolute Stereokonfigurationen der Oberflächenmotoren **42** und **43**. Die Bezeichnungen stabil bzw. metastabil beziehen sich auf die relativen thermischen Stabilitäten der Isomere bei 23 °C.

Da die Motoreinheiten der Oberflächensysteme analog zu den bereits eingehend diskutierten HTI-Motoren dieser Arbeit und der publizierten Motoren der Gruppe *Dube* sind (siehe Kapitel 3.3.3 und

4.3.3), wird von einer ähnlichen Funktionsweise der Drehbewegung ausgegangen.^[99,160,163,170,172] Je nach Konfiguration des Sulfoxids wird eine Drehung im bzw. gegen den Uhrzeigersinn um die zentrale Doppelbindung erwartet. In einem Rotationszyklus sollten dabei jeweils die vier (*R*)- bzw. (*S*)-konfigurierten Isomere **A**, **B**, **C** und **D** in definierter Reihenfolge ineinander überführt werden. Nachdem die Motorfunktion HTI-basierter Motoren bereits ausführlich in den Kapiteln 2.3.2 und 3.3.3 erläutert wurde, soll an dieser Stelle nicht nochmals darauf eingegangen werden. Unklar ist, inwiefern das Einbringen der Ankereinheiten die Struktur und das Energieprofil des Systems beeinflusst und ob eine unidirektionale Drehung nicht nur in Lösung, sondern auch auf einer metallischen Oberfläche möglich ist. Im Folgenden soll die Idee hinter dem Design der Oberflächenmotoren **42** und **43** genauer erklärt werden.

6.3.1.1 Konformation im Festkörper – Strukturmodell auf einer metallischen Oberfläche

Um eine Integration molekularer Motoren auf Oberflächen zu erreichen, sind aufrechtstehende Molekülstrukturen essenziell. Besonders herausfordernd ist im Speziellen, die Funktionsfähigkeit der Motoreinheit zu erhalten, denn die Verknüpfung mit einer metallischen Oberfläche kann erfahrungsgemäß die Prozesse im angeregten Zustand eines Systems stark beeinflussen.^[114,115,253,274–276]

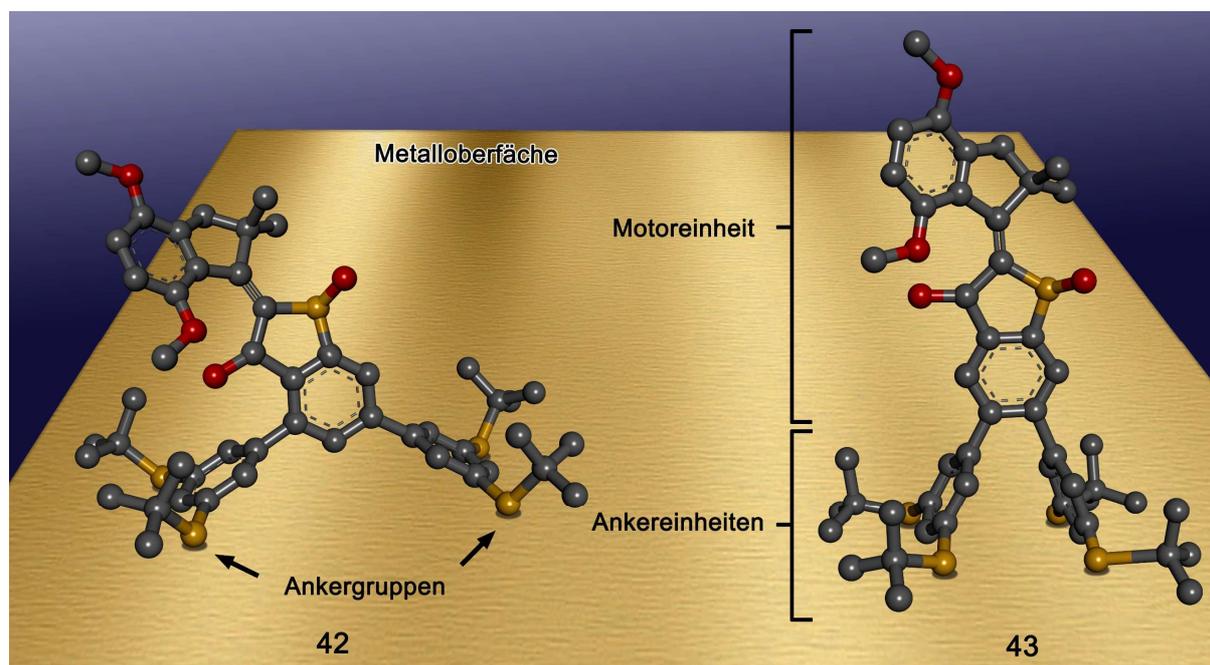


Abbildung 121 Aufrechtstehende Strukturmodelle der Oberflächenmotoren **42** und **43** mit Kennzeichnung der funktionellen Untereinheiten. Es wird eine Verknüpfung mit der metallischen Oberfläche über die vier Thioethergruppen (gelb) der beiden Ankereinheiten angenommen. Die Höhe der aufrechtstehenden Strukturen würde demnach rund 1.5 nm betragen.

Prinzipiell kommen verschiedene funktionelle Gruppen als Verankerungspunkte für metallische Oberflächen wie Gold, Silber, Kupfer, Palladium und Platin in Frage.^[255,277,278] Für die hier

beschriebenen Systeme wurden Thioether als Ankergruppen gewählt. Durch die hohe Affinität schwefelhaltiger Gruppen zu Übergangsmetallen eignen sie sich im Allgemeinen sehr gut als Verknüpfungspunkte.^[115,119,255,277,279] Insgesamt besitzt jeder Oberflächenmotor vier sulfidische Ankergruppen, zwei pro Ankereinheit. Als Endgruppen wurden *t*Bu-Gruppen gewählt, die zwei Vorteile mit sich bringen. Zum einen lassen sie sich als mäßig gute Abgangsgruppe bei Bedarf abspalten bzw. in bessere Abgangsgruppen umwandeln, zum anderen sorgt der große sterische Anspruch der *t*Bu dafür, dass die beiden Oberflächenmotoren nicht völlig planar, sondern in verdrillter Geometrie bzgl. des Motor-Korpus vorliegen können.^[280–284] Das Bestreben jeder einzelnen Thioethergruppe mit der Oberfläche in Kontakt zu treten, sollte in Kombination mit der verdrehten Struktur zu aufgerichteten Molekülen führen.^[285] Außerdem sollte die Torsion im Optimalfall orthogonal zueinanderstehende π -Orbitale des Thioindigo-Teils und der Ankereinheiten bedeuten, sodass eine elektronische Entkopplung zwischen Motoreinheit und metallischer Oberfläche gewährleistet wäre. Dies wäre eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Photoisomerisierung der Doppelbindung, denn wird eine photoaktive Einheit elektronisch nicht von der metallischen Oberfläche getrennt, können sich Elektronen frei zwischen diesen beiden Komponenten bewegen. Sämtliche absorbierte Lichtenergie wird dann sofort in die Oberfläche abgeführt und der Chromophor hat keine Möglichkeit in den angeregten Zustand zu gelangen, der für eine Photoisomerisierung der Doppelbindung und somit einer intakten Motorfunktion nötig ist.^[114,115,253,274,276,286]

In der Theorie sollte das Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop (*engl. Scanning Tunneling Microscope, STM*) die Beobachtung aller Zustände erlauben, die während des Rotationszyklus eines molekularen Motors durchlaufen werden. Die beiden Oberflächensysteme **42** und **43** ähneln sich zwar stark, bringen jedoch durch unterschiedliche Anordnung der Ankereinheiten verschiedene Vorteile mit sich, die sie jeweils für eine genauere Betrachtung interessant machen.

So sollte bei **43** die Torsion zwischen Thioindigo-Teil und Ankereinheiten durch das Substitutionsmuster bedingt stärker ausgeprägt sein als bei **42**. Diese Annahme wird unter anderem durch die DFT optimierten Geometrien der Oberflächenmotoren gestützt. Zur Berechnung wurden repräsentativ jeweils die (*S*)-konfigurierten Isomere der Oberflächensysteme verwendet. Abbildung 122 zeigt die Ergebnisse der Optimierungen anhand der stabilen **A** und **C** DFT-Geometrien von **42** und **43**.

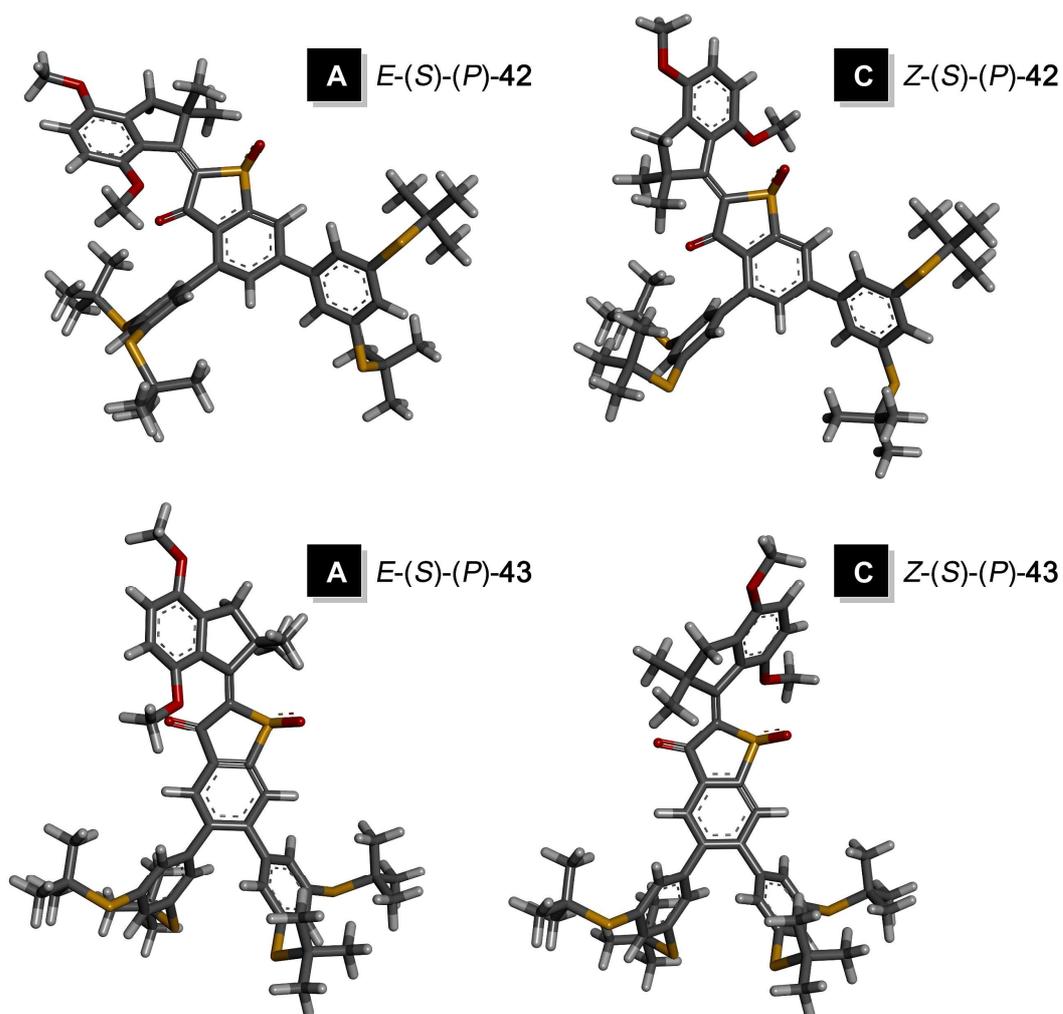


Abbildung 122 DFT optimierte Geometrien der stabilen Oberflächenmotoren A/C-42 und A/C-43. Die Rechnungen wurden repräsentativ an den (S)-konfigurierten Isomeren auf B3LYP/6-311G(d,p) Theorielevel durchgeführt. Die Höhe der Strukturen beträgt 1.4–1.6 nm.

Der symmetrische Aufbau von **43** bringt folglich bessere Voraussetzungen für aufrechtstehende Moleküle und elektronische Entkopplung der Motoreinheit von der Oberfläche mit sich.

Das unsymmetrische Strukturdesign von **42** wiederum sollte eine leichtere Identifikation der Diastereomere im STM erlauben, wenn die Moleküle aufrecht auf der Oberfläche stehen. Abbildung 123 illustriert anhand der Draufsicht des Kalottenmodells von **42**, wie in etwa die elektronischen Strukturen der Isomere im STM aussehen könnten.

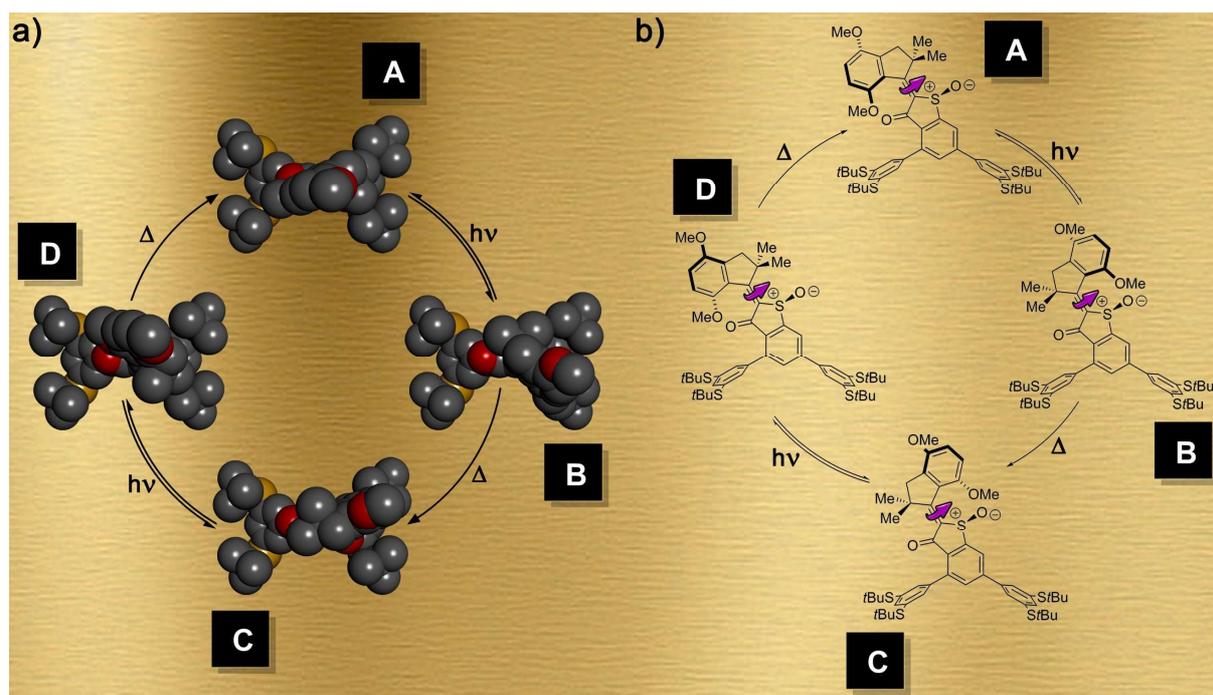


Abbildung 123 Rotationszyklus des Oberflächenmotors **42** a) als Draufsicht auf die Kalottenmodelle der Isomere; b) anhand der Strukturformeln. Die Kalottendarstellung soll in grober Näherung die elektronische Struktur zeigen und somit einen Hinweis geben, wie das jeweilige Isomer von **42** in der STM-Bildgebung aussehen könnte.

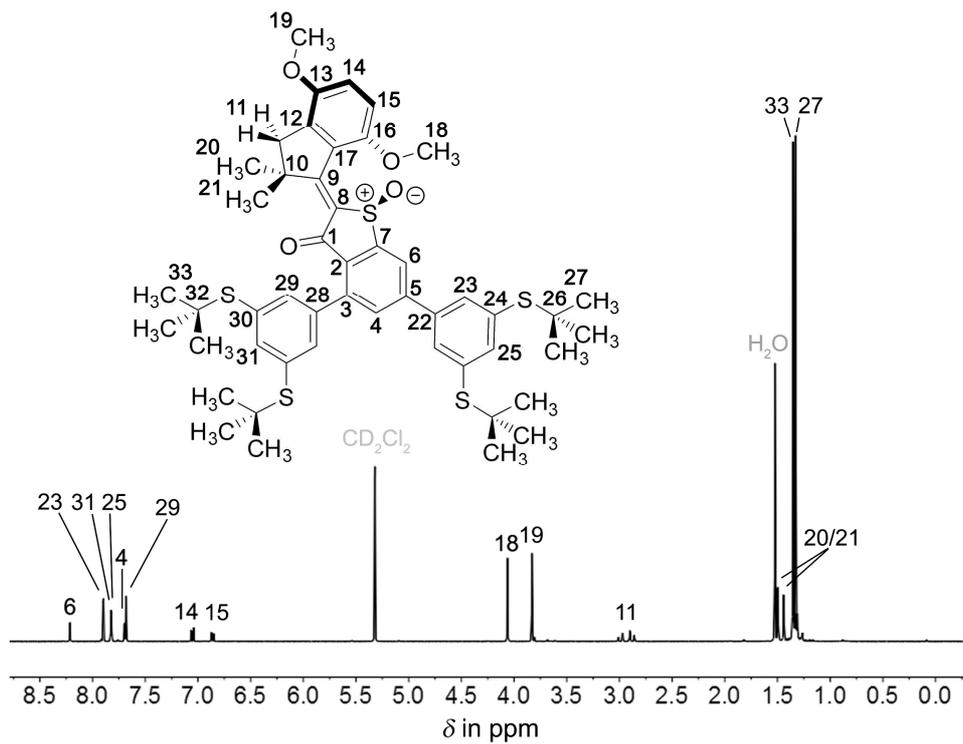
Nachdem die Drehbewegung des Motors um die zentrale Doppelbindung des Moleküls erfolgt, hätte die unsymmetrische Anordnung der Ankereinheiten von **42** bei aufrechtstehenden Strukturen zur Folge, dass die Rotationsachse nicht orthogonal zur Metalloberfläche ausgerichtet wäre, sondern leicht verkippt (60°) dazu stehen würde. Dadurch sollten von oben betrachtet teils auch Elemente des Thioindigo-Teils im STM sichtbar sein. Alle Isomere, die während des Rotationszyklus durchlaufen werden, würden somit jeweils unterschiedlich erscheinen (siehe Abbildung 123). Beim symmetrischen Aufbau von **43** könnte sich im Umkehrschluss das Problem ergeben, dass der Indanon-Teil bei Betrachtung von oben den Thioindigo-Teil vollständig verdeckt und daher keine Möglichkeit bestünde die Isomere voneinander zu unterscheiden.

Bevor allerdings Rotationszyklen auf einer metallischen Oberfläche untersucht werden können, müssen die Systeme eingehend charakterisiert und die Funktionsfähigkeit in Lösung sichergestellt werden. Um einen ersten Eindruck von der tatsächlichen Geometrie der beiden Oberflächenmotoren zu erhalten, sollten die Röntgenkristallstrukturen betrachtet werden. Eine Kristallisation wurde aus diversen Lösemitteln wie Heptan, EtOAc, 2-Propanol, CH_2Cl_2 , MeCN sowie Mischungen dieser versucht. Dabei konnten trotz unterschiedlicher Techniken, wie Abdampfen, Überschichten oder auch Zugabe eines Impfkristalls in Form des entsprechenden chlorierten Motors, keine Kristalle von **42** bzw. **43** erhalten werden.

6.3.1.2 Konformation in Lösung – NMR-Charakterisierung und thermische Stabilität der Doppelbindung

1D- und 2D-NMR-Spektren geben einen tieferen Einblick in die Konformation in Lösung. Dafür wurden die stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** und **C** der Motoren **42** und **43** in CD₂Cl₂ gelöst und in dunklen NMR-Röhrchen vermessen. Die Ergebnisse werden nachfolgend am Beispiel des bereits publizierten Motorsystems **42** vorgestellt und diskutiert.^[169] Gezeigt werden jeweils die ¹H-, ¹³C-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren. Die Zuordnung der Signale erfolgte repräsentativ für beide Enantiomere jeweils an der (*S*)-konfigurierten Struktur.

a)



b)

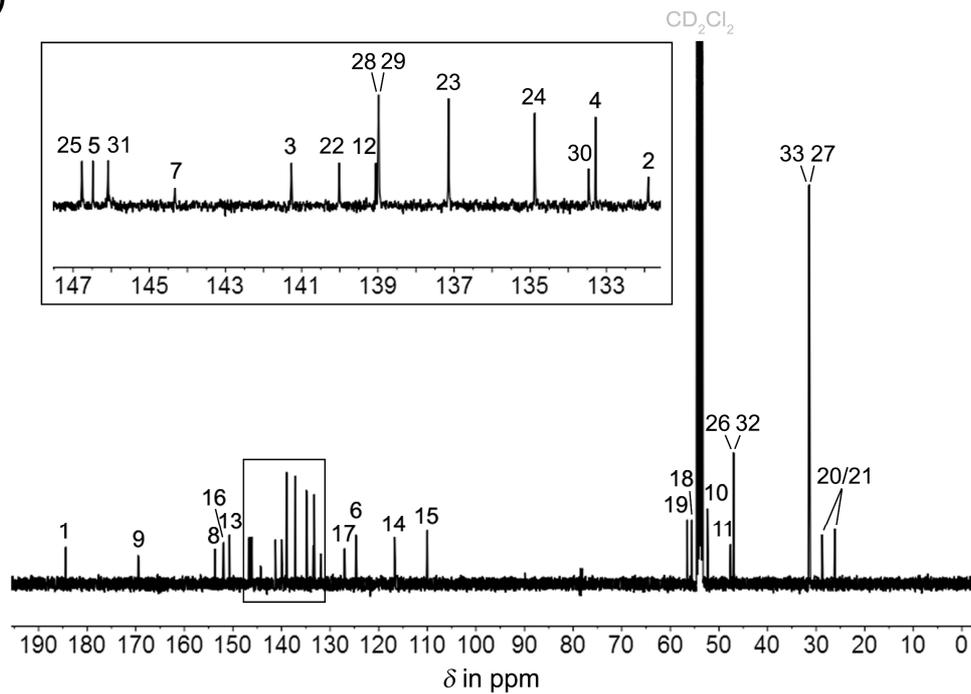


Abbildung 124 NMR -Spektren des stabilen *Z*-Isomers **C-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 27 °C). **b)** $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , 100 MHz, 27 °C).

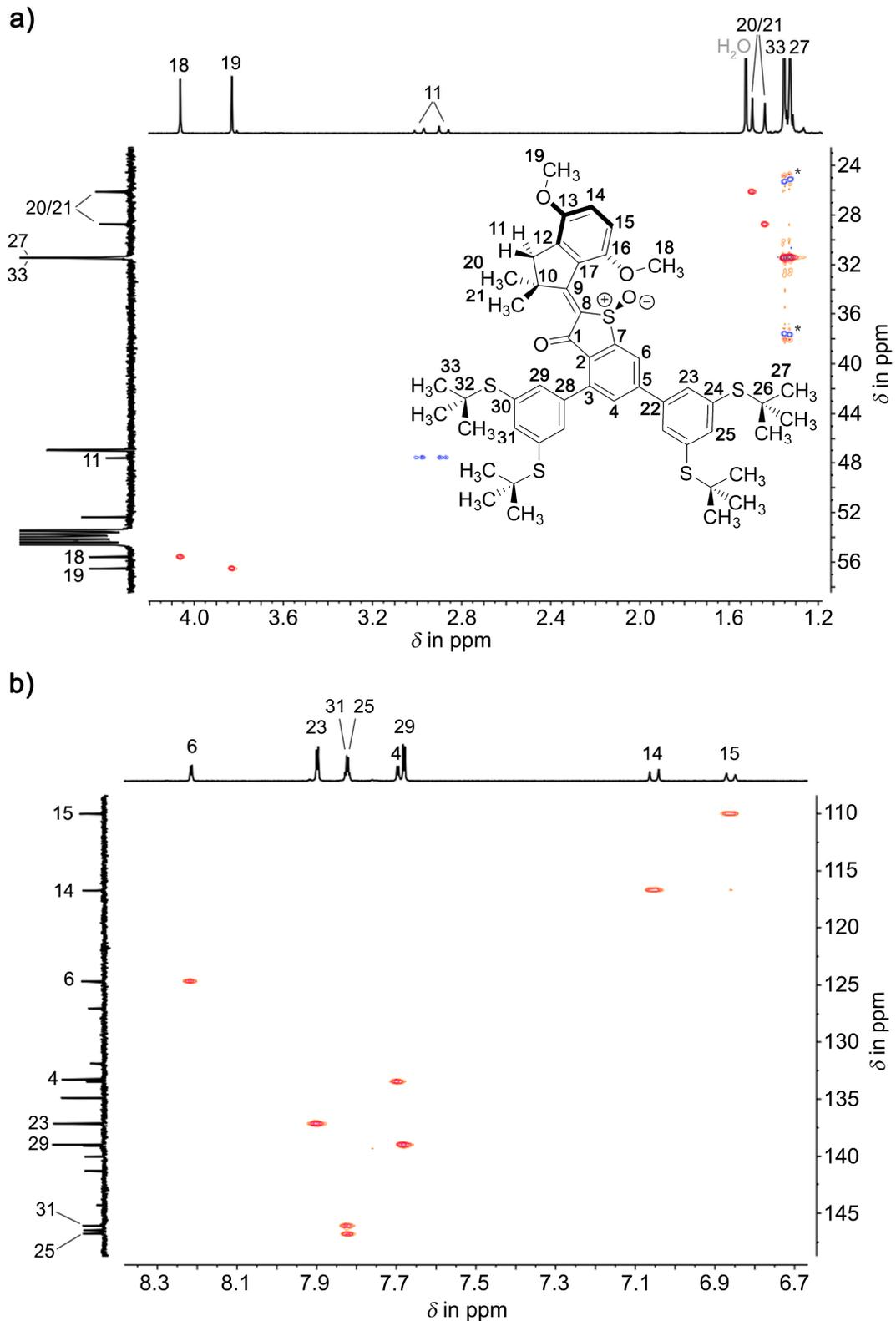


Abbildung 125 HSQC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 27 °C) des stabilen Z-Isomers **C-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (S)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatischer Bereich des Spektrums. *Sind keine Signale von **C-42**. **b)** Aromatischer Bereich des Spektrums.

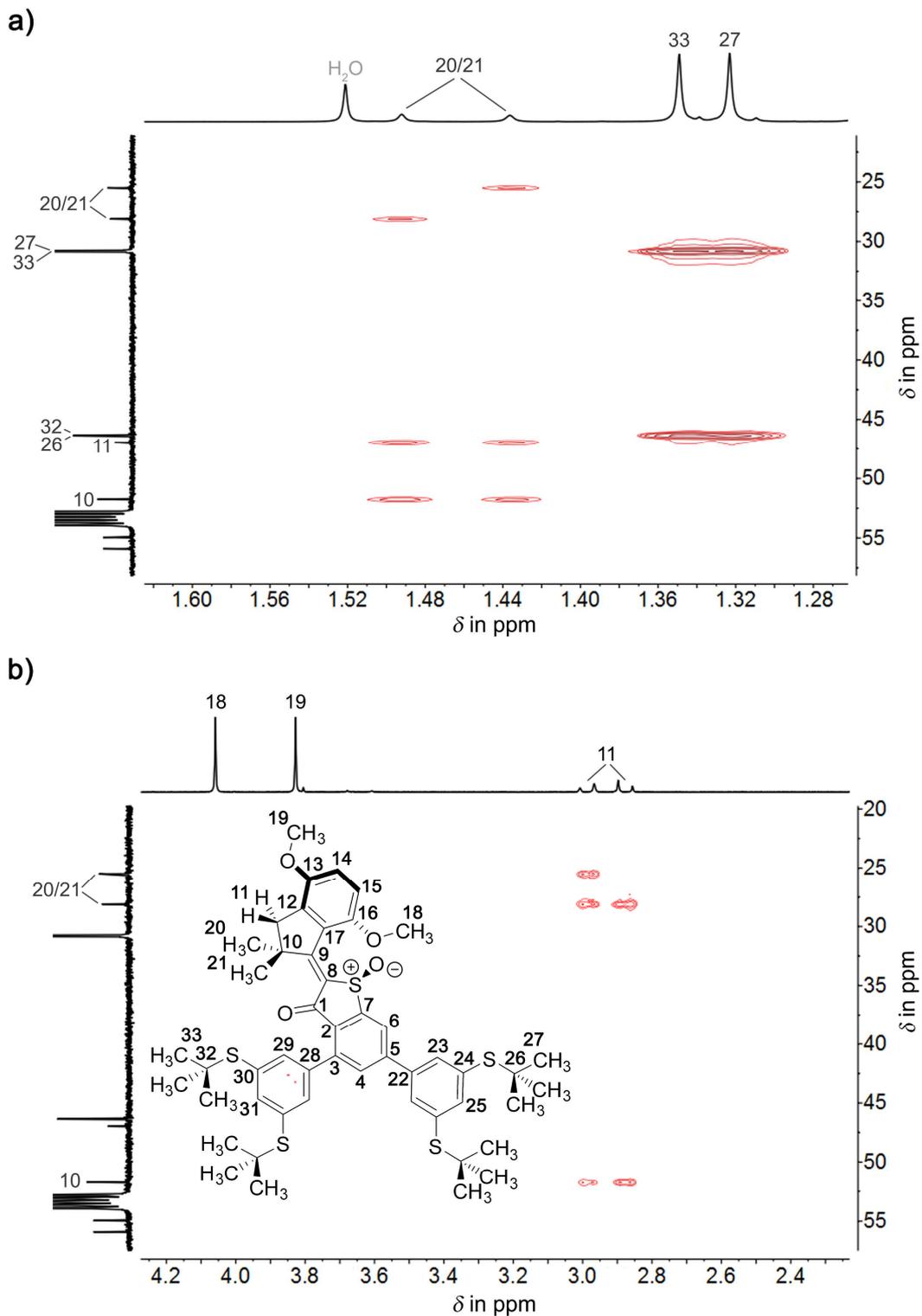


Abbildung 126 HMBC-NMR-Spektren (CD₂Cl₂, 600 MHz, 27 °C) des stabilen *Z*-Isomers **C-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Anderer aliphatisch-aliphatischer Ausschnitt des Spektrums. Es fehlt eine ³J-Kopplung zwischen H(11/11')/C(20/21), da der entsprechende Torsionswinkel C(20/21)-C(10)-C(11)-H(11/11') vermutlich annähernd 90° beträgt.

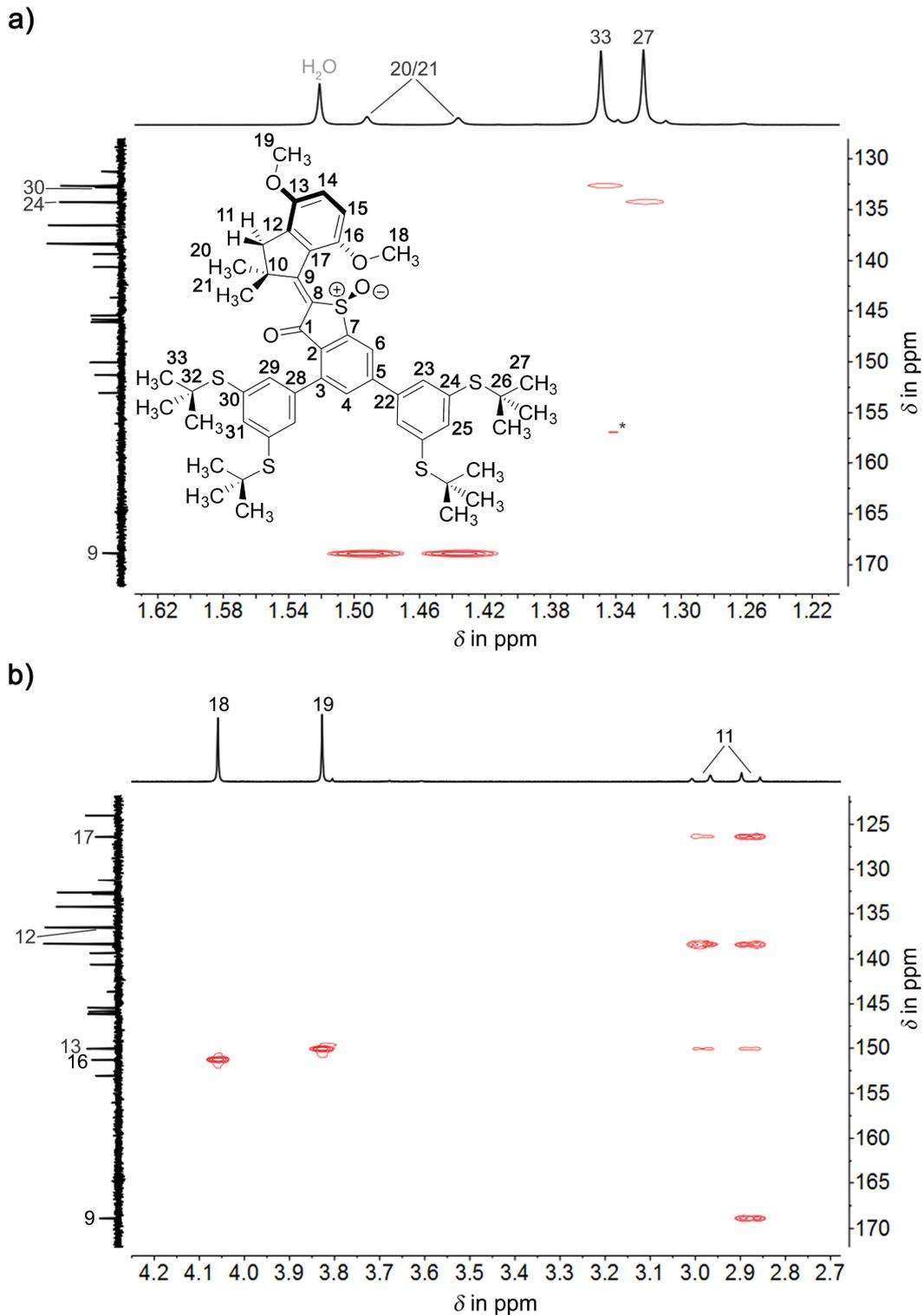


Abbildung 127 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 27 °C) des stabilen *Z*-Isomers **C-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. *Ist kein Signal von **C-42**. **b)** Anderer aliphatisch-aromatischer Ausschnitt des Spektrums. Es fehlt eine ^3J -Kopplung zwischen $\text{H}(11'/11)/\text{C}(9)$, da der entsprechende Torsionswinkel $\text{C}(9)-\text{C}(10)-\text{C}(11)-\text{H}(11'/11)$ vermutlich annähernd 90° beträgt.

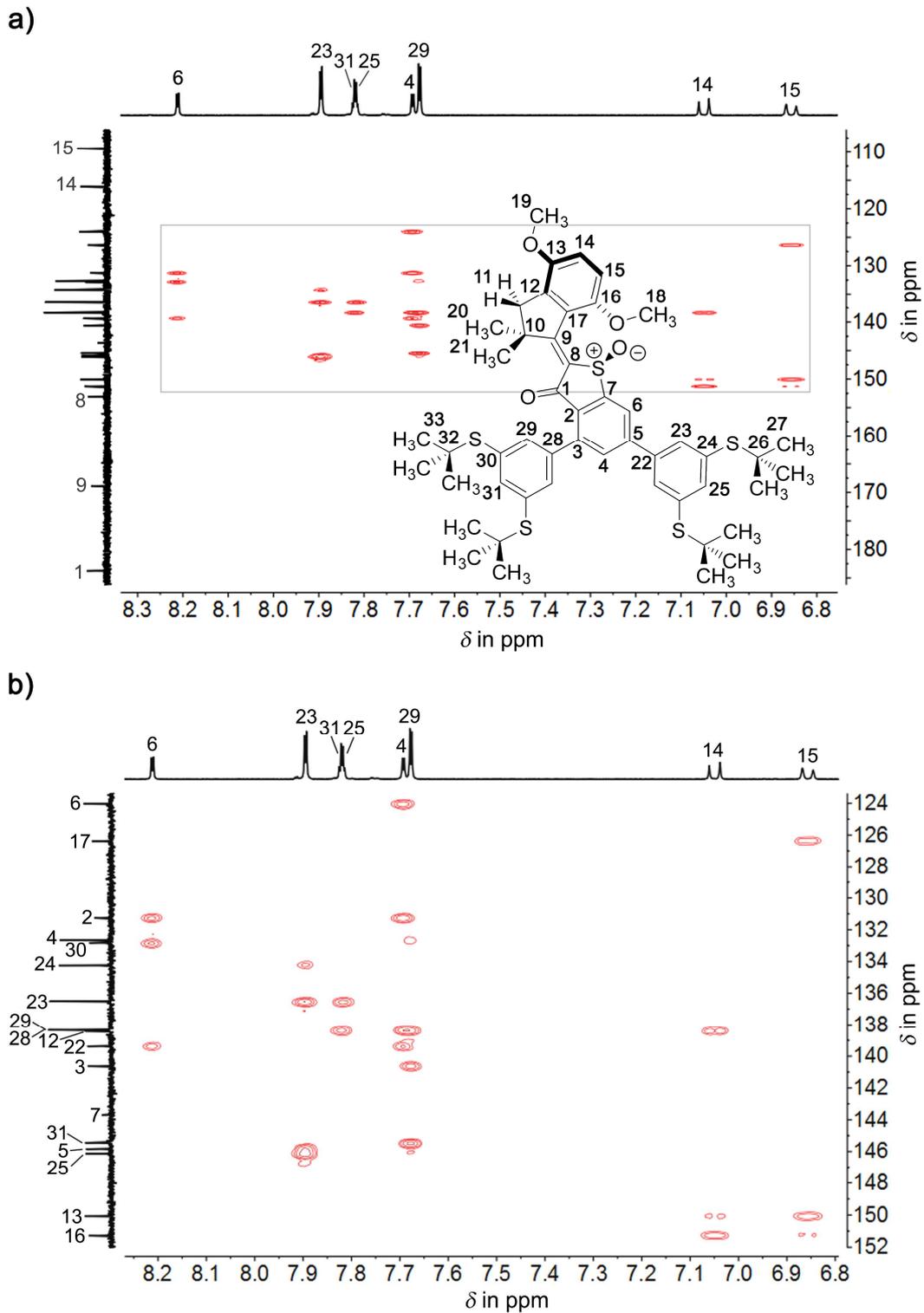


Abbildung 128 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 27 °C) des stabilen *Z*-Isomers **C-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aromatischer Bereich des Spektrums. **b)** Vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Teils des Spektrums (siehe graues Rechteck in **a**)).

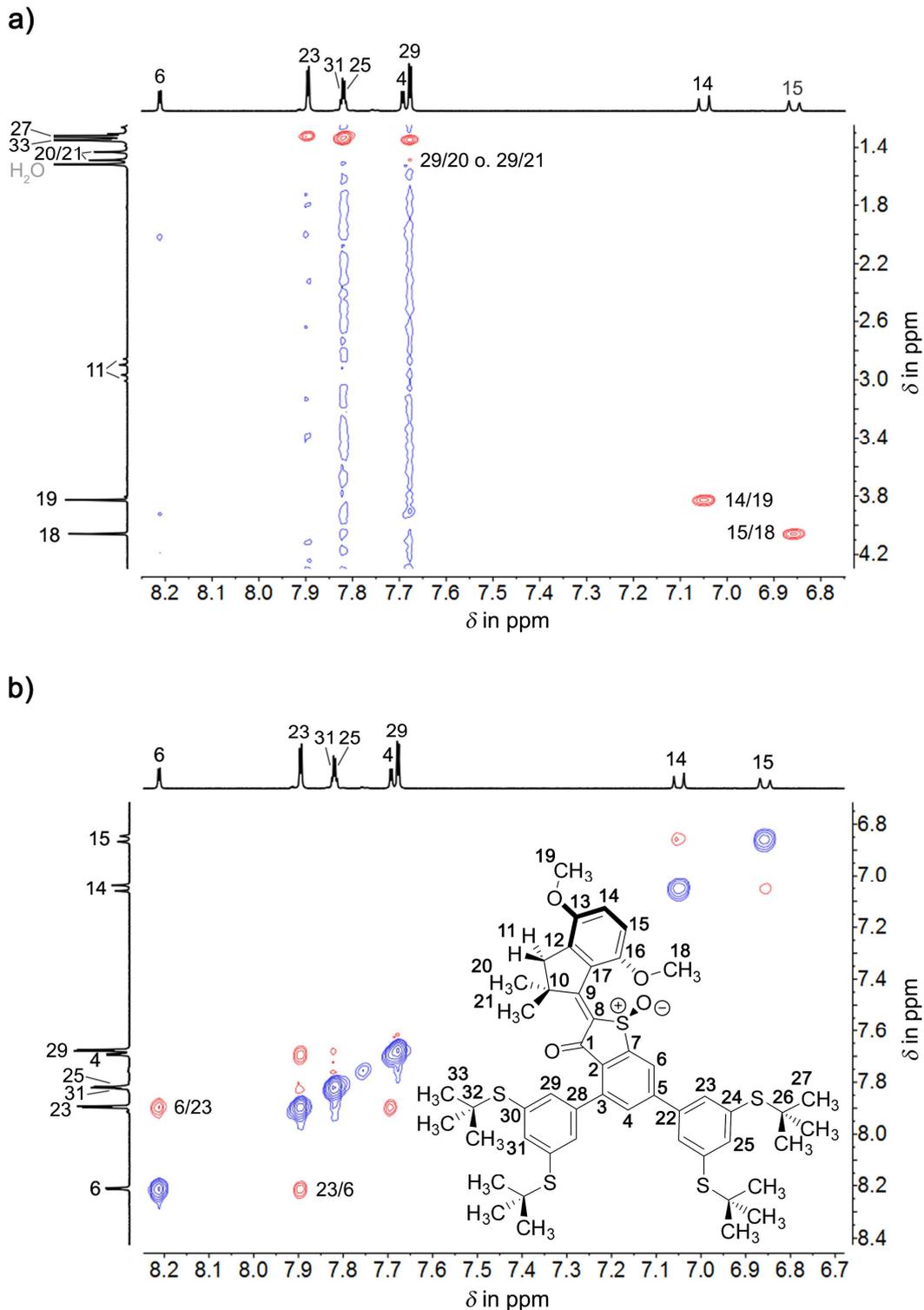


Abbildung 129 NOESY-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 27 °C, 3.6 s Mischzeit) des stabilen *Z*-Isomers **C-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aromatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. Eine schwache dipolare Kopplung zwischen H(29) und H(20)/H(21) weist auf vorliegende *Z*-Konfiguration der Doppelbindung hin. Kreuzkopplung zwischen H(6) und H(23) belegt eindeutig die Zuordnung der Ankereinheiten.

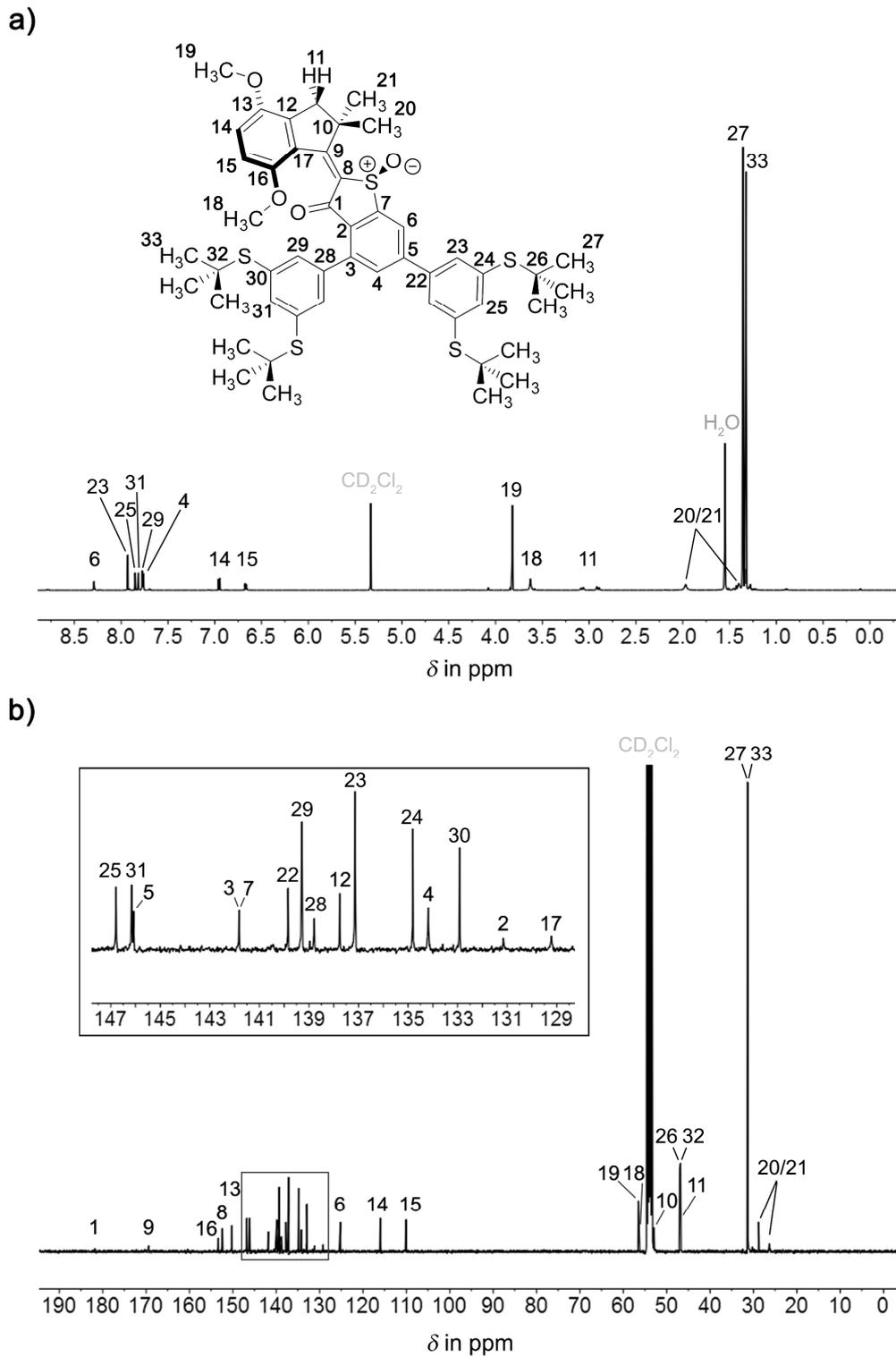


Abbildung 130 NMR-Spektren des stabilen *E*-Isomers **A-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 30 °C). **b)** ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 100 MHz, 20 °C).

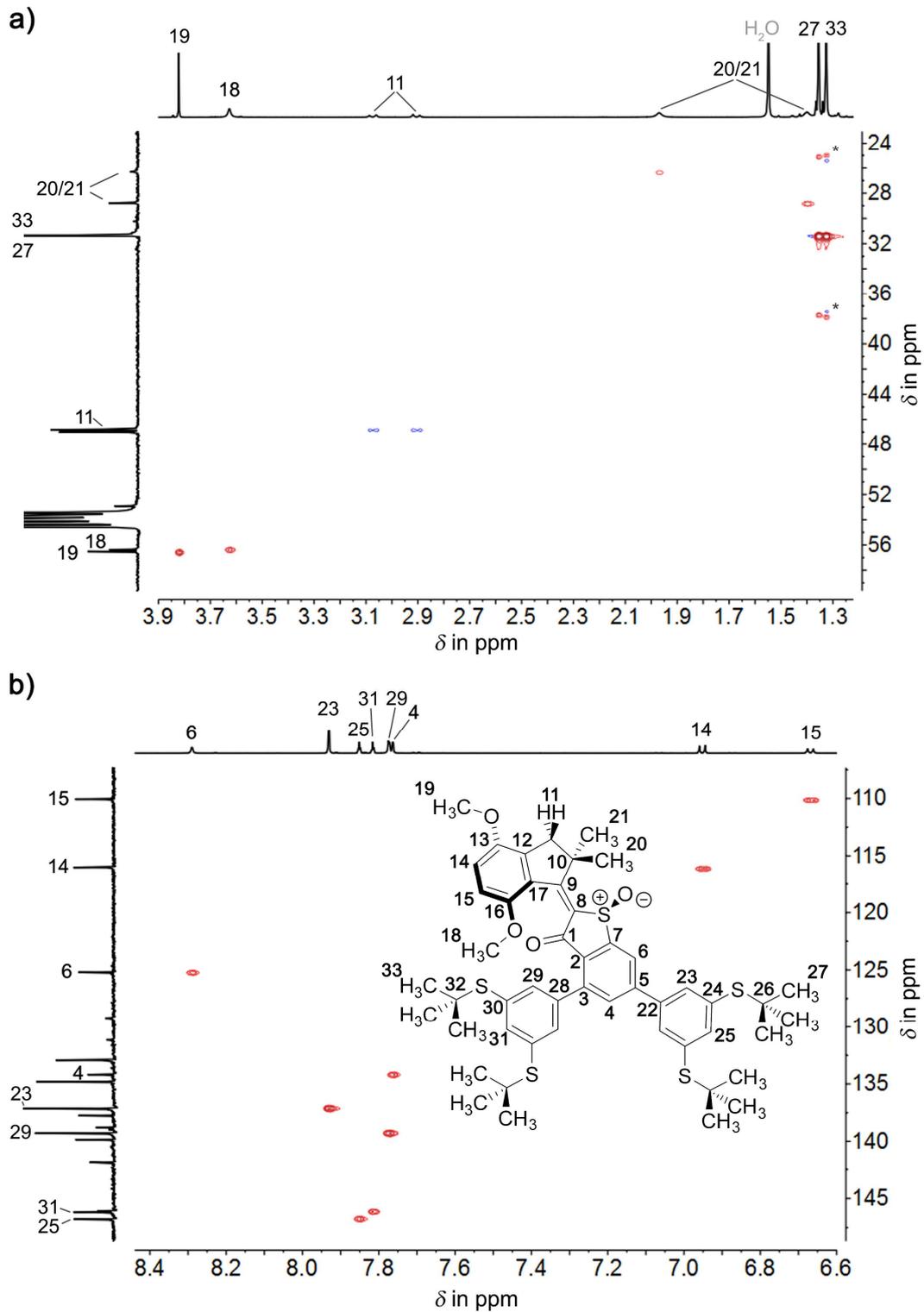


Abbildung 131 HSQC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 30 °C) des stabilen *E*-Isomers **A-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatischer Bereich des Spektrums. *Sind keine Signale von **A-42**. **b)** Aromatischer Bereich des Spektrums.

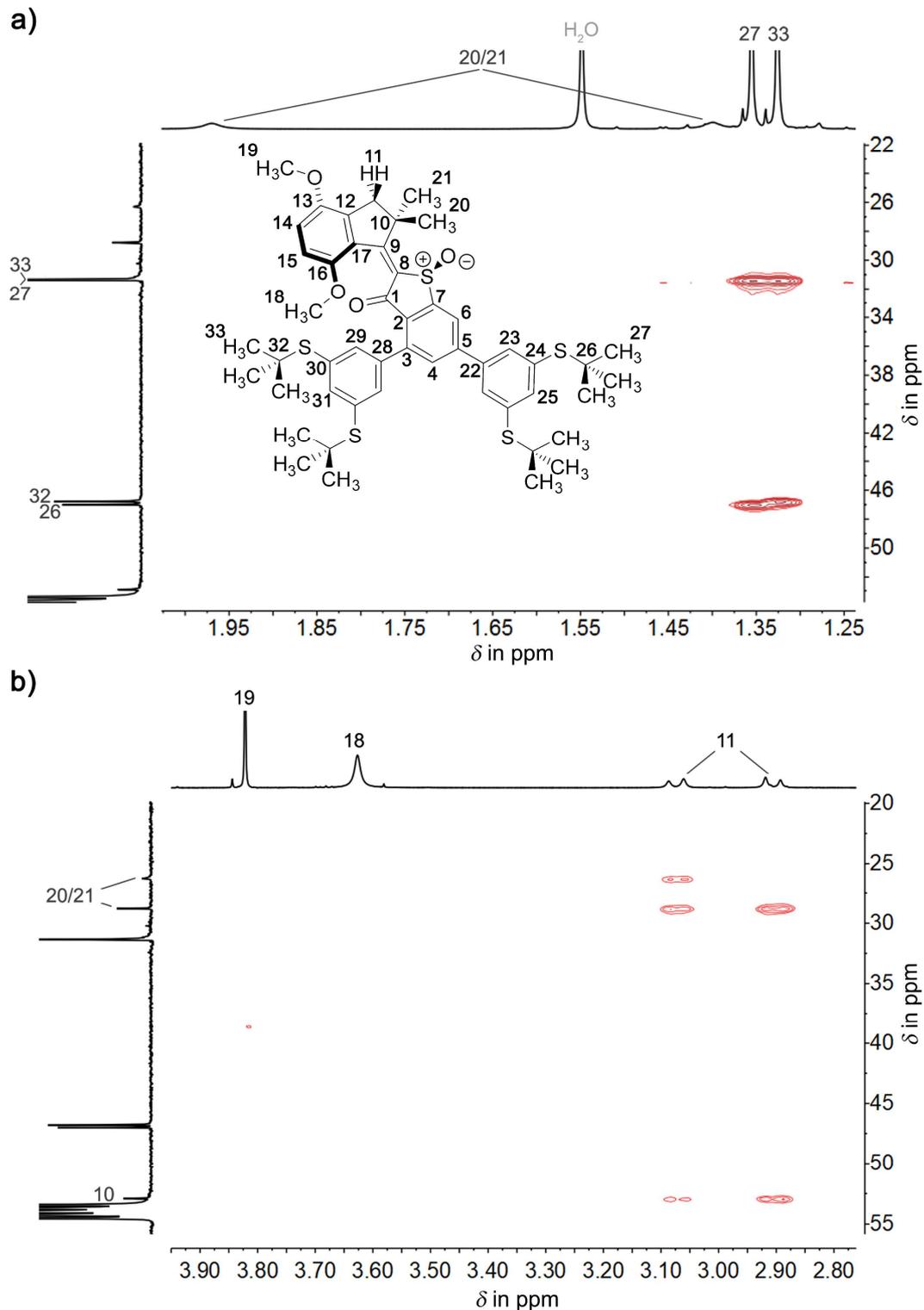


Abbildung 132 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 30 °C) des stabilen *E*-Isomers **A-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Anderer aliphatisch-aliphatischer Ausschnitt des Spektrums. Es fehlt eine ^3J -Kopplung zwischen H(11/11')/C(20/21), da der entsprechende Torsionswinkel C(20/21)-C(10)-C(11)-H(11/11') vermutlich annähernd 90° beträgt.

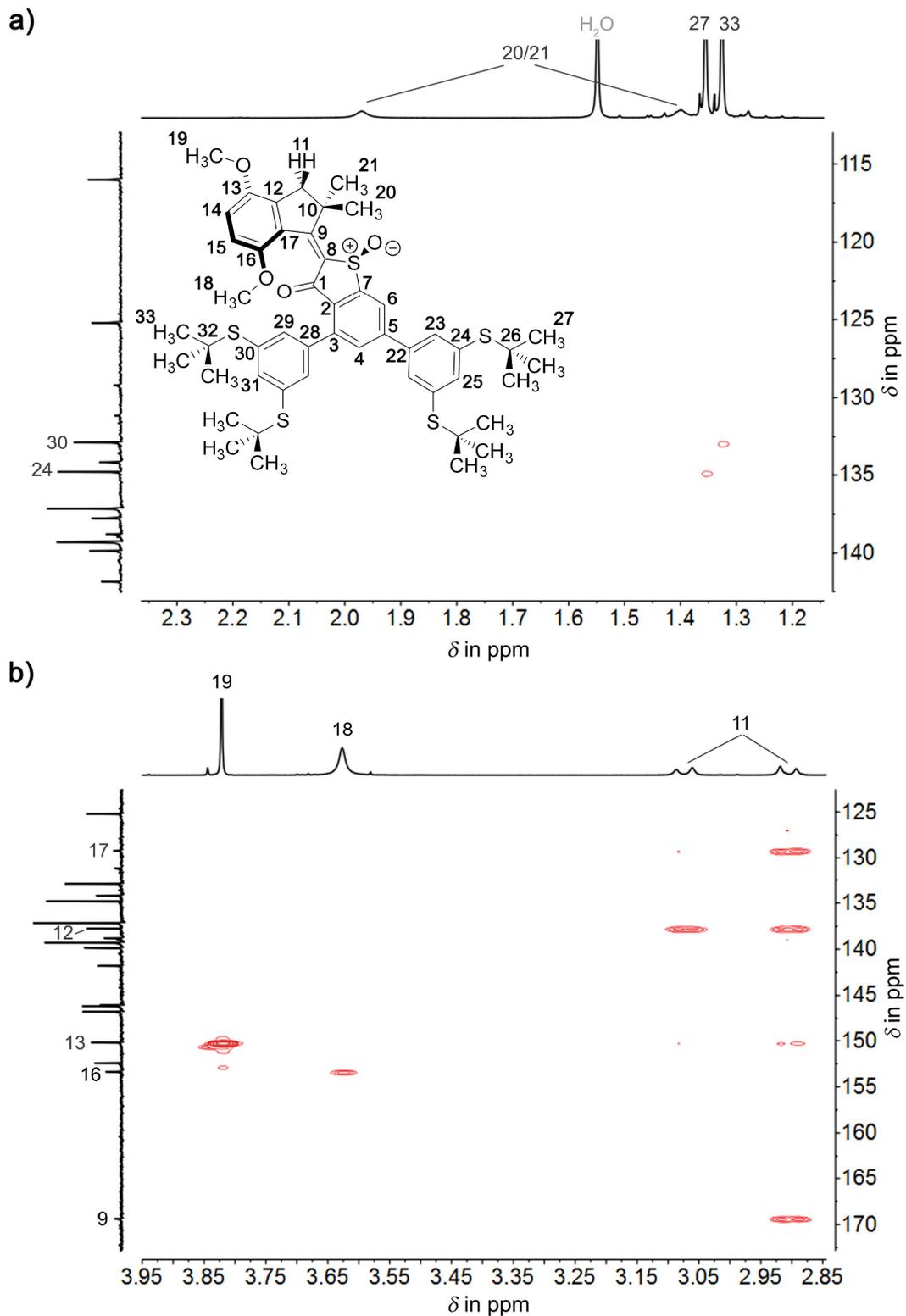


Abbildung 133 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 30 °C) des stabilen *E*-Isomers **A-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aliphatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. **b)** Anderer aliphatisch-aromatischer Ausschnitt des Spektrums. Es fehlt eine ^3J -Kopplung zwischen H(11'/11)/C(9), da der entsprechende Torsionswinkel C(9)-C(10)-C(11)-H(11'/11) vermutlich annähernd 90° beträgt.

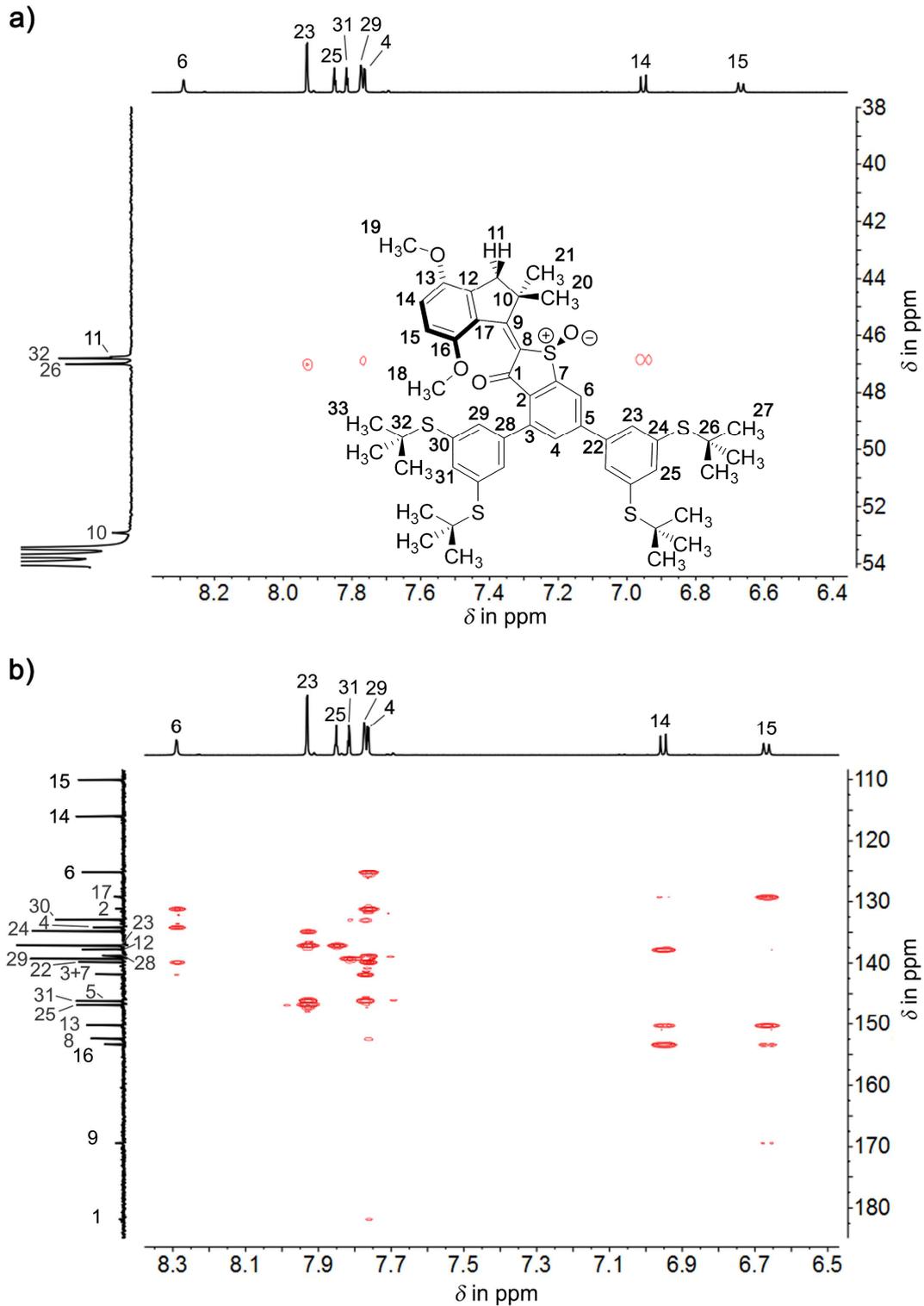


Abbildung 134 HMBC-NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 30 °C) des stabilen *E*-Isomers **A-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aromatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatisch-aromatischer Bereich des Spektrums.

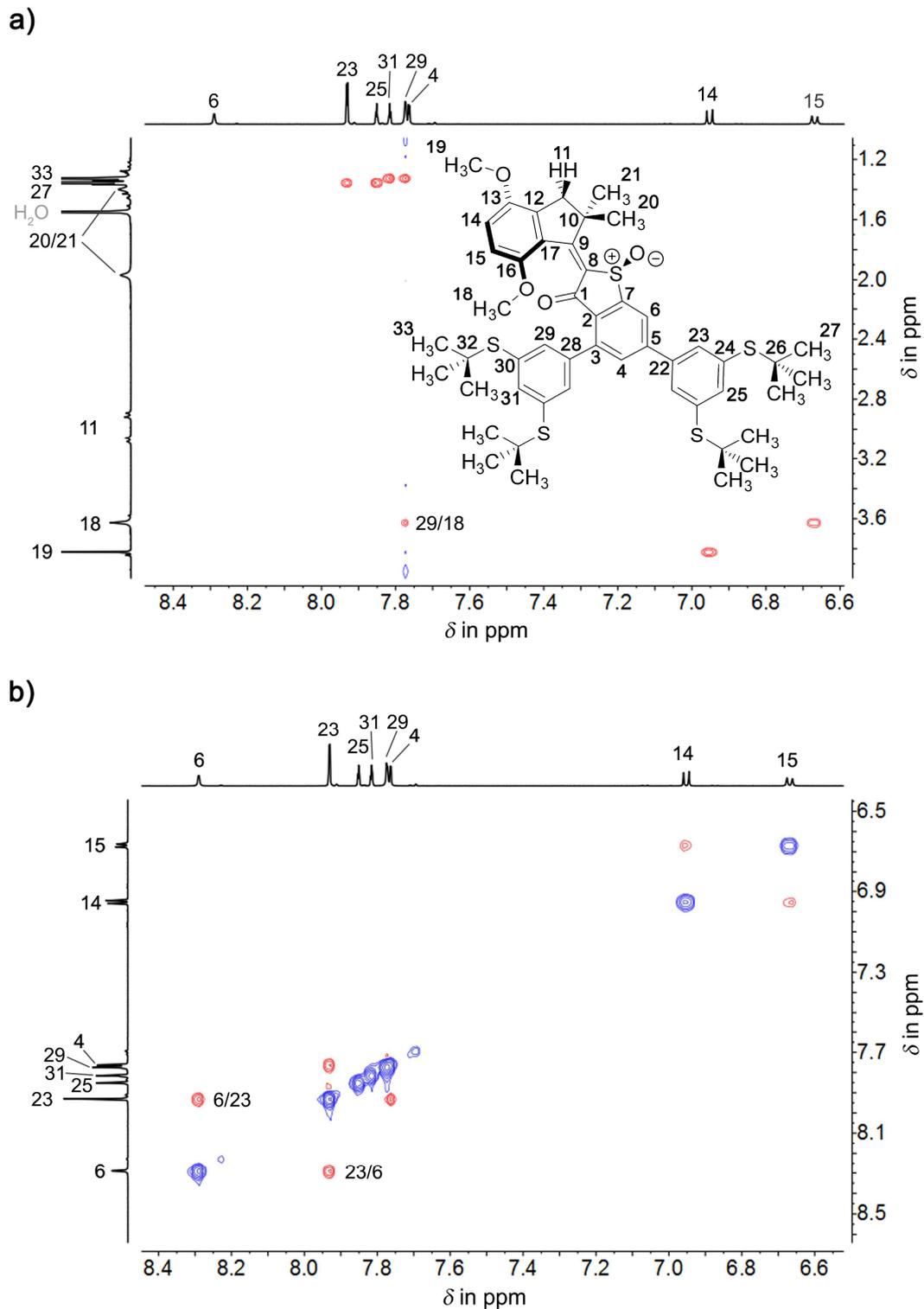


Abbildung 135 NOESY-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 30 °C, 3.6 s Mischzeit) des stabilen *E*-Isomers **A-42** und Zuordnung der Signale zur Molekülstruktur. Repräsentativ ist die (*S*)-konfigurierte Struktur gezeigt. **a)** Aromatisch-aliphatischer Bereich des Spektrums. **b)** Aromatisch-aromatischer Bereich des Spektrums. Die dipolare Kopplung zwischen H(29) und H(18) belegt die vorliegende *E*-Konfiguration der Doppelbindung. Die Kreuzkopplung zwischen H(6) und H(23) bestätigt die eindeutige Zuordnung der Ankereinheiten.

Mithilfe der 1D- und 2D-NMR-Spektren konnten fast alle ^1H - und ^{13}C -Signale der beiden Isomere **C-42** und **A-42** eindeutig zugeordnet werden. Lediglich eine Unterscheidung von C(20) und C(21) und damit verbunden den beiden Protonen von C(11) waren ohne Informationen der zugehörigen Röntgenkristallstrukturen nicht möglich. Sie werden aus diesem Grund als C(20/21) bzw. C(21/20) und H(11/11') bzw. H(11'/11) verallgemeinert beschrieben. Auffällig ist jedoch, dass die beiden Isomere des Oberflächenmotors ein stark ähnliches Kopplungsverhalten wie ihre HTI-basierten Motor-Vorgänger zeigen. So fehlen auch bei **C-42** und **A-42** in den HMBC-Spektren jeweils ^3J -Kopplungen zwischen H(11/11')/C(9) und H(11'/11)/C(21/20), die basierend auf der *Karplus*-Beziehung auf Torsionswinkel nahe 90° hinweisen (siehe Abbildung 126, Abbildung 127, Abbildung 132 und Abbildung 133).^[186,187] Eine analoge Zuordnung der Signale wie im Falle der Isomere von **19** sowie eine jeweils stark ähnliche Struktur der Motoreinheiten in Lösung können folglich angenommen werden. Für detaillierte Beschreibungen der Kopplungen und deren Zusammenhänge mit der Struktur wird an dieser Stelle auf Kapitel 4.3.1 insbesondere Unterpunkt 4.3.1.2 verwiesen. Des Weiteren konnten mittels NOE-Signalen die Zuordnungen der beiden Ankereinheiten bestätigt und die Konfigurationen der Doppelbindungen eindeutig ermittelt werden. Um Kopplungen über große Distanzen beobachten zu können, wurden die Mischzeiten der NOESY-Experimente verlängert. Nachdem die Struktur des Motorteils von **42**, der des ersten HTI-basierten Motors **1** bzw. des chlorierten Motors **19** gleicht, wurden analoge Mischzeiten von 3.6 s gewählt. Kreuzkopplungen zwischen H(6) und H(23) sowie fehlende Signale zwischen H(6) und H(29), gleichermaßen in beiden Isomeren, belegen unwiderruflich die getroffene Zuordnung der Ankereinheiten. In **C-42** konnten durch die verlängerte Mischzeit zudem schwache dipolare Kopplungen zwischen den Protonen H(29) und H(20/21) beobachtet werden, die auf eine *Z*-Konfiguration des Isomers hindeuten (siehe Abbildung 129). Im Falle des *E*-konfigurierten **A-42** ist eine dipolare Kopplung zwischen Ankereinheit und Indanon-Teil aufgrund der kürzeren Distanz stärker ausgeprägt. Die Kopplung zwischen den Protonen H(29)/H(18) belegt eindeutig die vorliegende *E*-Konfiguration des Isomers und bestätigt somit indirekt die *Z*-Konfiguration der anderen untersuchten stabilen Struktur.

Auf dieselbe Art und Weise wurden die NMR-Spektren des **A** und **C** Isomers von **43** analysiert. Sie zeigen, abgesehen von der Variation bedingt durch das veränderte Substitutionsmuster, ähnliche Signale und analoge Kopplungsmuster wie die Isomere von **42** und gleichen den zugehörigen Spektren des chlorierten Motors **21**. Eine vollständige Auflistung der zugeordneten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale ist in Kapitel 7.3 im Anschluss an die Synthesevorschrift zu finden.

Für den Oberflächenmotor **42** wurde zudem die thermische Stabilität der zentralen Doppelbindung bestimmt, um mögliche Einflüsse der Ankereinheiten auf die Stabilität der Strukturen und die Motorfunktion zu untersuchen. Dazu wurden stark angereicherte Proben von **A-42** und **C-42** in Toluol- d_8 hergestellt und unter Ausschluss von Licht bei 100°C gelagert. Die thermisch induzierte Isomerisierung der Doppelbindung wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt und die Messung bis Erreichen des temperaturspezifischen Gleichgewichtszustands (nicht in Abbildung 136 gezeigt)

fortgesetzt. Details zum Messablauf der Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien sind in Kapitel 7.2.10.4 zu finden.

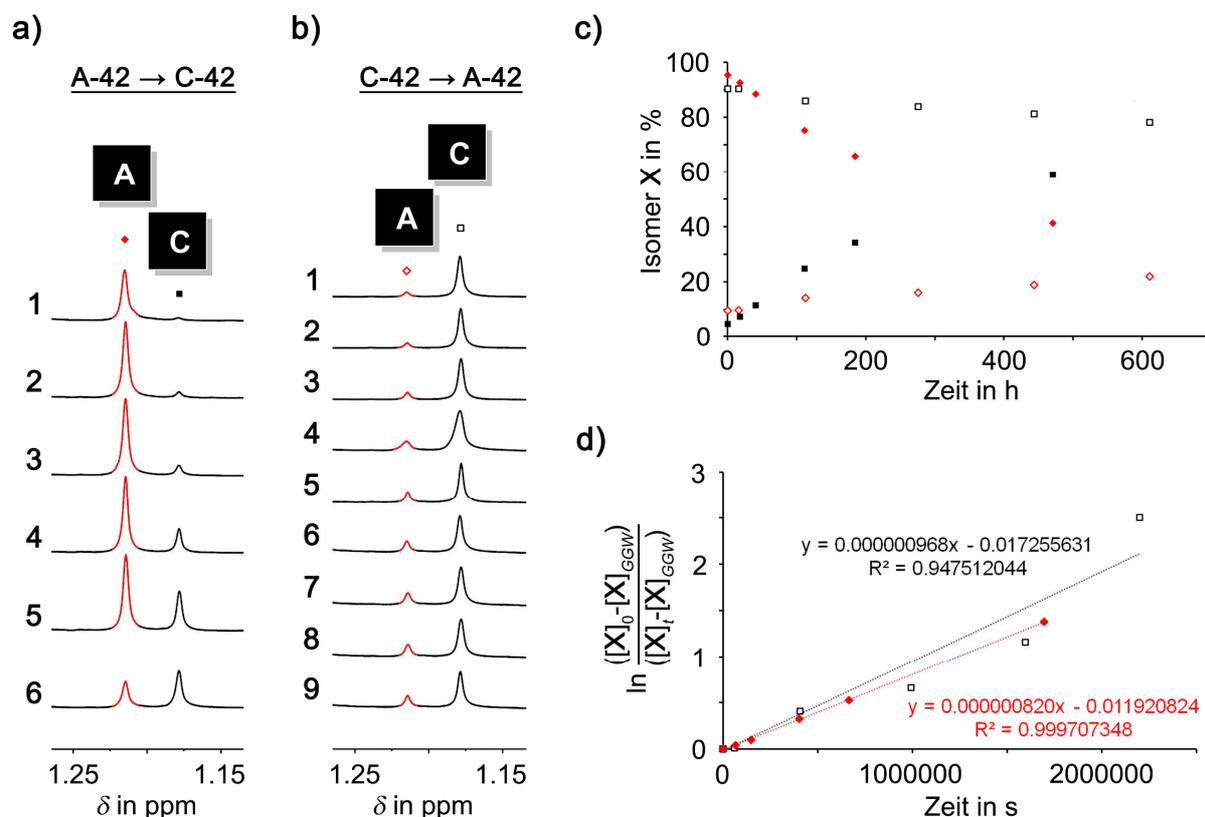


Abbildung 136 Thermische Stabilität der Doppelbindung des Oberflächenmotors **42**. Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Toluol- d_6 , 400 MHz, 27 °C), im Verlauf der thermisch induzierten Umwandlung von **a) A-42 zu C-42** (ausgefüllte Markierungen) und **b) C-42 zu A-42** (umrandete Markierungen) bei 100 °C im Dunkeln. Die Spektren wurden in unterschiedlichen Zeitabständen über **a) 470 h** und **b) 610 h** hinweg aufgenommen. Gezeigt sind jeweils *t*-Butylgruppen Signale von **A-42** (rot) und **C-42** (schwarz). **c)** Isomerenzusammensetzungen der Proben im Verlauf der Zeit. Das jeweilige Isomer **X** ist entsprechend der Kennzeichnung in **a)** bzw. **b)** rot oder schwarz, ausgefüllt oder umrandet dargestellt. Gestartet wurde mit stark angereicherten Isomerenmischungen von **a) 95:5** bzw. **b) 10:90 A:C**. Die Lösung aus **a)** wurde bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichtes bei 100 °C geheizt. Dabei wurde ein stabiles Isomerenverhältnis von $\text{A}_{GGW}:\text{C}_{GGW} = 23:77$ erhalten, was einem Gibbs-Energieunterschied der stabilen Isomere von $\Delta G = 0.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 100 °C entspricht. Die Hochtemperatur-Isomerisierungsstudie **b)** wurde vor Erreichen des GGW abgebrochen. **d)** Linearisierte Kinetik-Diagramme 1. Ordnung beider Isomerisierungsrichtungen unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes bei 100 °C. Aus den beiden Ausgleichsgeraden können die Steigungen m , roter Graph $8.20 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (**X = A-42** aus **a)**) und schwarzer Graph $9.68 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (**X = C-42** aus **b)**) entnommen werden. Mittels dieser lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten $k_{A \rightarrow C}$ und $k_{C \rightarrow A}$ für beide Isomerisierungsrichtungen separat berechnen sowie die zugehörigen freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger der Prozesse bestimmen. Details zur Messung, Theorie und Auswertung sind in Kapitel 7.2.10.4 und 7.2.10.5 erklärt.

Der für eine metallische Oberfläche funktionalisierte Motor **42** zeigt bei hoher Temperatur analoges Verhalten wie sein Motorbaustein HTI-Motor **19**. Die thermodynamisch günstigste Struktur stellt auch hier das Z-konfigurierte C Isomer dar (siehe Abbildung 136 **a**) und **b**). Andauerndes Heizen einer Toluol-*d*₈ Lösung bei 100 °C resultiert, unabhängig vom anfänglichen Isomerenverhältnis, in einem temperaturspezifischen chemischen Gleichgewicht mit einer stabilen Zusammensetzung $A_{GGW}:C_{GGW}$ von 23:77 (siehe Abbildung 136 **a**) und **c**) sowie Experiment **b**), welches aus zeitlichen Gründen vor Erreichen des GGW beendet wurde). Die Isomerenverteilung im GGW spiegelt den Unterschied der beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{A\rightarrow C}$ und $k_{C\rightarrow A}$ der Isomerisierungsrichtungen wider und lässt mittels Gleichung 37 (siehe Kapitel 7.2.10.5) auf den freien Enthalpieunterschied zwischen den beiden stabilen Konfigurationen des Oberflächensystems schließen. Das Isomerenverhältnis 23:77 $A_{GGW}:C_{GGW}$ bei 100 °C entspricht einem freien Enthalpieunterschied von $\Delta G = 0.90 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den Isomeren **A-42** und **C-42**.

Die Abnahme des jeweils angereicherten Isomers **X** (**a**) **X = A-42**, **b**) **X = C-42**) folgt unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (siehe Kapitel 7.2.10.5). Abbildung 136 **d**) zeigt die zugehörigen linearisierten Kinetikdiagramme beider Experimente. Aus den Ausgleichsgeraden können die Steigungen *m* entnommen werden, welche sich jeweils aus den kombinierten Geschwindigkeitskonstanten beider Isomerisierungsrichtungen zusammensetzen. Mittels Gleichung 30 und Gleichung 31 lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten isoliert bestimmen und mithilfe von Eyring-Gleichung 36 die zugehörigen thermischen Barrieren bzw. freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger für die Isomerisierungsprozesse berechnen. Für Details zur Theorie wird auf Kapitel 7.2.10.5 verwiesen. Nachfolgende Tabelle schlüsselt die Ergebnisse der beiden Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien **A-42** \rightarrow **C-42** und **C-42** \rightarrow **A-42** im Detail auf.

Tabelle 13 Ergebnisse der Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien von **42** (siehe Abbildung 136). Gelistet werden die Steigung *m* der *k*-Plots, die Geschwindigkeitskonstanten $k_{A\rightarrow C}$ und $k_{C\rightarrow A}$ sowie die zugehörigen freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger_{A\rightarrow C}$ und $\Delta G^\ddagger_{C\rightarrow A}$.

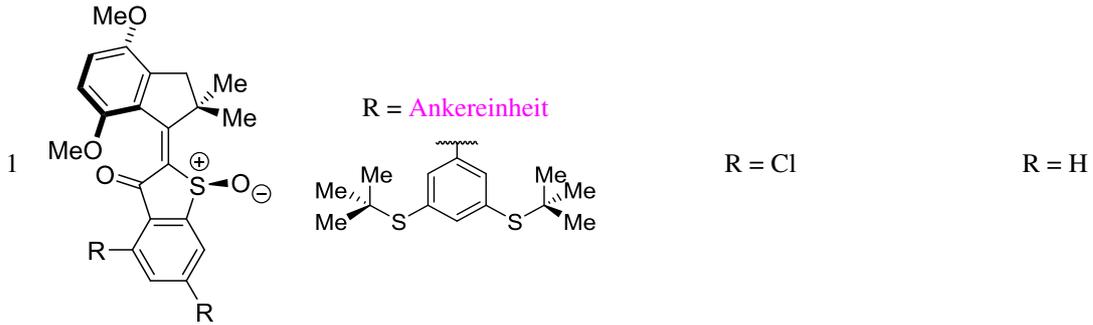
		m [s^{-1}]	$k_{A\rightarrow C}$ [s^{-1}]	$\Delta G^\ddagger_{A\rightarrow C}$ [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]	$k_{C\rightarrow A}$ [s^{-1}]	$\Delta G^\ddagger_{C\rightarrow A}$ [$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]
1	A-42 \rightarrow C-42	$8.20\cdot 10^{-7}$	$6.31\cdot 10^{-7}$	32.6	$1.89\cdot 10^{-7}$	33.5
2	C-42 \rightarrow A-42	$9.68\cdot 10^{-7}$	$7.45\cdot 10^{-7}$	32.5	$2.23\cdot 10^{-7}$	33.4

Die Werte der beiden Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien weichen jeweils nur minimal voneinander ab. Der Unterschied beträgt im Falle der freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger lediglich eine Nachkommastelle. Der aus der Gleichgewichtskonstanten ermittelte freie Enthalpieunterschied $\Delta G = 0.90 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den Isomeren **A-42** und **C-42** lässt sich im Übrigen in der Differenz der beiden ΔG^\ddagger Werte eines Experimentes wieder finden.

Die gute Übereinstimmung der komplementären, getrennt voneinander durchgeführten Experimente belegt die Richtigkeit der Ergebnisse. Im Folgenden sollen jedoch ausschließlich die Werte der Isomerisierungsstudie **A-42** → **C-42** (siehe Tabelle 13 Eintrag 1) repräsentativ für **42** verwendet werden, denn die zugehörige Ausgleichsgerade des k -Plots (siehe Abbildung 136 **d**) zeigt das höhere Bestimmtheitsmaß R^2 . Die bessere Genauigkeit ist dadurch zu erklären, dass sich die Isomerenzusammensetzung im Verlauf dieses Experimentes stärker ändert als im Falle der Studie **C-42** → **A-42** (vergleiche Abbildung 136 **a**) und **b**). Der Integrationsfehler im Zuge der NMR-Auswertung fällt prozentual betrachtet dadurch weniger stark ins Gewicht. Wird nachfolgend allgemein von ΔG^\ddagger gesprochen, ist stets die kleinste freie Aktivierungsenthalpie gemeint, die für eine Isomerisierung der Doppelbindung überwunden werden muss. Hier entspricht $\Delta G^\ddagger_{\text{A} \rightarrow \text{C}}$ mit $32.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ also ΔG^\ddagger von **42**.

Um den Einfluss der Ankereinheiten auf die Energielandschaft des Oberflächenmotors besser bewerten zu können, werden die Ergebnisse den Daten der HTI-Motoren **19** und **1** gegenübergestellt.

Tabelle 14 Kinetische und thermodynamische Kennzahlen von **42** (siehe *Abbildung 136*) im Vergleich zu den Daten des chlorierten HTI-Motors **19** und des unsubstituierten HTI-Motor **1** von *Güntner et al.* (siehe auch *Tabelle 5*).^[99,169] Sämtliche Untersuchungen wurden bei 100 °C in Toluol-*ds* durchgeführt. Als zugehörige Daten bei 100 °C werden die stabilen Isomerenverhältnisse nach Erreichen des chemischen Gleichgewichts ($A_{GGW}:C_{GGW}$), die Gibbs-Energieunterschiede (ΔG) der jeweiligen **A** und **C** Isomere, die Steigungen (m) der Ausgleichsgeraden aus den linearisierten Kinetikdiagrammen, die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten $k_{A\rightarrow C}$ der jeweiligen Isomerisierungen von **A** nach **C**, die entsprechenden freien Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger) sowie Gleichgewichtshalbwertszeiten ($t_{GGW1/2}$) aufgeführt. Die mit * gekennzeichneten Werte von **1** wurden ohne Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes für eine Reaktion 1. Ordnung bestimmt und sind der Vollständigkeit halber aus der angegebenen Referenz entnommen worden.^[99] Zum korrekten Vergleich wurden die Daten von **1** nochmals unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichtes ausgewertet. Für Details zu den Berechnungen siehe Kapitel 7.2.10.5.

	42	19	1	
1				
2	$A_{GGW}:C_{GGW}$	23:77	30:70	25:75
3	ΔG [kcal·mol ⁻¹]	0.90	0.63	0.81
4	m [s ⁻¹]	$8.20 \cdot 10^{-7}$	$1.406 \cdot 10^{-6}$	$9.977 \cdot 10^{-5}$ ($3.8 \cdot 10^{-5}$)*
5	$k_{A\rightarrow C}$ [s ⁻¹]	$1.89 \cdot 10^{-7}$	$9.84 \cdot 10^{-7}$	$7.48 \cdot 10^{-5}$ ($3.8 \cdot 10^{-5}$)*
6	ΔG^\ddagger [kcal·mol ⁻¹]	32.6	32.3	29.1 (29.5)*
7	$t_{GGW1/2}$ [h]	304.9	136.9	1.9

Alle hier gezeigten HTI-Motoren **42**, **19** und **1** besitzen das gleiche Substitutionsmuster. Sie unterscheiden sich lediglich in ihren Resten, die unterschiedliche sterische und elektronische Eigenschaften mit sich bringen. Bei allen Derivaten stellt das *Z*-konfigurierte Isomer **C** die thermodynamisch stabilste Form dar. Es werden bei 100 °C im chemischen Gleichgewicht jeweils ähnliche Isomerenverhältnisse $A_{GGW}:C_{GGW}$ von $26:74 \pm 4$ (siehe *Tabelle 14* Einträge 2) erreicht. Dies entspricht zugehörigen Gibbs-Energieunterschieden der jeweiligen **A** und **C** Isomere im Bereich von 0.63–0.90 kcal·mol⁻¹ (siehe *Tabelle 14* Einträge 3). Bei Betrachtung der ΔG -Werte fällt auf, dass der freie Enthalpieunterschied des **A** und **C** Isomers beim Oberflächenmotor **42** am größten ist und über den unsubstituierten Motor **1** zum chlorierten Motor **19** hin abnimmt.

Trotz des entgegengesetzten elektronischen Einflusses der Reste von **42** und **19** zeigen beide Motoren ähnliche freie Aktivierungsenthalpien für eine thermisch induzierte Isomerisierung der Doppelbindung. Diese liegen mit $\Delta G^\ddagger = 32.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 32.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ um mehr als $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ über dem entsprechenden Wert des unsubstituierten HTI-Motors **1**

Noch besser lassen sich die unterschiedlichen Stabilitäten der Doppelbindungen begreifen, wenn die zugehörigen Gleichgewichtshalbwertszeiten $t_{GGW1/2}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Tabelle 14 Einträge 7) betrachtet werden. Zwar wurden diese Werte unter Berücksichtigung der individuellen chemischen Gleichgewichte der Motoren berechnet, jedoch erlauben die recht ähnlichen Isomerenverhältnisse $A_{GGW}:C_{GGW}$ aller Derivate einen qualitativen Vergleich der Zeiten. Erläuterungen und Details dazu sind Kapitel 7.2.10.5 (Gleichung 34) zu entnehmen. Die Gleichgewichtshalbwertszeiten der Motorderivate variieren zwischen 1.9–304.9 h bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$, was extrapoliert auf $23 \text{ }^\circ\text{C}$ einem Bereich von etwa 10–4100 a umfasst. Auf diese Weise wird der Einfluss der Substituenten auf die Stabilität der Doppelbindungen unmissverständlich erkennbar.

Analog zu Kapitel 3.3.1.4 kann auch hier nicht mit Sicherheit festgestellt werden, welche elektronischen oder sterischen Einflüsse zu den beobachteten Effekten und Reihungen führen. Es scheint jedoch so, dass die Ankereinheiten elektronisch nicht vollständig vom Motorbaustein entkoppelt vorliegen, wie es bei einem Torsionswinkel nahe 90° zwischen den beiden funktionellen Einheiten zu erwarten wäre (siehe auch Kapitel 6.3.1.1 Abbildung 122).

Klar ist, dass die Isomere **A** und **C** des Oberflächensystems **42** bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls als stabil angesehen werden können. Die Doppelbindung beginnt erst bei stark erhöhten Temperaturen zu isomerisieren. Die ausreichend hohe Stabilität der Doppelbindung erfüllt damit eine wichtige Voraussetzung für eine mögliche Motorfunktion. Diese wird im entsprechenden Abschnitt Kapitel 4.3.3 eingehend untersucht und diskutiert. Das Einführen der Ankereinheiten lässt bisher keinerlei negativen Effekt auf die Energielandschaft oder Funktionalität des Motors erkennen.

Für den Oberflächenmotor **43** bedeutet dies schlussfolgernd, dass von einem analogen Verhalten und ähnlichen Energiewerten wie bei dessen chlorierten Verwandten **21** (siehe Kapitel 4.3.1.2 Tabelle 5) ausgegangen werden kann. Erwartet wird in jedem Fall $\Delta G^\ddagger > 30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. **A-43** und **C-43** sollten demnach ebenfalls bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil und eine ungestörte unidirektionale Drehbewegung damit prinzipiell möglich sein. Ein experimenteller Nachweis steht allerdings noch aus.

6.3.2 Photophysikalische Eigenschaften

Im nächsten Schritt sollte der Effekt der Ankereinheiten auf die photophysikalischen Eigenschaften eines HTI-Motors untersucht werden. Das Absorptions- und Schaltverhalten von **42** wurde dazu stellvertretend für beide Oberflächensysteme eingehend charakterisiert. Um einen möglichst guten Vergleich mit bereits bekannten HTI-Derivaten zu ermöglichen, wurden alle Untersuchungen in CH₂Cl₂ durchgeführt. Abbildung 137 zeigt die molaren Absorptionskoeffizienten der Isomere von **42** sowie die des chlorierten Motorderivats **19** und des unsubstituierten HTI-Motors **1**.^[68,99,161]

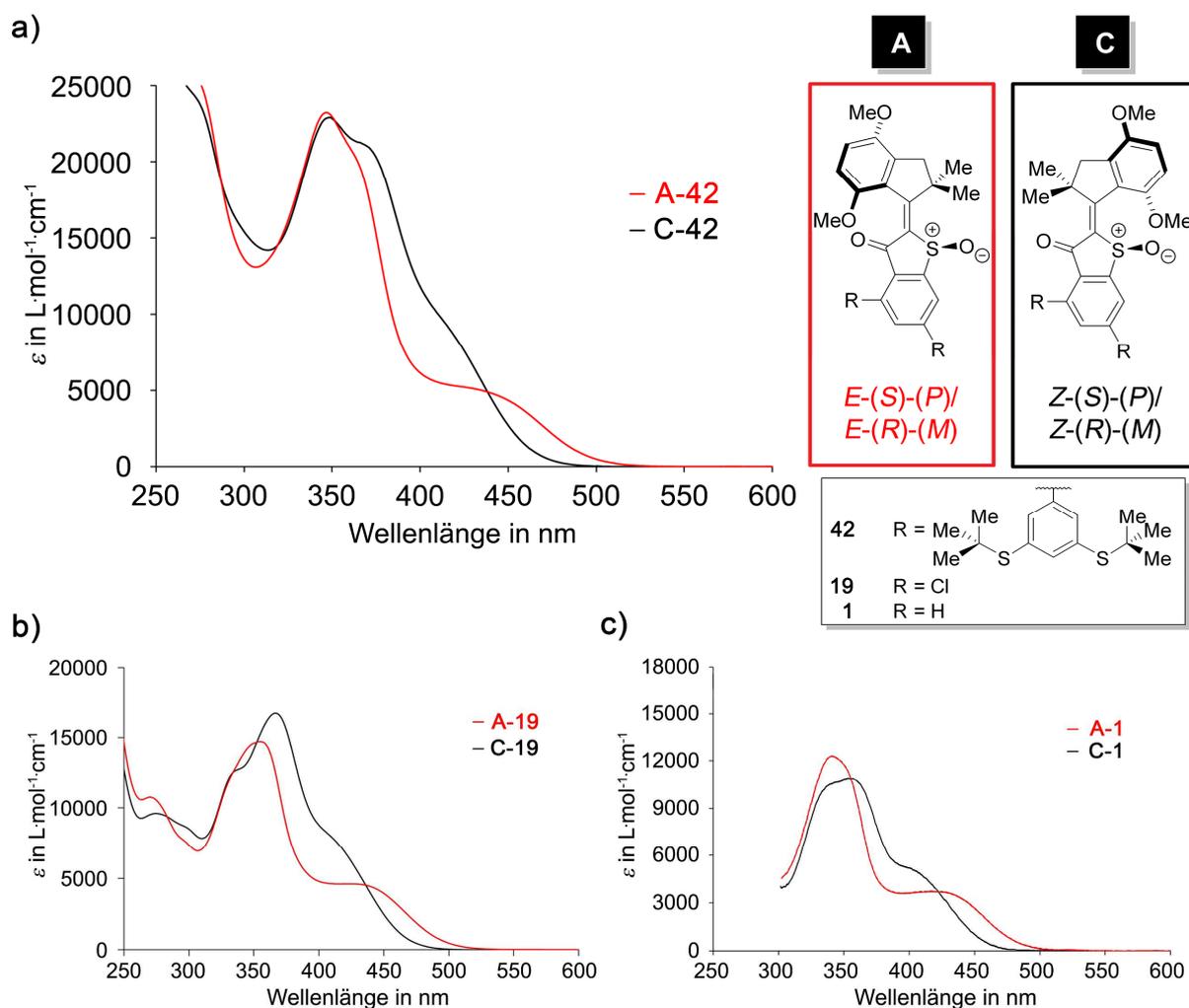


Abbildung 137 Molare Absorptionskoeffizienten (CH₂Cl₂, 23 °C) der stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** (rot) und **C** (schwarz) der HTI-Motorderivate. **a)** **42**. **b)** **19**. **c)** **1**.^[99] Repräsentativ für beide Enantiomere sind jeweils die (*S*)-konfigurierten Molekülstrukturen der **A** und **C** Isomere gezeigt.

Zur besseren Übersicht wurden die Absorptionsmaxima (λ_{Max}), die zugehörigen molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ_{Max}) und die isosbestische Punkte (IP) der Motorderivate (siehe Abbildung 137) nochmals in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15 Absorptionseigenschaften des Oberflächenmotors **42** im Vergleich zum chlorierten Motorderivate **19** und zum unsubstituierten HTI-Motor **1** von Güntner *et al.*^[99]

		42		19		1	
		A	C	A	C	A	C
1	λ_{Max} [nm]	346	349	355	367	342	355
2	ϵ_{Max} [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	23300	22900	14700	16700	12300	10900
3	IP [nm]	287, 319, 353, 438		283, 333, 354, 436		355, 422	

Auch der Oberflächenmotor **42** zeigt wie erwartet den typischen Kurvenverlauf für HTI-basierte Chromophore (siehe Kapitel 2.3.1 Abbildung 16 sowie Kapitel 3.3.2.1 und 4.3.2). Die stärksten Absorptionen sind im Bereich um 350 nm zu finden. Das Absorptionsmaximum des *E*-konfigurierten **A** Isomers liegt bei $\lambda_{\text{Max}} = 346$ nm mit einem molaren Absorptionskoeffizienten von 23300 L·mol⁻¹·cm⁻¹ und ist im Vergleich zum Maximum des zugehörigen *Z*-konfigurierten **C** Isomers um nur 3 nm hypsochrom verschoben (siehe Tabelle 15 Eintrag 1). Des Weiteren zeigt **A-42** eine Absorptionsschulter im längerwelligen Bereich des Spektrums um etwa 450 nm, welche für *E*-konfigurierte HTI-Motorisomere kennzeichnend ist.

Direkter Vergleich des Absorptionsverhaltens von **42**, **19** und **1** lässt die Einflüsse der unterschiedlichen Substituenten erkennen (siehe Abbildung 137). So zeigen das chlorierte Motorderivat **19** und der Oberflächenmotor **42** deutlich größere molare Absorptionskoeffizienten als der unsubstituierte Motor **1** (siehe Tabelle 15 Eintrag 2). Des Weiteren reichen die Absorptionen der zuerst genannten HTI-Motorderivate bis zu einer Wellenlänge von etwa 500 nm bei den **C** Isomeren bzw. 525 nm bei den **A** Isomeren, während die Absorptionsausläufer von **C-1** und **A-1** bereits bei etwa 480 nm bzw. 505 nm enden. Diese ausgeprägteren Absorptionseigenschaften können in beiden Fällen über stärkere Konjugationen in diesen Systemen erklärt werden, obwohl die Substituenten gegensätzliche elektronische Eigenschaften mit sich bringen.^[203] Bei **19** wird eine größere Delokalisierung der π -Elektronen durch den $-I$ -Effekt der Cl-Atome hervorgerufen. Dieser sorgt für einen elektronenärmeren Thioindigo-Teil und einen damit verbundenen stärkeren push-pull Effekt im System als beim unsubstituierten Motor **1**. Bei **42** wird durch die aromatischen Ankereinheiten und deren $+M$ -Effekt das gesamte π -System des Chromophors vergrößert. Die geometrische Anordnung der Ankereinheiten in Relation zum Chromophor lässt zwar nicht das vollständige Potenzial der Konjugation ausschöpfen (siehe Kapitel 6.3.1.1 Abbildung 122), der farbvertiefende Effekt ist insgesamt dennoch am stärksten ausgeprägt, wie der molare Absorptionskoeffizient von **42** im Vergleich zu **19** zeigt.

Bei genauer Betrachtung ist zudem die Form und Lage der absoluten Absorptionsmaxima (um etwa 350 nm) interessant. Diese scheinen für beide Isomere aller Motorderivate im Grunde aus zwei Absorptionsmaxima zusammengesetzt zu sein, wobei das kleinere Maximum jeweils als schwache Schulter im absoluten Absorptionsmaximum sichtbar ist. Besonders gut ist diese Kombination bei den

Absorptionsverläufen der **C** Isomere erkennbar. Zudem ist auffällig, dass das Verhältnis dieser beiden Absorptionen zueinander von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten abzuhängen scheint. So ist bei elektronenziehenden Gruppen wie Cl-Resten zweite Absorption, hingegen bei elektronenschiebenden Gruppen wie den Ankereinheiten erstere Absorption stärker ausgeprägt. Im Falle des unsubstituierten HTI-Motors **1** ist keine der beiden auffallend dominierend und eine annähernd symmetrische Absorptionsbande kann beobachtet werden.

Der Oberflächenmotor **42** zeigt bei Bestrahlung mit Licht aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums analoges Verhalten zu anderen HTI-basierten Motoren. Die zentrale Doppelbindung lässt sich photochemisch isomerisieren, sodass bei 23 °C augenscheinlich die stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A** und **C** ineinander überführt werden (siehe Abbildung 138). Die metastabilen *Z*- und *E*-Formen **B** und **D** sind wie auch bei den Motorvorgängern bei 23 °C zu kurzlebig und nicht beobachtbar. Je nach Wellenlänge des verwendeten Lichtes werden bei ausreichender Bestrahlung unterschiedliche photochemische Gleichgewichte mit spezifischen Isomerenzusammensetzungen erzeugt. Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Isomerenverteilungen in den PSS in CD₂Cl₂ bei 23 °C. Die zugehörigen Messungen wurden wie in Kapitel 7.2.10.2 beschrieben durchgeführt. Zur Bestrahlung wurde Licht der Wellenlänge 365–515 nm verwendet.

Tabelle 16 (links) Isomerenzusammensetzung der PSS des Oberflächenmotors **42** nach Bestrahlen mit verschiedenen Wellenlängen (365–515 nm). Die Isomerenverteilungen **A:C (E:Z)** wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in CD₂Cl₂ bei 23 °C bestimmt.

Wellenlänge in nm		Zusammensetzung des PSS von 42 in CD ₂ Cl ₂ A:C (E:Z)
1	365	74:26
2	385	81:19
3	405	81:19
4	420	78:22
5	435	69:31
6	450	64:36
7	470	41:59
8	490	18:82
9	505	16:84
10	515	13:87

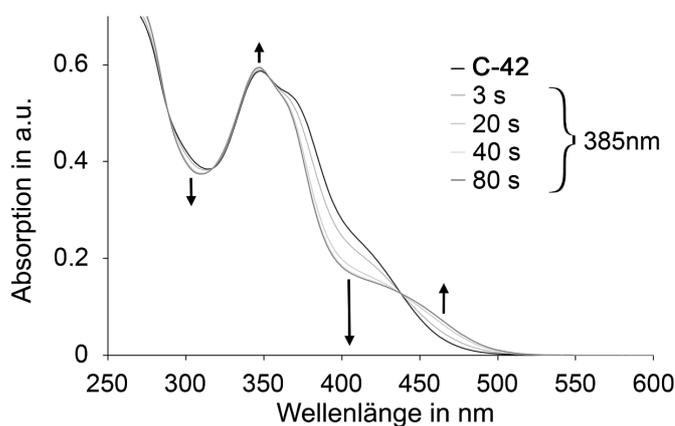


Abbildung 138 (rechts) UV/Vis-Spektren (CH₂Cl₂, 23 °C) der Photoisomerisierung von **C-42** (schwarz) durch sukzessive Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 385 nm (grau). Die Richtung der Absorptionsänderung ist mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet.

Photochemisch lässt sich eine große Spannweite an Isomerenzusammensetzungen erzeugen, ohne dabei eine Degradierung von **42** zu beobachten. Für eine möglichst große Anreicherung an **A** Isomer eignen sich die Wellenlängen 385 nm bzw. 405 nm, die im PSS ein Verhältnis von 81:19 **A:C** generieren. Um einen möglichst hohen Anteil an **C** Isomer zu erhalten, ist eine Bestrahlung mit möglichst langwelligem Licht zweckmäßig. So kann mithilfe der Wellenlänge 515 nm, welche hauptamtlich vom Absorptionsausläufer des **A** Isomers absorbiert wird, ein Isomerenverhältnis im PSS von 13:87 **A:C** erzeugt werden (siehe Tabelle 16 Einträge 2, 3 und 10). Diese lichtgesteuerte Kontrolle über die Konformation ist nicht nur hinsichtlich Verwendung eines Chromophors als Photoschalter interessant. Es stellt eine elegante und schnelle Möglichkeit dar bevorzugte Isomerenzusammensetzungen als Ausgangspunkte für diverse Experimente einstellen zu können.

Bei Einsatz von **42** als molekularer Motor ist, wie bereits zuvor erklärt (siehe Kapitel 3.3.2.2 und 4.3.2), die Anregung beider Photoisomerisierungsschritte mit nur einer einzigen Wellenlänge wünschenswert. Nachdem bei allen getesteten Wellenlängen aus Tabelle 16 stets Anteile beider isomerer Formen erhalten werden, absorbieren durchweg sowohl **A-42** als auch **C-42**. Im kompletten untersuchten Spektralbereich kann daher prinzipiell eine erfolgreiche 360°-Rotation erfolgen. Für eine möglichst effiziente Motorfunktion wären allerdings Wellenlängen vorteilhaft, welche eine gleichermaßen gute Anregung beider Photoprozesse ermöglichen. Praktisch sind das Wellenlängen, die im PSS ein Verhältnis von etwa 1:1 erzeugen, in diesem Fall also Wellenlängen um 460 nm (siehe Tabelle 16

Einträge 6 und 7). Neben der Absorption spielt dabei besonders die Quantenausbeute eine wichtige Rolle. So ist zu erklären, dass diese Wellenlänge nicht mit einem isosbestischen Punkt aus dem UV/Vis-Spektrum übereinstimmt. Nach Gleichung 38 (siehe Kapitel 7.2.10.6) lässt eine Wellenlänge von etwa 460 nm in Kombination mit den molaren Absorptionen (siehe Abbildung 137 a)) daher abschätzen, dass die Quantenausbeute für die effizientere Photoisomerisierung von **C-42** (über Isomer **D** nach **A**) etwa 2–3 mal so hoch sein muss wie die von **A-42** (über Isomer **B** nach **C**). Eine experimentelle Bestimmung der tatsächlichen Quantenausbeuten ist allerdings noch ausständig.

6.3.3 Motoranalyse

Zuletzt soll repräsentativ anhand von **42** überprüft werden, ob es sich bei den Oberflächensystemen trotz der Modifikation noch um funktionierende molekulare Motoren in Lösung handelt und welchen Einfluss die Ankereinheiten auf den Rotationszyklus, das Energieprofil und die Performance haben. Nachdem die vorangegangenen Untersuchungen keinen immensen Effekt der Substituenten erwarten lassen, ist von einem analogen Mechanismus wie im Falle des chlorierten HTI-Motors **19** bzw. des unsubstituierten Derivats **1** auszugehen.^[99] In Abbildung 139 ist dieser allgemeine Rotationszyklus HTI-basierter molekularer Motoren am Beispiel der (*S*)-konfigurierten Isomere dargestellt. Im Zuge einer 360° Rotation nimmt der molekulare Motor vier diastereomere Konfigurationen in definierter Reihenfolge ein. Die Isomerisierungen werden dabei abwechselnd photochemisch und thermisch induziert. Eingehende Erklärungen zum Rotationszyklus folgen im Zusammenhang mit Kapitel 6.3.3.2, außerdem soll an dieser Stelle auf Kapitel 3.3.3, 3.3.4 und 4.3.3 verwiesen werden.^[99,160,170,172]

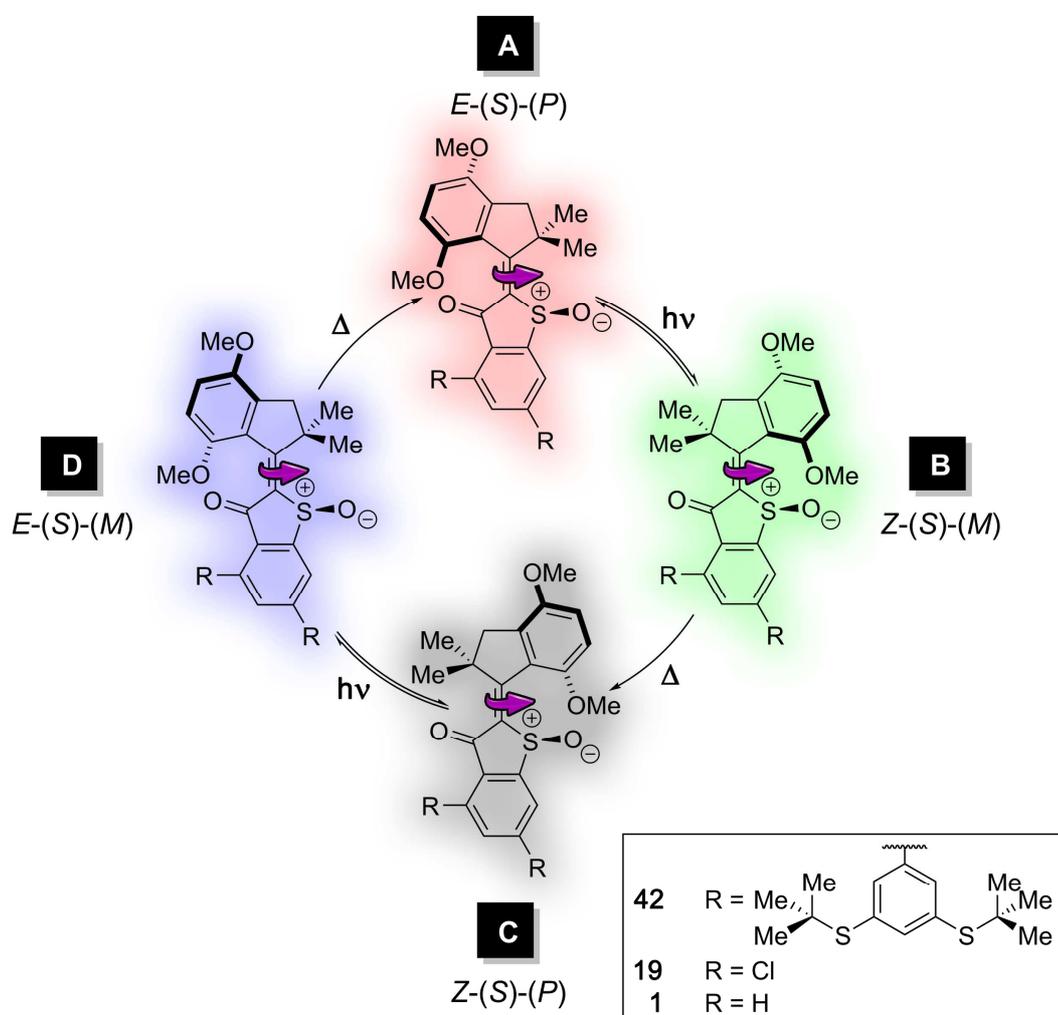


Abbildung 139 Allgemeiner Rotationszyklus der HTI-Motorderivate am Beispiel von **42**, **19** und dem unsubstituierten Vertreter **1** von Güntner *et al.*^[99] Der Mechanismus ist repräsentativ an den (*S*)-konfigurierten Isomeren gezeigt. Photochemische und thermische Schritte wechseln sich bei der Umwandlung von **A**→**B**→**C**→**D**→**A** jeweils ab.

6.3.3.1 Tieftemperatur-Untersuchungen

Um die kurzlebigen Intermediate des Rotationszyklus und eine unidirektionale Drehbewegung des Motorsystems nachweisen zu können, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die stabilen *E*- und *Z*-Isomere **A-42** und **C-42** wurden dazu in deuteriertem Toluol gelöst und ^1H -NMR-Spektren der Proben (1.5 mM) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Anschließend wurden die Lösungen im gekühlten NMR-Gerät mit Licht der Wellenlänge 450 nm bestrahlt. Unterdessen wurden in gleichmäßigen Zeitabständen weitere ^1H -NMR-Spektren gemessen. Zuletzt wurde die Veränderung der Signale im Dunkeln verfolgt. Abbildung 140 zeigt den Verlauf der Photoisomerisierung von **A-19** bzw. **C-19** während der Belichtung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Weitere Details zum Messablauf sind in Kapitel 7.2.10.3 zu finden.

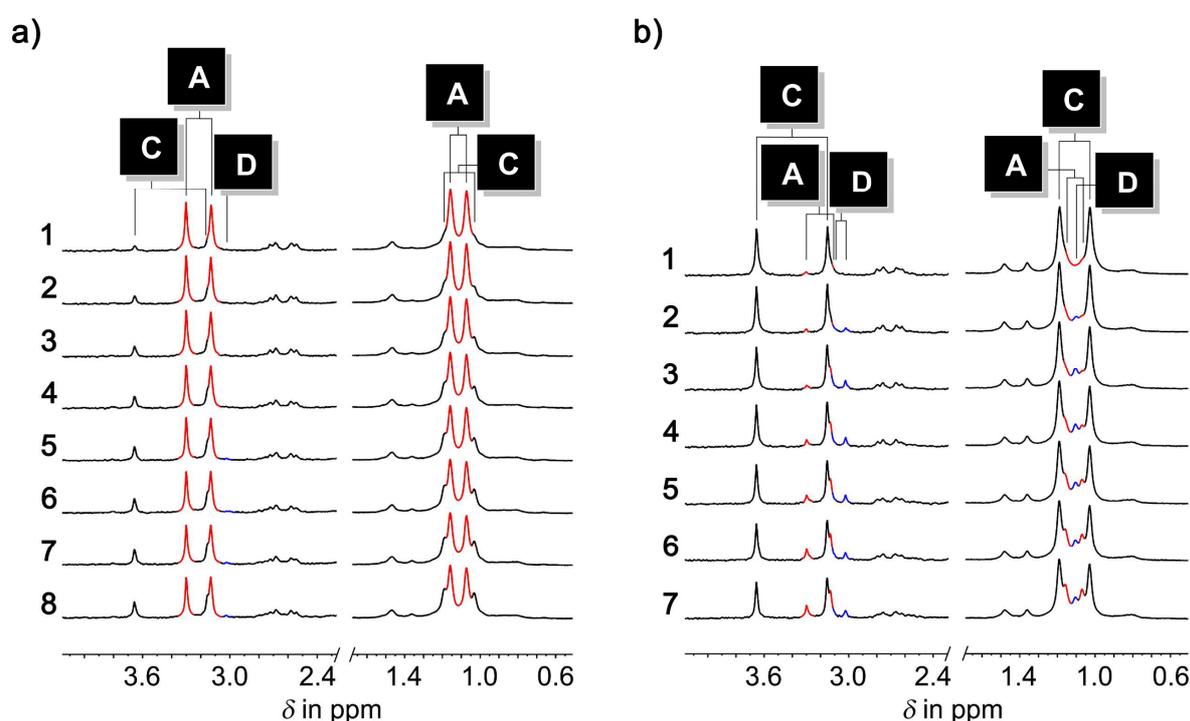


Abbildung 140 Aliphatische Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren (Toluol- d_8 , 1.5 mM, 400 MHz) während der Bestrahlung von Motor **42** mit Licht der Wellenlänge 450 nm bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$.
a) Photoisomerisierung von **A-42**. Die Spektren wurden in Intervallen von 1 min aufgenommen.
b) Photoisomerisierung von **C-42**. Die Spektren wurden in Intervallen von 20 s aufgenommen. Ausgewählte Signale des **A** (rot), **C** (schwarz) und **D** Isomers (blau) sind farblich gekennzeichnet. Für Details zum Messablauf siehe Kapitel 7.2.10.3.

Die Bestrahlung des stabilen *E*-konfigurierten **A** Isomers führt bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ direkt zur Bildung des stabilen *Z*-konfigurierten **C** Isomers (siehe Abbildung 140 **a**). Neue Signale, die zum metastabilen **B** Isomer gehören könnten, waren wie erwartet nicht beobachtbar.^[99,160,170,172] Lediglich gegen Ende des Bestrahlungsexperimentes, nach ausreichender Population von **C-42**, kann die Entstehung einer bislang unbekanntes Spezies (blau gekennzeichnet) erahnt werden. Photochemische Anregung von **C-42** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 140 **b**)) generiert zuerst eben diesen neuen Signalsatz, welcher **D-42**

zugeordnet werden kann. Anhaltende Belichtung sorgt daraufhin für eine konstante Menge an **D** Isomer, während die Konzentration an **A** Isomer steigt. Dass der Zuwachs an **A-42** keinem Photoprozess, sondern der thermisch induzierten Isomerisierung des **D** Isomers geschuldet ist, beweist die daran angeschlossene Untersuchung bei -80 °C im Dunkeln.

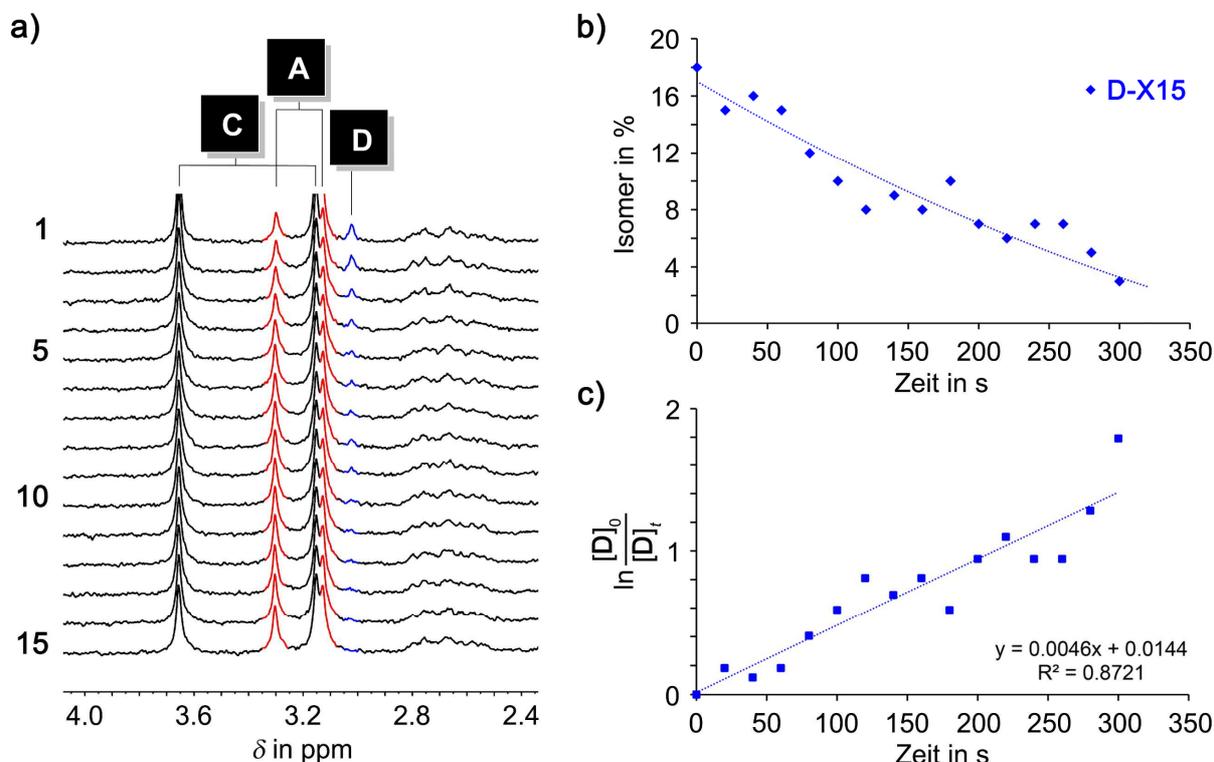


Abbildung 141 Thermische Stabilität von **D-42** bei -80 °C . **a)** Aliphatischer Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Toluol- d_8 , 1.5 mM, 400 MHz) während der thermischen Isomerisierung von photochemisch generiertem **D-42** zu **A-42**. Die Spektren wurden im Dunkeln in Intervallen von 20 s über 5 min hinweg aufgenommen. Charakteristische Signale von **A** (rot), **C** (schwarz) und **D** (blau) wurden entsprechend gekennzeichnet. Nach 5 min bei -80 °C (Spektrum **15**) wurde eine Umwandlung $> 95\%$ erreicht. **b)** Abnahme von **D-42** im Verlauf der Zeit. **c)** Linearisiertes Kinetik-Diagramm 1. Ordnung der Isomerisierung von **D-42**. Die Steigung m kann aus der Ausgleichsgeraden entnommen werden. Sie entspricht der Geschwindigkeitskonstanten und beträgt $k_{\text{D} \rightarrow \text{A}} = 0.0046\text{ s}^{-1}$. Aus dieser ergibt sich eine zugehörige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 13.20\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die thermisch induzierte Helixinversion. Details zur Messung und Auswertung sind Kapitel 7.2.10.3 und 7.2.10.5 zu finden.

Nach Abschalten der Lichtquelle wird **D-42** innerhalb von 5 min vollständig und ausschließlich in **A-42** überführt (siehe Abbildung 141 **a**) und **b**)). Der Anteil an **C** Isomer bleibt währenddessen unverändert. Wird die thermisch induzierte Helixinversion als Reaktion 1. Ordnung ausgewertet, kann die freie Aktivierungsenthalpie der Umwandlung bestimmt werden. Linearisiertes Auftragen der Abnahme von **D** gegen die Zeit liefert eine Gerade, deren Steigung m direkt der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion entspricht (siehe Abbildung 141 **c**)). Sie beträgt bei der Helixinversion von **D-42** zu **A-42** $k_{\text{D} \rightarrow \text{A}} = 0.0046\text{ s}^{-1}$ und ergibt eine zugehörige freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 13.20\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Thermodynamisch betrachtet bedeutet die vollständige Umwandlung von **D** → **A** bei -80 °C einen Gibbs-Energieunterschied von $\Delta G > 1.13\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den beiden Isomeren (siehe Gleichung 37 Kapitel 7.2.10.5). Für die Bestimmung des Grenzwertes wurde mit einer Ungenauigkeit der NMR-Messungen von 5 % gerechnet. Weitere Details zum Messablauf und zu den Auswertungen sind in Kapitel 7.2.10.3 und 7.2.10.5 zu finden.

Zusammenfassend zeigt das Oberflächensystem **42**, während Bestrahlung bei tiefer Temperatur, vollkommen analoges Verhalten zu bereits charakterisierten HTI-basierten Motoren. Das **B** Isomer war wie auch bei den Motorvorgängern bei -80 °C nicht nachweisbar. Dennoch weist das Photogleichgewicht zwischen **C** und **D** indirekt auf die Existenz eines kurzlebigen Zustandes bei der photoinduzierten Umwandlung von **A** nach **C** hin. Detaillierte Erklärungen sind in den Kapiteln 3.3.3, 3.3.4 und 4.3.3.1 nachzulesen.^[99,160,163,169,170,172]

6.3.3.2 Energieprofil des Grundzustands

Für ein besseres Verständnis der energetischen Zusammenhänge des Oberflächenmotors **42** wurden die Ergebnisse aller thermodynamischen und kinetischen Untersuchungen (siehe Kapitel 6.3.1.2 und 6.3.3.1) nochmals in Form eines Energieprofils zusammengefasst. Dieses ist in Abbildung 142 den zugehörigen Diagrammen des chlorierten Motorderivats **19** und des unsubstituierten HTI-Motors **1** der Gruppe *Dube* gegenübergestellt.^[99,161,169] Darüber hinaus sind die quantenchemisch berechneten Energiewerte (B3LYP/6-311G(d,p)) des Oberflächenmotors **42** gezeigt. Zu beachten gilt, dass die experimentellen Energien der Motorderivate in einem Temperaturfenster von -90 °C bis 100 °C sowie CD_2Cl_2 bzw. Toluol-*d*₈ als Lösemittel bestimmt wurden, während die DFT-Optimierungen von **42** unter der Annahme des absoluten Nullpunktes sowie Vakuum durchgeführt wurden.

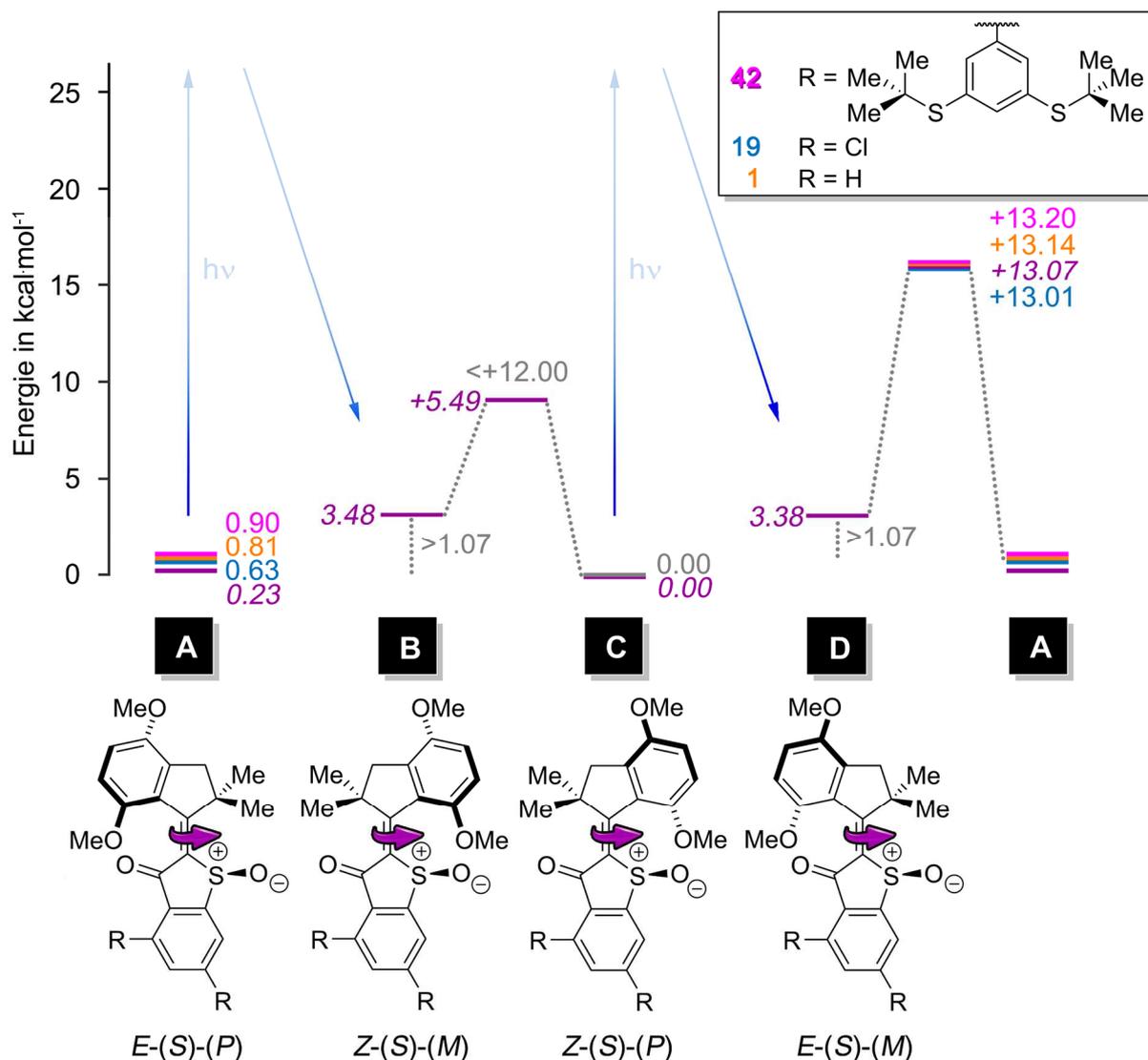


Abbildung 142 Experimentell (pink) sowie quantenchemisch (B3LYP/6-311G(d,p)) berechnetes Energieprofil (lila) des Oberflächenmotors **42**. Zur Einordnung sind die experimentell bestimmten Energielandschaften des chlorierten Motorderivats **19** (blau) und unsubstituierten HTI-Motors **1** (orange) von Güntner *et al.* gezeigt.^[99,161,169] Die Energien sind in kcal·mol⁻¹ angegeben und können mithilfe der farblichen Kennzeichnung den entsprechenden HTI-Motoren zugeordnet werden. Die Molekülstrukturen sind beispielhaft an den verallgemeinerten (*S*)-konfigurierten Isomeren gezeigt. Die grauen Zahlen gelten gleichermaßen für alle experimentell bestimmten Energieprofile.

Auf den ersten Blick wird deutlich, dass es sich beim Oberflächenmotor **42** ebenfalls um einen funktionierenden molekularen Motor handeln muss. Die Drehbewegung erfolgt tatsächlich wie erwartet nach dem bekannten Rotationsmechanismus HTI-basierter Motoren (siehe Kapitel 3.3.3, 3.3.4 und 4.3.3.1). Im Zuge einer 360°-Rotation werden insgesamt vier Diastereomere in definierter Reihenfolge **A**→**B**→**C**→**D**→**A** ineinander überführt. Photochemische und thermische Schritte wechseln sich dabei ab, wobei weitere Prozesse letztlich für die Unidirektionalität der Drehbewegung ausschlaggebend sind.

Das Z-konfigurierte Isomer **C-42** stellt die thermodynamisch stabilste Form dar. Neben **C** ist bei 23 °C auch **A-42** stabil, liegt jedoch $0.90 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch höher. Die quantenchemischen Berechnungen sagen die bevorzugte Konformation korrekt voraus. Allerdings ist die prognostizierte Energiedifferenz mit $0.23 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ etwas unterhalb des experimentell bestimmten Wertes. Bestrahlung von **C-42** führt zur Bildung des metastabilen Isomers **D-42**, welches thermisch induziert in **A-42** übergeht. Diese ausschließliche sowie vollständige Umwandlung von **D** → **A** zeigt, dass die 180°-Drehung, zusammengesetzt aus photochemischer Isomerisierung der Doppelbindung und thermischer Inversion der Helix, unidirektional verlaufen muss. Als freie Aktivierungsenthalpie für den thermischen Prozess wurden $13.20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt. Zudem muss der Gibbs-Energieunterschied zwischen den Isomeren **A** und **D** $> 1.07 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen. Die quantenchemischen Rechnungen bestätigen diese Ergebnisse. Das **D** Isomer liegt laut diesen $3.38 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ über dem thermodynamischen Minimum **C**. Für die Barriere der Helixinversion **D** → **A** wurde mit $13.07 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ein sehr ähnlicher Wert vorausgesagt. Der zweite Teil der Drehbewegung verläuft auf analoge Weise. Photochemische Anregung von **A-42** generiert das metastabile **B-42**, welches thermisch induziert in **C-42** umgewandelt wird. Quantenchemische Rechnungen schätzen **B-42** $3.48 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch höher liegend als **C-42** und die freie Aktivierungsenthalpie für die entsprechende Helixinversion **B** → **C** auf nur $5.49 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, was bei -80 °C einer Halbwertszeit von etwa $3\cdot 10^{-7} \text{ s}$ für **B-42** entsprechen würde. Die DFT-Optimierungen erklären, warum **B-42** bei -80 °C nicht beobachtbar ist und Photoisomerisierung von **A-42** augenscheinlich sofort zu **C-42** führt.

Ein direkter Vergleich der experimentellen Energiewerte von **42** mit denen von **1** bzw. **19** zeigt, dass die Ankereinheiten keinen signifikanten Einfluss auf das Energieprofil des HTI-Motors ausüben. Die energetische Anordnung der Isomere ist bei allen Motorderivaten gleich. **C** stellt jeweils das thermodynamische Minimum dar. **A-42** ist im Vergleich zu den anderen beiden **A** Isomeren leicht destabilisiert (siehe auch Kapitel 6.3.1.2), was jedoch keinen direkten Einfluss auf die Motorfunktion selbst hat. Sämtliche thermischen Umwandlungen der Derivate laufen vollständig ab, sodass bei allen Motoren Unidirektionalitäten $> 95 \%$ angenommen werden können. Auch die freien Aktivierungsenthalpien der Helixinversionen lassen keinen signifikanten Einfluss der Substituenten erkennen. Die thermischen Barrieren der Umwandlungen von **B** → **C** wurden bei allen gezeigten Motoren experimentell $< 12.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt. Quantenchemische Rechnungen sagen für eben diese vergleichbare Werte von $5.9 \pm 0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für alle Motoren voraus (siehe Abbildung 51 für **1** und Abbildung 86 für **19**). Noch ähnlicher verhalten sich die thermischen Barrieren der Helixinversion von **D** → **A**. Diese konnten experimentell mit Werten um $13.1 \pm 0.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden. Resultierend daraus bewegen sich auch die theoretisch erreichbaren Maximalgeschwindigkeiten der Motoren in derselben Größenordnung von 1–2 kHz extrapoliert auf 22 °C (siehe Kapitel 7.2.10.5 Gleichung 35). Für ausführliche und detaillierte Erklärungen zu den Motoreigenschaften und Bestimmung der Kennzahlen wird an dieser Stelle auf Kapitel 3.3.3, 3.3.4 und 4.3.3.1 verwiesen.

Zusammenfassend zeigt dieser Vergleich nochmals, dass Substitution am Thioindigo-Teil, anders als am Indanon-Teil, kaum Einfluss auf das Energieprofil eines HTI-basierten molekularen Motors hat (vergleiche auch Kapitel 3 und 4). Das Einführen der Ankereinheiten eröffnet somit die Möglichkeit das Anwendungsgebiet HTI-basierter molekularer Motoren von organischen Lösemitteln auf metallische Oberflächen zu erweitern, ohne dabei an Funktionalität oder Performance (z. B. Unidirektionalität, Maximalfrequenz, Absorptionseigenschaften etc.) in Lösung einbüßen zu müssen. Ob sich diese funktionalisierten Motoren tatsächlich auf metallische Oberflächen anbringen lassen und wie sich diese in der neuen Umgebung verhalten, wird im nachfolgenden Unterkapitel erstmals untersucht.

6.3.4 Oberflächen-Messungen mittels STM

Sämtliche Untersuchungen der molekularen Motoren auf Oberflächen wurden mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (STM) unterstützend durch *Dr. Alexander Riss*^[X] und *Dr. Knud Seufert*^[XI] aus der Arbeitsgruppe *Auwärter* der Technischen Universität München (TUM) durchgeführt. Informationen zum Geräteaufbau, zur Probenvorbereitung und zum allgemeinen Messprinzip sind in Kapitel 7.2.9 zu finden.

6.3.4.1 Aufdampfen HTI-basierter Motoren auf metallische Oberflächen

HTI-basierte Strukturen wurden zuvor noch nie mittels STM oder anderer ultrahochauflösender mikroskopischer Methoden auf metallischen Oberflächen untersucht. Daher galt es zunächst passende Parameter für eine Aufbringung dieser auf ein Substrat zu finden.

Der hier verwendete STM-Aufbau nutzt organische Molekularstrahlepitaxie (*engl. Organic Molecular Beam Epitaxy, OMBE*) zum Aufdampfen des Adsorbats auf zuvor entsprechend vorbereitete, reine Oberflächen (Details siehe Kapitel 7.2.9). Unter Ultrahochvakuum wird durch Heizen eines Probenriegels ein gerichteter Molekülstrahl erzeugt. Die Bedeckung der Oberfläche wird über die Tiegeltemperatur (T_{Tiegel}) sowie die Dauer der Bedampfung reguliert. Eine bewegliche Blende erlaubt dabei einfache Kontrolle über die Exposition des Substrates gegenüber dem Molekülstrahl. Für einen möglichst geringen Luft- und Feuchtigkeitseintrag in das STM-System wird die OMBE mit frisch befüllten Probenriegeln 12–16 h unter Vakuum bei 120 °C ausgeheizt, bevor die Schleuse zur Kopplung an den Präparationsraum geöffnet wird.

In einem ersten Vorversuch sollte ein Gemisch aus **A-42** und **C-42** (Tiegel I) auf eine Ag(111)-Oberfläche aufgedampft werden. Da der Oberflächenmotor ein hohes Molekulargewicht von 872.3095 g·mol⁻¹ mit sich bringt und die Schmelzpunkte der Isomere auf 159 °C bzw. 163 °C bestimmt wurden, sollte mit einer Tiegeltemperatur von $T_{\text{Tiegel}} = 350$ °C gestartet werden. Das Substrat wurde 10 min dem Molekularstrahl ausgesetzt und im Anschluss mikroskopisch in der STM-Kammer untersucht. Da keine zufriedenstellende Bedeckung beobachtet werden konnte, wurde die Temperatur

des Tiegels I um 25 °C erhöht und die Präparation wiederholt. Auf diese Weise wurden Tiegeltemperaturen zwischen 350 °C und 600 °C sukzessive untersucht, ohne dass passende Parameter zur Aufbringung von **42** gefunden werden konnten.

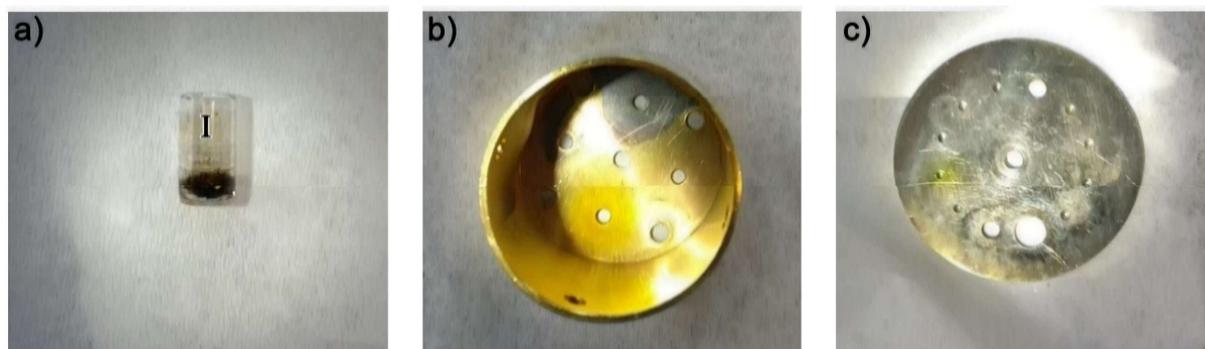


Abbildung 143 Teile der OMBE nach Versuch der Aufbringung von **42** mittels sukzessiver Erhöhung der Tiegeltemperatur von 350 °C auf 600 °C. a) Probentiegel (I), b) Kappe des Heizelementes und c) beweglicher Blende.

Öffnen der OMBE zeigte einen schwarz verkohlten Probentiegel I (siehe Abbildung 143 a)). Eine Tiegeltemperatur von 600 °C ist damit deutlich zu heiß für eine Bedampfung und zerstört den organischen Oberflächenmotor **42**. Gelbe Ablagerungen auf der Kappe des Heizelementes (siehe Abbildung 143 b)) belegten im gleiche Zuge dennoch, dass im Laufe des Experimentes eine erfolgreiche Verdampfung stattgefunden haben muss. Nachdem alle STM-Bilder dieses Versuchs stets eine unzureichende Bedeckung zeigten und auf der Blende in geschlossener Position deutliche Ablagerungen von **42** zu finden waren (siehe Abbildung 143 c)), wurde eine angemessene Tiegeltemperatur < 350 °C vermutet, die jeweils nur kurz während des Aufheizens durchlaufen worden sein muss.

Vor diesem Hintergrund wurde ein weiterer Aufdampfversuch unter Verwendung eines neuen Tiegels (II) gefüllt mit **A-42** und **C-42** gestartet. Getestet werden sollten nun niedrigere Temperaturen im Bereich von 160–300 °C. Um den Prozess zu beschleunigen, wurde diesmal kein Substrat bedampft und mikroskopisch untersucht, sondern lediglich die Blende der OMBE als Indikator für die Stärke des Molekularstrahls verwendet. Dazu wurde die jeweilige T_{Tiegel} eingestellt und für 10 min gehalten, bevor diese erhöht und die Blende um 90° auf eine andere geschlossene Position verdreht wurde.

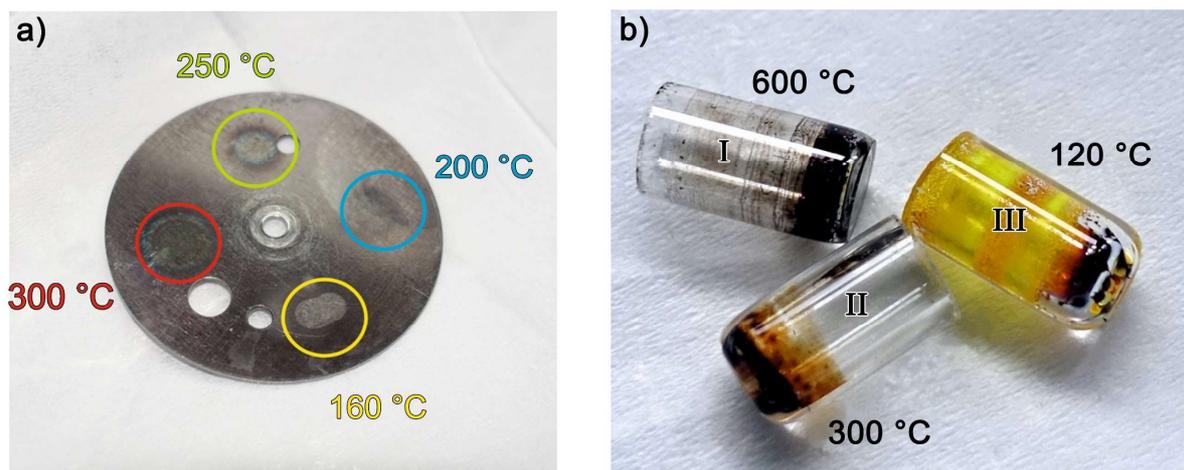


Abbildung 144 a) Blende der OMBE nach Erhitzen des Tiegels II mit **42** auf Temperaturen zwischen 160 °C und 300 °C. Die Blende wurde nach jedem Temperatursprung um 90° verdreht. Die Positionen, die dem Molecularstahl ausgesetzt waren, wurden den jeweiligen T_{Tiegel} zugeordnet. b) Probentiegel I-III mit **42** nach Exposition unterschiedlicher Temperaturen.

Wie aus Abbildung 144 a) ersichtlich wird, beginnt ein erstes merkliches Verdampfen von **42** ab $T_{\text{Tiegel}} = 200$ °C. Mit steigender Tiegeltemperatur nehmen die Ablagerungen an der Blende zu, wobei die Verfärbungen an den Positionen von 250 °C und 300 °C ähnlich stark ausgeprägt sind. Der Probeninhalt des für diesen Versuch verwendeten Tiegels II (siehe Abbildung 144 b)) besitzt nach Erwärmen auf 300 °C noch einen orange-braunen Farbton. Er ist im Vergleich zum Tiegel III, der lediglich beim Ausheizen der OMBE einer Temperatur 120 °C ausgesetzt war, etwas dunkler. Dies spricht zwar bereits für eine leichte Degradierung von **42**, jedoch ist die Probe nicht gänzlich verkohlt wie im Falle des Tiegels I, der bis 600 °C erhitzt wurde. Zum Aufdampfen HTI-basierter Oberflächenmotoren mittels OMBE eignen sich demnach Temperaturen um 270 °C, wobei prinzipiell niedrigere Temperaturen zu bevorzugen sind, um die Probe möglichst geringfügig zu stressen.

Da die OMBE Platz für maximal drei Tiegel bietet und I ohnehin nicht mehr verwendbar war, wurde der Probeninhalt von Tiegel III aufgeteilt. Die in den folgenden beiden Unterkapiteln 6.3.4.2 und 6.3.4.3 beschriebenen Oberflächenmessungen stammen aus Präparationen mit Tiegel II, befüllt mit **A-42** und **C-42** und zuvor auf 300 °C erhitzt (siehe Abbildung 144 b) II), sowie III und III', jeweils befüllt mit enantiomerenreinem **C-42** und zuvor lediglich dem Ausheizprozess bei 120 °C ausgesetzt (siehe Abbildung 144 b) III). Ob es sich bei Letzterem um das (*R*)- oder (*S*)-konfigurierte Isomer handelt, ist unklar, da im Rahmen dieser Arbeit keine CD-Messungen oder Kristallisationen von **42** erfolgen konnten. Verwendet wurde jedoch das zuletzt eluierende **C-42** (HPLC Fraktion 4) aus dem Aufreinigungsprozess (CHIRALPAK IC, *n*Hept:EtOAc 9:1).

6.3.4.2 Oberflächenmotor 42 auf Ag(111)

Abbildung 145 zeigt Bilder der ersten Präparation von **42** auf einer Ag(111)-Oberfläche im Anschluss an die oben beschriebenen Vorversuche. Der Probentiegel mit Gemisch aus **A-42** und **C-42** (Tiegel II) wurde auf 267 °C erhitzt und das Substrat für 5 min dem Molekularstrahl ausgesetzt.

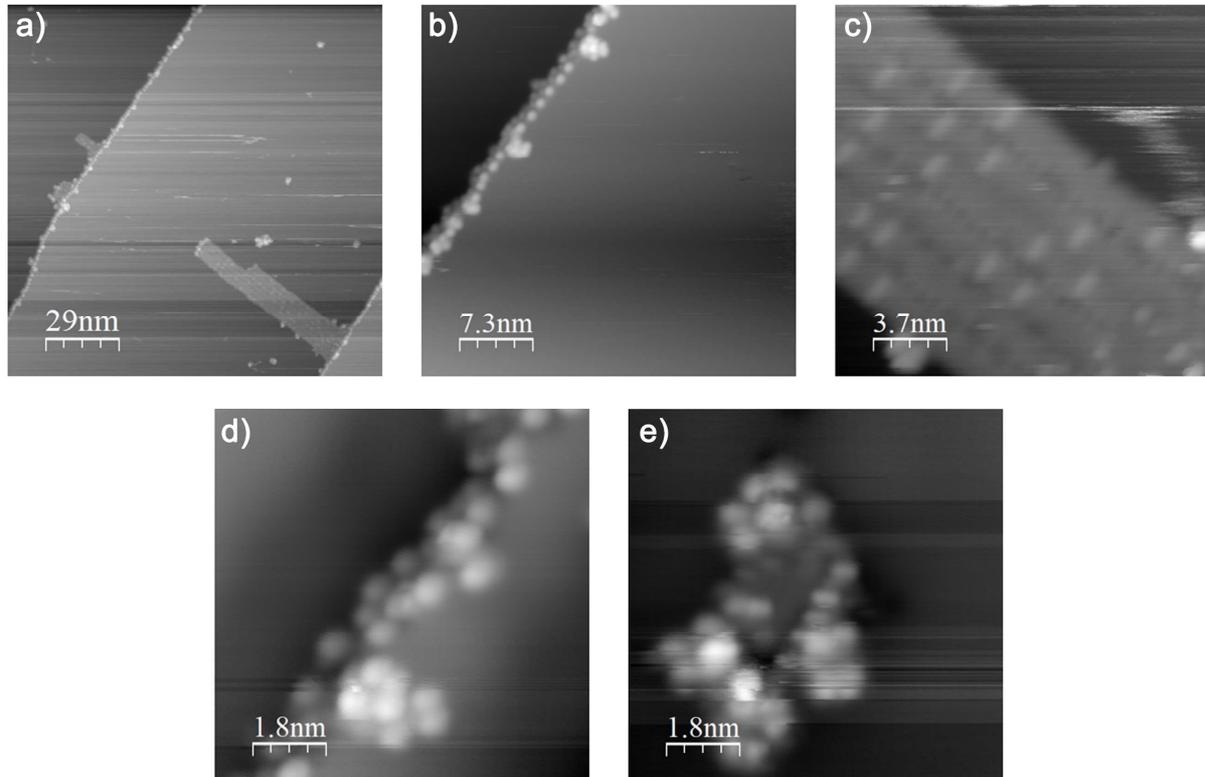


Abbildung 145 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a)–e)** einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit einem Gemisch aus **A-42** und **C-42** (Tiegel II, $T_{\text{Tiegel}} = 267$ °C, 5 min).

Unter diesen Bedingungen konnte lediglich eine sehr geringe Bedeckung der Oberfläche erzielt werden (siehe Abbildung 145 **a)**). Die organischen Ablagerungen waren hauptsächlich an den Stufenkanten der Ag(111)-Oberfläche wieder zu finden (siehe Abbildung 145 **b)** und **d)**). Vereinzelt konnten aber auch geordnete Inseln (siehe Abbildung 145 **c)**) sowie ungeordnete Agglomerate mehrerer Moleküle (siehe Abbildung 145 **e)**) beobachtet werden.

Dass die Strukturen nach dem Aufdampfen mobil auf der Oberfläche vorlagen, beweisen die STM-Aufnahmen aus Abbildung 146. Sie zeigen beispielhaft ein ungeordnetes Agglomerat und dessen Veränderungen im Zuge wiederholter lateraler Manipulation.

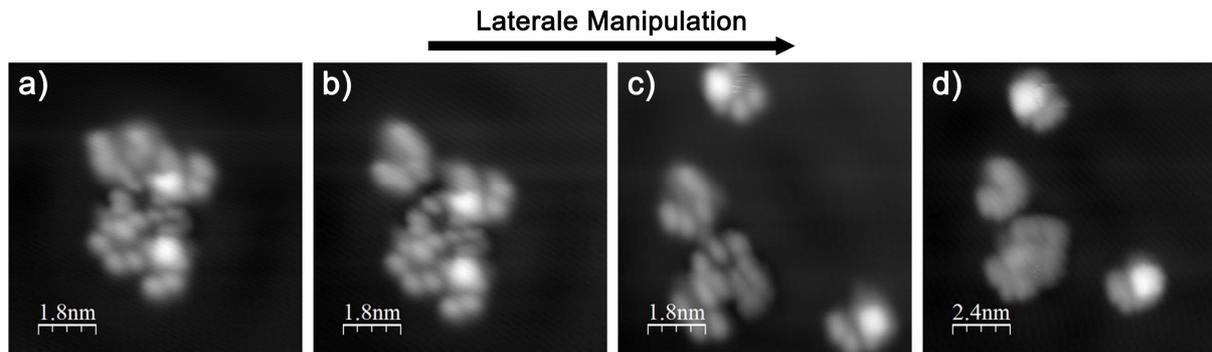


Abbildung 146 STM-Aufnahmen einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit einem Gemisch aus **A-42** und **C-42** (Tiegel II, $T_{\text{Tiegel}} = 267\text{ °C}$, 5 min). **a)–d)** zeigt den Verlauf der wiederholten lateralen Manipulation eines zu Beginn ungeordneten Agglomerats.

Mithilfe der STM-Spitze gelang es Agglomerate in kleinere Bestandteile auseinander zu ziehen. Strukturen konnten erfolgreich auf der Oberfläche verschoben und gedreht werden. Eine präzise Kontrolle über die Bewegungsrichtung oder den zu verschiebenden Bestandteil eines Agglomerates war jedoch nicht gegeben.

Für weitere Untersuchungen sollte ein Ag(111)-Substrat mit größerer Bedeckung von **A-42** und **C-42** hergestellt werden. Um dies zu erreichen, wurde Tiegel II erneut auf 270 °C erhitzt, jedoch die Dauer der Bedampfung von zuvor 5 min auf nun 30 min angepasst. Abbildung 147 gibt einen Überblick über die Beschaffenheit der Oberfläche nach dieser Präparation.

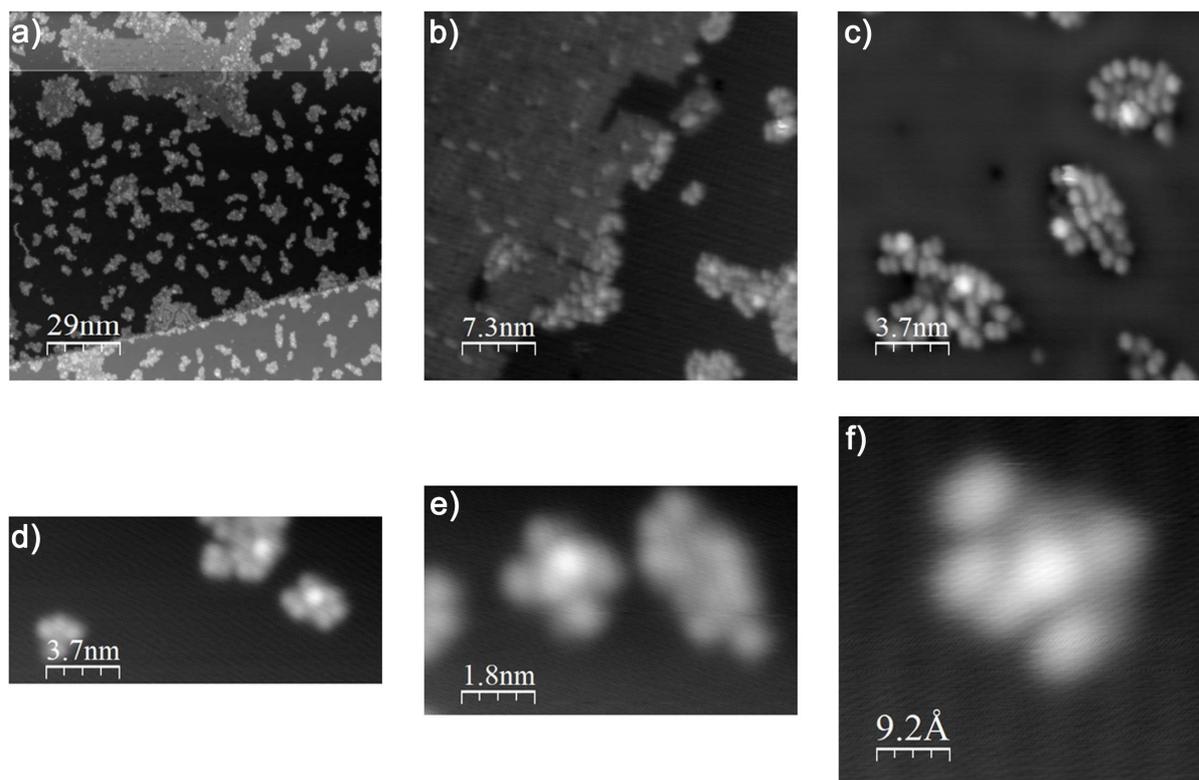


Abbildung 147 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a**–**f**) einer Ag(111)-Oberfläche mit größerer Bedeckung an einem Gemisch aus **A-42** und **C-42** (Tiegel II, $T_{\text{Tiegel}} = 270\text{ °C}$, 30 min).

Durch die länger anhaltende Bedampfung konnte erfolgreich ein deutlich höherer Grad an Bedeckung erzielt werden. Neben den Stufenkanten wurden große Teile der Ag(111) Oberfläche selbst mit Adsorbat bedeckt (siehe Abbildung 147 **a**). Analog zur vorangegangenen Präparation konnten auch hier verschiedenen Anordnungen auf dem Substrat beobachtet werden. Neben größeren geordneten Inseln mit bis zu 100 nm Durchmesser waren ungeordnete Agglomerate im Bereich von 4–30 nm sowie kleinere Strukturen in der Größenordnung von rund 2 nm identifizierbar (siehe Abbildung 147 **b**–**f**). Die Höhe variierte dabei im Bereich von 0,2–0,8 nm. In allen beschriebenen Anordnungen waren in unregelmäßigen Positionen hellere Punkte zu verzeichnen. Ein klares Strukturmuster war selbst in den geordneten Inseln nicht erkennbar und eine Differenzierung einzelner Motormoleküle an dieser Stelle nicht möglich. Die geringe Höhe lässt jedoch liegende Strukturen vermuten, da diese aufrecht stehend rund 1,5 nm betragen müssten (siehe auch Kapitel 4.3.1.1 Abbildung 121 und Abbildung 122).

Um eine kombinierte Anordnung verschiedener Isomere von **42** auszuschließen zu können und ein Verständnis der Strukturen auf der Oberfläche zu erleichtern, sollte eine Präparation mit enantiomerenreinem **C-42** durchgeführt werden. Tiegel III wurde auf 250 °C erhitzt und das Ag(111) Substrat für 30 min dem resultierenden Molekularstrahl ausgesetzt.

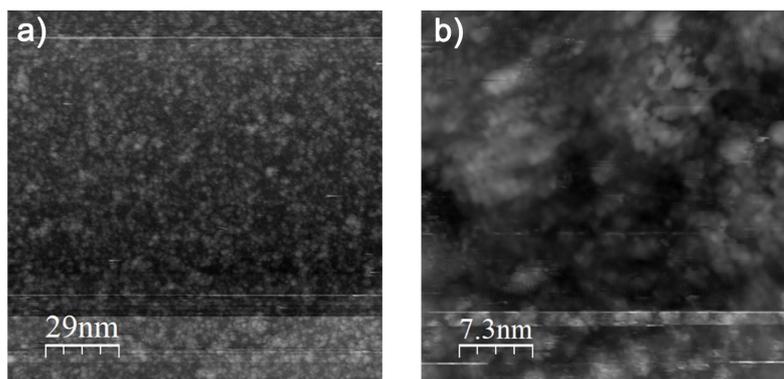


Abbildung 148 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a)** und **b)** einer Ag(111)-Oberfläche völlig bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III, $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 30 min).

Wie Abbildung 148 zeigt, wurde unter diesen Bedingungen mehr als eine Monolage auf die Oberfläche aufgedampft.

Da weitere Untersuchung bei diesem Bedeckungsgrad nicht zielführend gewesen wären, wurde die Präparation sofort mit $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, aber reduzierter Aufdampfzeit von 2 min wiederholt.

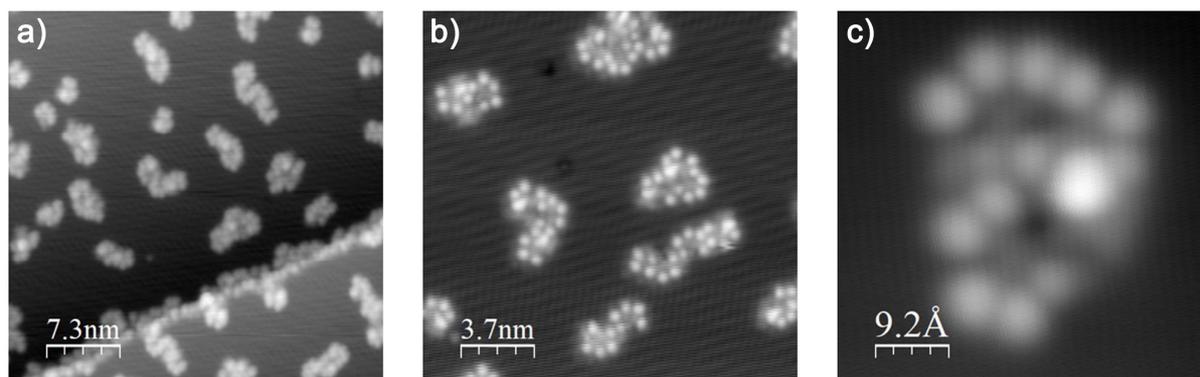


Abbildung 149 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a)–c)** einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III, $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min).

Mit diesen Parametern konnte eine zufriedenstellende Bedeckung der Oberfläche erreicht werden.

Für die reduzierte Aufdampfzeit von nur 2 min bei Tiegel III im Vergleich zu 30 min bei Tiegel II lassen sich zwei mögliche Erklärungen finden. Zum einen könnte enantiomerenreines **C-42**, aufgrund geringerer Wechselwirkungen im Feststoff, tatsächlich leichter flüchtig sein als eine Mischung aus mehreren Isomeren von **42**. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die 300 °C aus den Vorversuchen im Falle des Tiegels II durch die damit verbundene partielle Zersetzung der Probe einen schwächeren Molekularstrahl bedingt haben.

Auch bei Bedampfung mit enantiomerenreinem **C-42** war das Adsorbat stets entlang der Stufenkanten des Ag(111)-Substrates zu finden (siehe Abbildung 149). Anders als bei den Präparationen aus dem Isomergemisch konnten auf der übrigen Oberfläche hier jedoch keine großen geordneten Inseln,

sondern lediglich kleinere ungeordnete Agglomerate bis 10 nm und vermeintlich einzelne Einheiten in der Größenordnung von 2 nm beobachtet werden.

Mithilfe von dI/dV -Spektroskopie (Details siehe Kapitel 7.2.9) sollten tiefere Einblicke in die Beschaffenheit der elektronischen Struktur erhalten werden. Ein vermeintlich einzelnes Motormolekül wurde dazu mit unterschiedlich angelegten mittleren Spannungen vermessen.

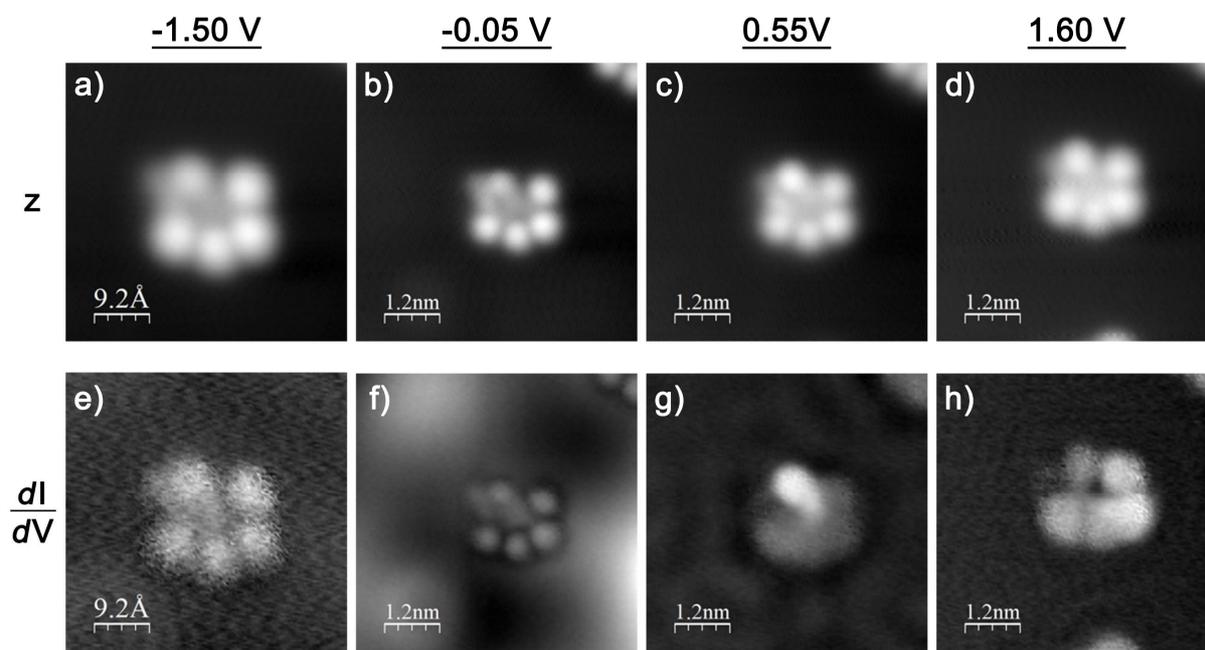


Abbildung 150 dI/dV -spektroskopische Aufnahmen eines Ausschnittes einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III, $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min) bei unterschiedlich angelegten mittleren Spannungen zwischen STM-Spitze und Probe. Gezeigt sind jeweils die Spitzenhöhe als z-Kanal (a)–d) sowie die Änderungen des Tunnelstroms als dI/dV -Kanal (e)–h) bei Spannungen im Bereich von -1.50 V bis 1.60 V.

Sowohl die z-Kanäle als auch der dI/dV -Kanäle der Messungen zeigen, dass vier kreisförmige Untereinheiten der Struktur sehr ähnliche elektronische Eigenschaft besitzen. Diese sind in einem Halbkreis zueinander angeordnet und lassen bei unterschiedlich angelegten Spannungen jeweils analoge Form und Färbung in den jeweiligen STM-Bildern erkennen. Diesem Kranz gegenüber befindet sich eine weitere auffällige Position der Struktur, die jedoch ein abweichendes elektronisches Verhalten zeigt (siehe Abbildung 150 g).

Intuitiv lassen die vier analogen Untereinheiten auf die vier Ankerpunkte der beiden Ankereinheiten, in Form der S-*t*Bu-Gruppen, schließen. Damit lässt sich ein Strukturmodell von **C-42** in die STM-Bilder einbetten. Abbildung 151 zeigt den Strukturvorschlag repräsentativ anhand des z-Kanals der Messung mit -1.50 V und des dI/dV -Kanals der Messung mit -0.05 V mittlerer angelegter Spannung.

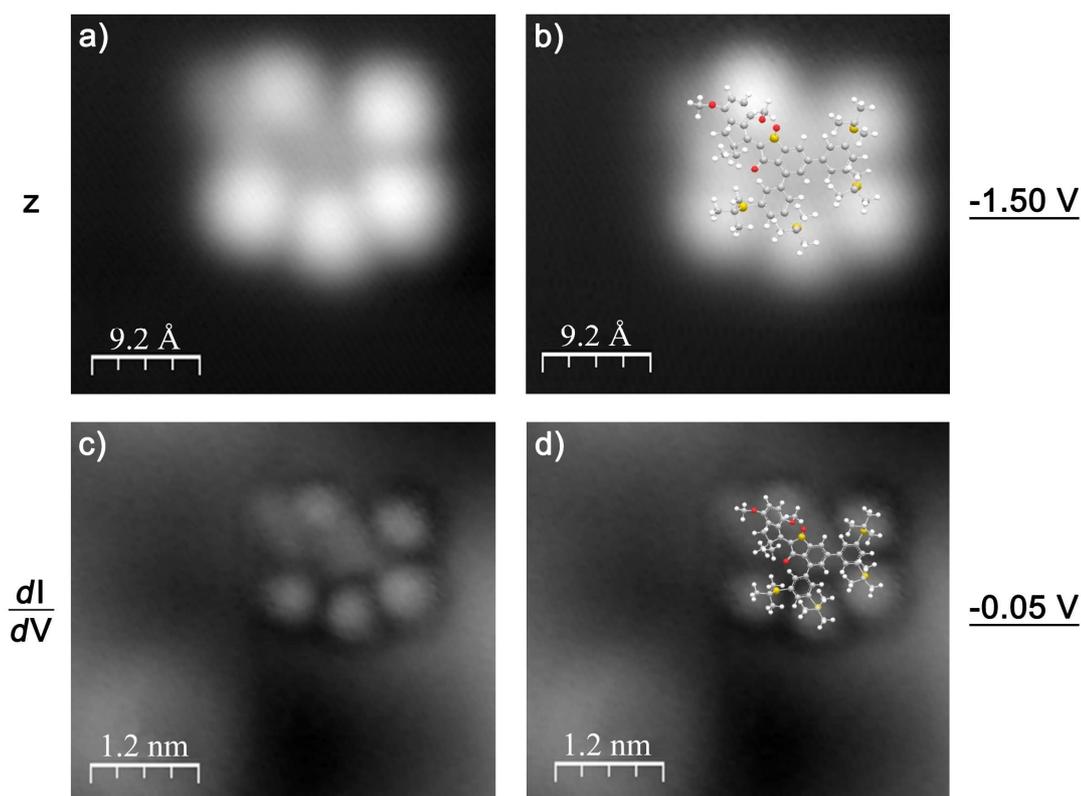


Abbildung 151 Vergrößerung zweier dI/dV -spektroskopischer Aufnahmen der Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III, $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min). **a)** und **b)** zeigen den z -Kanal gemessen mit -1.50 V (siehe Abbildung 150 **a)**) mit und ohne Strukturvorschlag im Vergleich. **c)** und **d)** zeigen den dI/dV -Kanal der Messung mit -0.05 V (siehe Abbildung 150 **f)**) mit und ohne Strukturvorschlag.

Wird von einer annähernd planaren Struktur von **C-42** ausgegangen, passt das Modell sowohl von der Geometrie als auch der Molekülgröße (siehe auch Kapitel 4.3.1.1 Abbildung 121 und Abbildung 122) sehr gut in die aufgezeichneten elektronischen Abbildungen. Die zugehörigen Höhenprofile $< 0.5\text{ nm}$ bestätigen flach liegende Strukturen auf dem Substrat. Grund hierfür sind vermutlich die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem π -System der aromatischen Ringe des molekularen Motors und der Silberoberfläche.

Die Aufnahmen belegen damit eindeutig, dass der Oberflächenmotor **42** erfolgreich mitsamt vollständiger Ankereinheiten auf die Ag(111)-Oberfläche aufgebracht werden konnte, allerdings keine aufrechtstehenden Strukturen erhalten worden sind.

Um zu untersuchen, ob die Motormoleküle nachträglich aufgerichtet werden können, sollte dem System kinetische Energie in Form einer Hitzebehandlung (Annealing) zugeführt werden. Die thermische Energie sollte zum einen die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem π -System des Motors und der Oberfläche stören und so das Adsorbat von der Oberfläche lösen. Zum anderen sollte diese die Abspaltung der *t*Bu-Gruppen induzieren und stärkere Ankergruppen freilegen. Im Idealfall würde die Kombination beider Effekte ein Aufrichten der Molekülstrukturen ermöglichen.

Abbildung 152 zeigt die Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (siehe Abbildung 148, Abbildung 149 und Abbildung 150) nach Erhitzen für 10 min auf 200 °C.

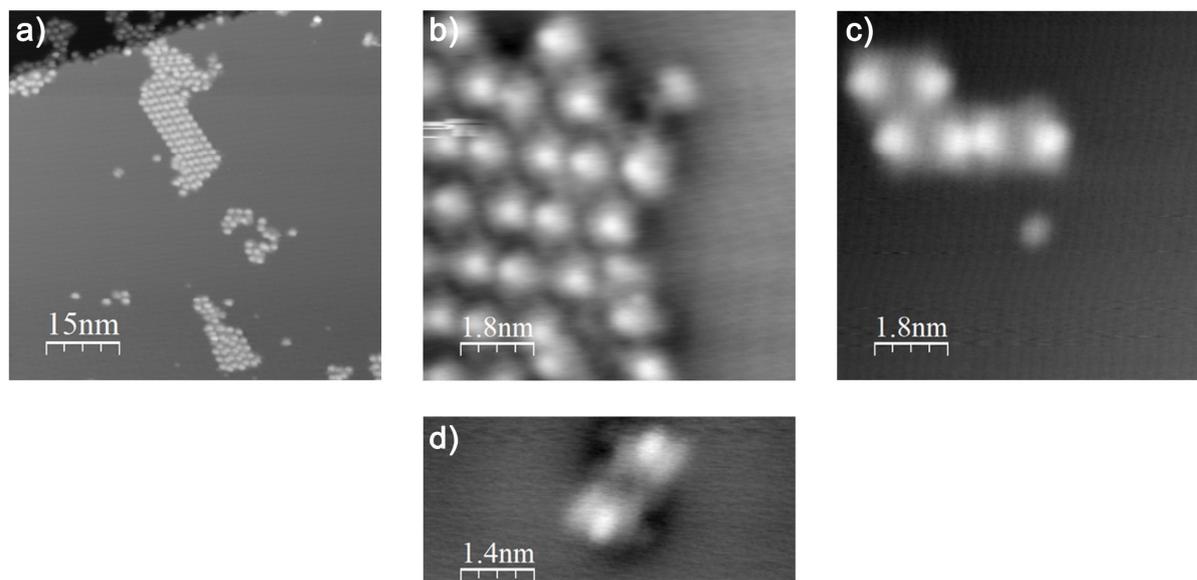


Abbildung 152 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a)–d)** einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III, $T_{\text{Tiegel}} = 250$ °C, 2 min) und nach 10 min Annealing bei 200 °C.

Durch das Annealing nahm der Bedeckungsgrad der Oberfläche ab (siehe Abbildung 152 **a)** und Abbildung 149 **a)**). Die thermische Energie führte zur teilweisen Ablösung des Adsorbats, aber auch zur Neuordnung der Moleküle auf der Oberfläche. Beobachtbar waren sowohl größere geordnete Inselstrukturen (~ 30 nm) als auch kleinere Zusammenlagerungen und Einzelstrukturen. Auffällig ist, dass dabei eine Art Paarbildung begünstigt zu werden scheint (siehe Abbildung 152 **d)** sowie **b)** und **c)**). Nach dem Annealing waren die Moleküle deutlich stärker auf der Oberfläche verankert als zuvor. Mittels lateraler Manipulation konnten weder Inseln noch einzelne Strukturen auseinandergezogen oder verschoben werden (siehe Abbildung 146), was eine erfolgreiche Abspaltung der *t*Bu-Gruppen vermuten lässt.

Im Laufe der Untersuchungen konnte eine besonders scharfe STM-Spitze erhalten werden, wie die Bilderreihe aus Abbildung 153 zeigt.

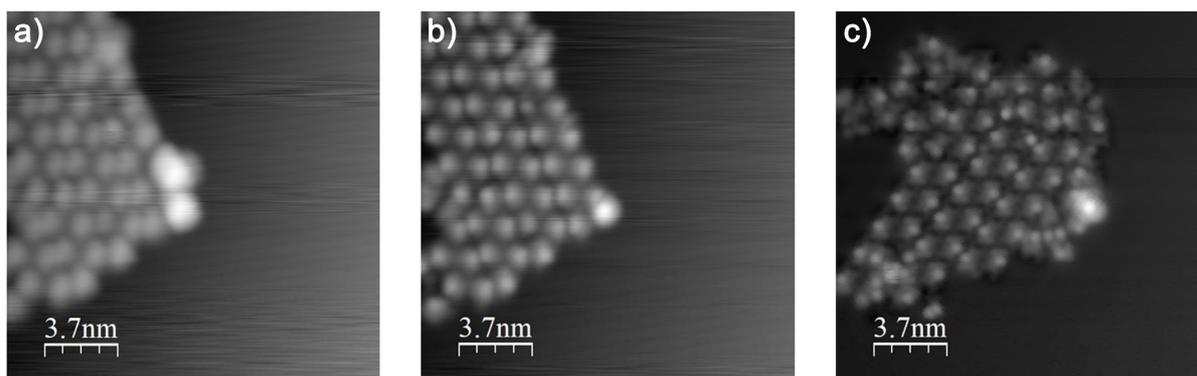


Abbildung 153 STM-Aufnahmen einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III, $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min) und nach 10 min Annealing bei 200 °C . Während der Messungen von **a)** über **b)** nach **c)** nahm die Schärfe der STM-Spitze zu, wodurch deutlich höher aufgelöste Bilder erhalten wurden.

In allen Bildausschnitten ist stets die gleiche geordnete Molekülinsel abgebildet. Bedingt durch die hohe Auflösung lässt sich die definierte Anordnung der Moleküle (siehe **Abbildung 153 c)** und **Abbildung 154 a)**) besonders gut erkennen. Anhand einer vergrößerten, hochaufgelöste STM-Aufnahme gelang auch nach dem Annealing ein eindrucksvoll stimmiger Strukturfit.

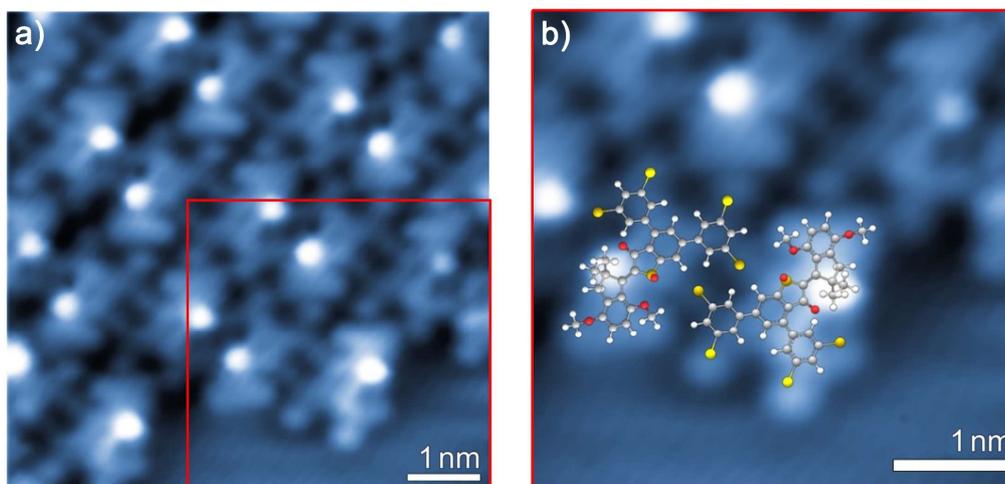


Abbildung 154 STM-Aufnahmen einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III, $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min) und nach 10 min Annealing bei 200 °C . **b)** Zeigt die Vergrößerung des rot markierten Ausschnitts aus **a)** mit Strukturvorschlag von **C-42** ohne *t*Bu-Gruppen. Für einen stärkeren Kontrast wurde die Farbgebung der beiden Ausschnitte ins bläuliche angepasst.

Abbildung 154 b) zeigt zwei in die Inselstruktur eingebettete Motormoleküle **C-42** ohne *t*Bu-Gruppen. Bei weiterhin planarer Anordnung auf der Oberfläche passen Größe und Geometrie der Modelle sehr gut zu den abgebildeten elektronischen Strukturen. Die gesamte Insel aus **Abbildung 154 a)** besteht demzufolge aus den gleichen *Z*-konfigurierten Motormolekülen. Die Anordnung der Motoren scheint in intermolekularen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen und den Wasserstoffen der Thioindigo-Teile sowie der Ankereinheiten begründet. Die beiden Modelle zeigen repräsentativ

auch die geometrische Anordnung der Motormoleküle in den beobachteten Pärchenstrukturen (siehe Abbildung 152 **d**)).

Durch das Annealing konnten somit erfolgreich die *t*Bu-Gruppen abgespalten und stärker bindende Ankergruppen erhalten werden. Allerdings wurde durch die thermische Energiezufuhr kein nachträgliches Aufrichten der Strukturen erzielt.

6.3.4.3 Oberflächenmotor 42 auf Au(111)

Der Wechsel auf eine Au(111)-Oberfläche sollte eine weitere Chance für aufrechtstehende Motormoleküle liefern. Im Vergleich zur Silberoberfläche wurden schwächere attraktive Wechselwirkungen mit dem π -System bei etwas stärkeren kovalenten Bindungen zwischen Metall und den Schwefelatomen erwartet. Dabei sollten die Veränderungen in der Oberflächenstruktur betreffend Atomabstände, Rekonstruktionen, Defekte und Dynamiken an Stufenkanten, völlig neue Ausgangsbedingungen schaffen.^[255,277,287–289]

Für die Präparationen auf Gold wurde der bislang ungenutzte Tiegel III' mit enantiomerenreinem **C-42** verwendet. Zum Aufbringen der Motormoleküle wurden analoge Parameter wie bei Ag(111) gewählt (siehe Abbildung 149). Abbildung 155 zeigt verschiedene Ausschnitte und Vergrößerungen des Au(111)-Substrats, das bei $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$ für 2 min dem Molekularstrahl ausgesetzt war.

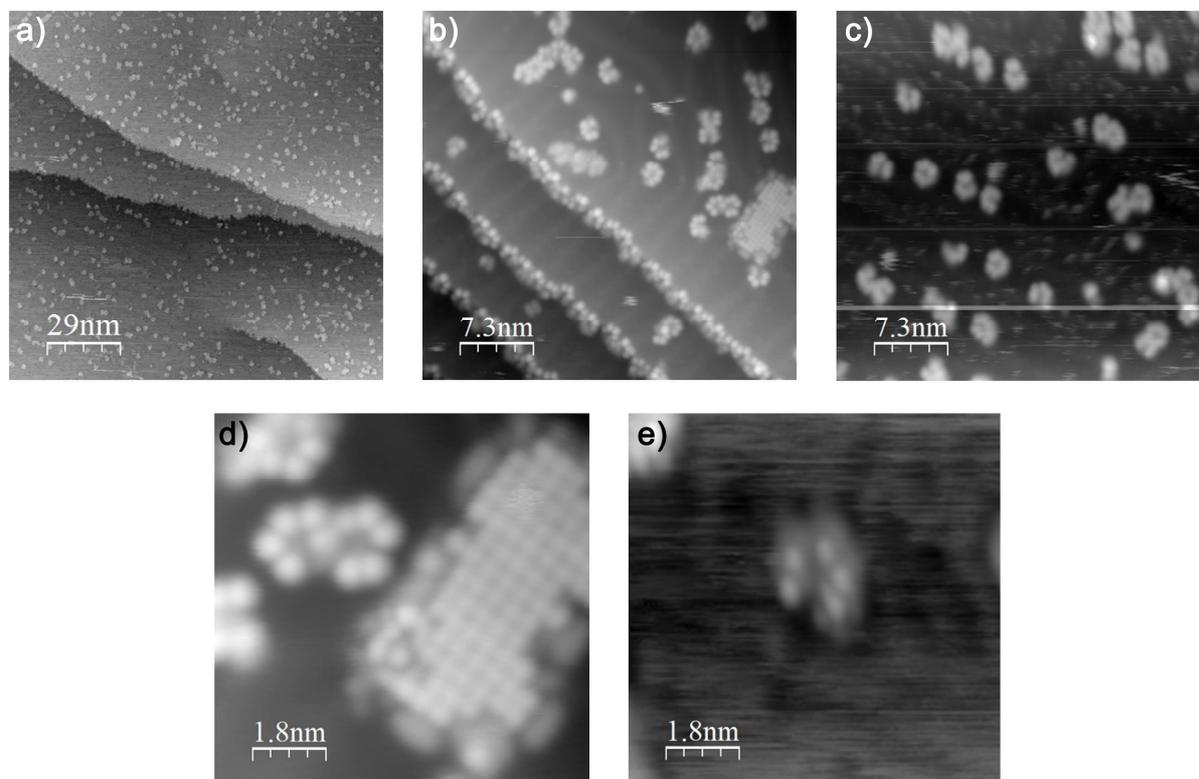


Abbildung 155 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a**)–**e**) einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III', $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min).

Unter diesen Bedingungen konnte auch auf Gold eine zufriedenstellende Bedeckung der Oberfläche erreicht werden. Ähnlich wie auf Ag(111) lagerte sich das Adsorbat bevorzugt an den Stufenkanten der Oberfläche an (siehe Abbildung 155 **b**). Außerdem wurden viele kleinere Agglomerate und Einzelstrukturen beobachtet (siehe Abbildung 155 **a**, **c**) und **e**). Ob es sich bei Abbildung 155 **d**) tatsächlich um eine geordnete Inselstruktur handelt, ist unklar, da nur selten eine Anordnung dieser Art gefunden werden konnte. Anzumerken ist, dass für die Untersuchungen auf Gold ein neues Au(111)-Substrat in die STM-Kammer eingeschleust werden musste. Trotz mehrfacher Zyklen der Oberflächenvorbereitung (Details siehe Kapitel 7.2.9) verblieben noch Unreinheiten auf der Oberfläche, die als kleine helle Flecken in der Präparation erkennbar sind (siehe Abbildung 155 **c**) und **e**) und Abbildung 156). Dass die gezeigte Inselstruktur aus zusammengelagerten Verunreinigungen bestehen könnte, kann daher nicht ausgeschlossen werden.

Relativ niedrige Höhenprofile (< 0.5 nm) der Einzelstrukturen (siehe Abbildung 155 **e**) und die starke Ähnlichkeit zur Präparation auf Silber (siehe Abbildung 149, Abbildung 150 und Abbildung 151) lassen auch auf Au(111) planar auf dem Substrat liegende Motormoleküle mitsamt *t*Bu-Gruppen an den Ankereinheiten vermuten.

Im nächsten Schritt sollte daher die Präparation nach Annealing untersucht werden. Gewählt wurden erneut dieselben Bedingungen wie bei der Hitzebehandlung des Ag-Substrats mit 10 min Erhitzen auf rund 200 °C.

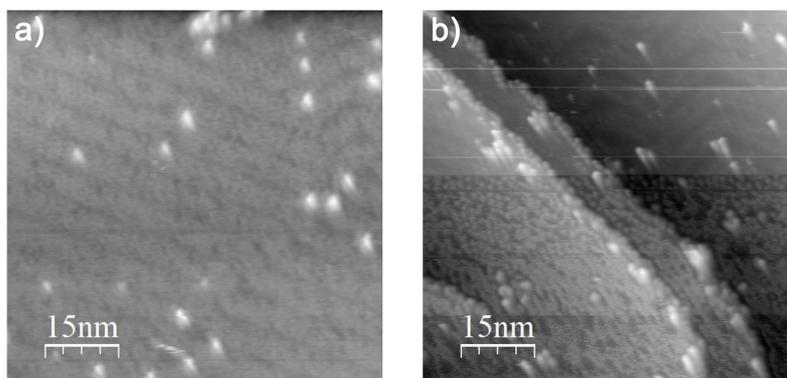


Abbildung 156 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte **a**) und **b**) einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III', $T_{\text{Tiegel}} = 250$ °C, 2 min) und nach 10 min Annealing bei 202 °C.

Durch das Annealing wurde der Bedeckungsgrad erheblich reduziert und war sehr viel geringer als auf dem gleich behandelten Ag-Substrat (siehe Abbildung 152). Dies könnte durch schwächere attraktive Wechselwirkungen zwischen Motor und Goldoberfläche erklärt werden.

Die Präparation auf Au(111) wurde wiederholt. Um eine höhere Bedeckung zu erzielen, wurden die Moleküle für 3 min statt 2 min bei $T_{\text{Tiegel}} = 250$ °C aufgedampft. Eine 10-minütige Hitzebehandlung wurde sofort angeschlossen, wobei die Temperatur von rund 200 °C auf 150 °C reduziert wurde.

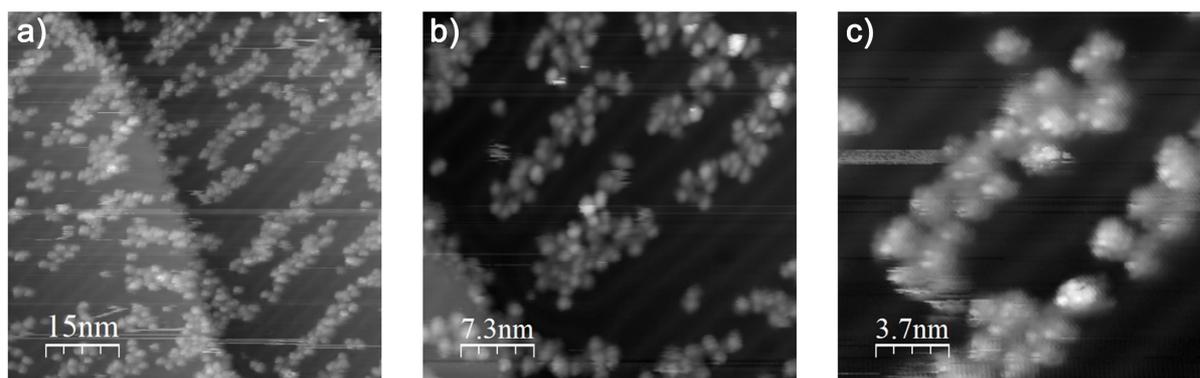


Abbildung 157 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerung **a)–c)** einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III', $T_{\text{Tiegel}} = 251\text{ °C}$, 3 min) und nach 10 min Annealing bei 153 °C .

Durch diese Kombination an Bedingungen konnte eine gute Bedeckung des Substrates erzielt werden (siehe Abbildung 157 **a)**). Das Adsorbat war nach Annealing bevorzugt entlang der sogenannten *Herringbone*-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche zu finden. Im Vergleich zum **C-42**-Silber-Substrat nach Annealing (siehe Abbildung 152) konnten jedoch keine Strukturmuster oder geordneten Inseln beobachtet werden. Dies führte zu der Vermutung, dass bei 150 °C eine unvollständige und ungleichmäßige Abspaltung der *t*Bu-Gruppen erfolgt sein könnte, welche die ungeordneten Strukturen erklären würde.

Zur Überprüfung dieser These wurde das Substrat weitere 5 min bei rund 200 °C erhitzt.

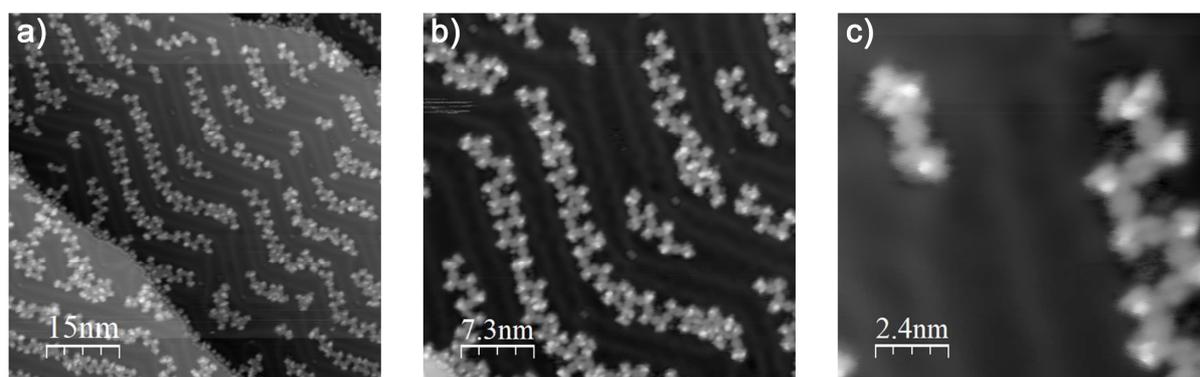


Abbildung 158 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerung **a)–c)** einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III', $T_{\text{Tiegel}} = 251\text{ °C}$, 3 min), nach 10 min Annealing bei 153 °C und weiteren 5 min Annealing bei 205 °C .

Nach der 2. Hitzebehandlung waren deutlich stärker geordnete, regelmäßiger Strukturen geformt worden. Die Molekülketten von etwa 5–50 nm Länge konnten bevorzugt an den Ellbogen-Regionen der *Herringbone*-Rekonstruktion beobachtet werden (siehe Abbildung 158 **a)** und **b)**). Auffällig war zudem, dass die Bedeckung der Oberfläche trotz der höheren Temperatur diesmal nur minimal abnahm. All diese Beobachtungen bekräftigen obige Vermutung. Die höhere Ordnung spricht für vollständig

abgespaltene *t*Bu-Gruppen nach Erhitzen auf 200 °C. Bei 150 °C mussten jedoch auch bereits ein oder mehrere Alkylgruppen erfolgreich entfernt und der Motor kovalent mit der Oberfläche verknüpft worden sein. So ließe sich erklären, dass die höheren Temperaturen beim 2. Annealing zu deutlich weniger Verlust des Adsorbates führten als beim vorherigen Versuch mit sofortigem Erhitzen auf 200 °C (siehe Abbildung 156).

Anhand einer Vergrößerung von Abbildung 158 c) wurde auch auf Au(111) versucht Strukturmodelle in die elektronischen Abbildungen einzubetten.

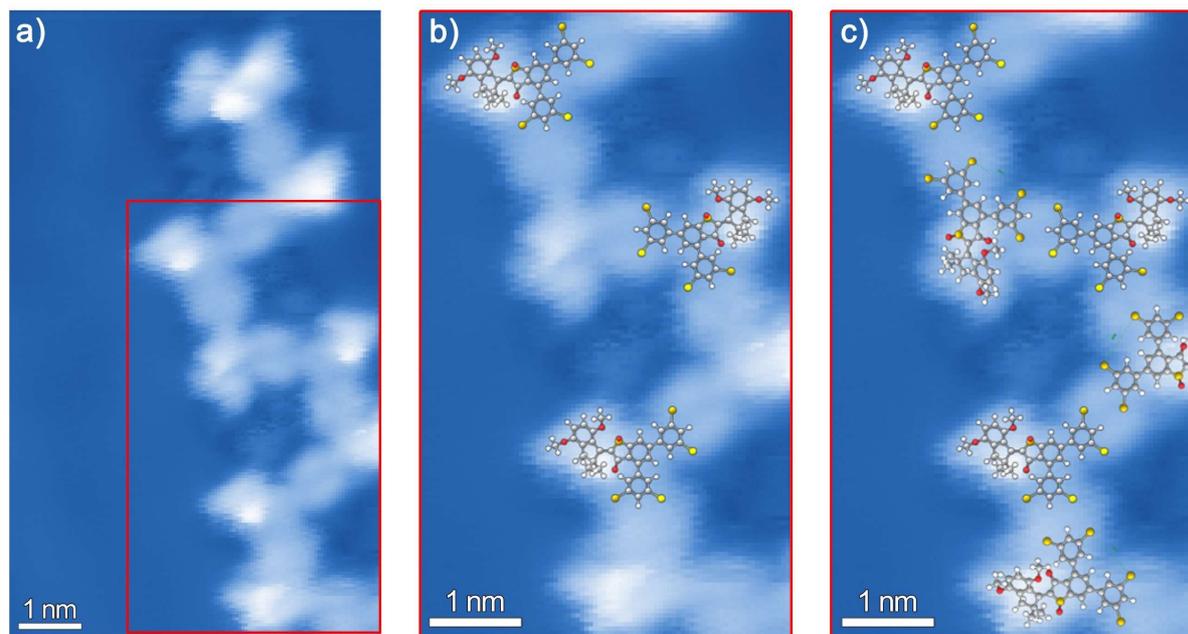


Abbildung 159 Vergrößerungen einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III', $T_{\text{Tiegel}} = 251$ °C, 3 min), nach 10 min Annealing bei 153 °C und weiteren 5 min Annealing bei 205 °C (siehe Abbildung 158 c)). **a)** ohne Strukturvorschlag **b)** mit (*R*)- und (*S*)-konfiguriertem **C-42** als Strukturvorschlag **c)** mit (*R*)- und (*S*)-konfiguriertem **A-42** und **C-42** als Strukturvorschlag. Für einen stärkeren Kontrast wurde die Farbgebung der beiden Ausschnitte ins bläuliche angepasst.

Da keine solch hochauflösenden Aufnahmen wie auf Ag(111) erhalten werden konnten, war ein sicherer und eindeutiger Strukturfit hier nicht möglich. Das Höhenprofil der gezeigten Struktur (< 0.5 nm) ließ jedoch darauf schließen, dass die Motormoleküle auch auf der Goldoberfläche erneut planar liegen müssen. Abbildung 159 **b)** macht einen Vorschlag (in Anlehnung an Abbildung 154), wie **C-42** in dieser Anordnung enthalten sein könnte. Den gesamten Molekülstrang mit gedrehten Anordnungen von **C-42** zu füllen, gelang allerdings nicht. Nur wenn auch *E*-konfigurierte Motormoleküle **A-42** für den Strukturfit berücksichtigt wurden, konnte ein Vorschlag für die gesamte elektronische Struktur erstellt werden (Abbildung 159 **c)**). Ob eine Isomerisierung aber tatsächlich stattgefunden haben könnte und die eingebetteten Modelle korrekt sind, muss noch erst eingehend untersucht werden.

6.3.4.4 Oberflächenmotor 43

Da für den Oberflächenmotor **42** weder auf Silber noch auf Gold aufrechtstehende Molekülstrukturen erhalten werden konnten, sollte das Oberflächensystem **43** untersucht werden. Bedingt durch das Substitutionsmuster, aus welchem eine stärker verdrehte Anordnung der Ankereinheiten resultiert, wurde mit höheren Erfolgsaussichten gerechnet (siehe Kapitel 6.3.1.1). Sämtliche Messungen dieses Unterkapitels 6.3.4.4 wurden von *Dr. Knud Seufert*^[XI] durchgeführt. Die Aufnahmen wurden ohne Angabe eines Maßstabs zur Verfügung gestellt.^[290] Für die Präparationen wurde *Z*-konfiguriertes enantiomerenreines **C-43** eingesetzt. Ob es sich dabei um das (*R*)- oder (*S*)-konfigurierte Isomer handelt, ist unklar, da im Rahmen dieser Arbeit keine CD-Messungen oder Kristallisationen erfolgen konnten. Verwendet wurde jedoch das zuerst eluierende **C-43** (HPLC Fraktion 2) aus dem Aufreinigungsprozess (CHIRALPAK IC, *n*Hept:EtOAc 9:1).

Die Untersuchungen wurden mit Präparationen auf Au(111) begonnen. Für einen vorsichtigen Start wurde die Probe von **C-43** lediglich auf $T_{\text{Tiegel}} = 210\text{ °C}$ erhitzt und das Substrat 5 min dem resultierenden Molekularstrahl ausgesetzt.

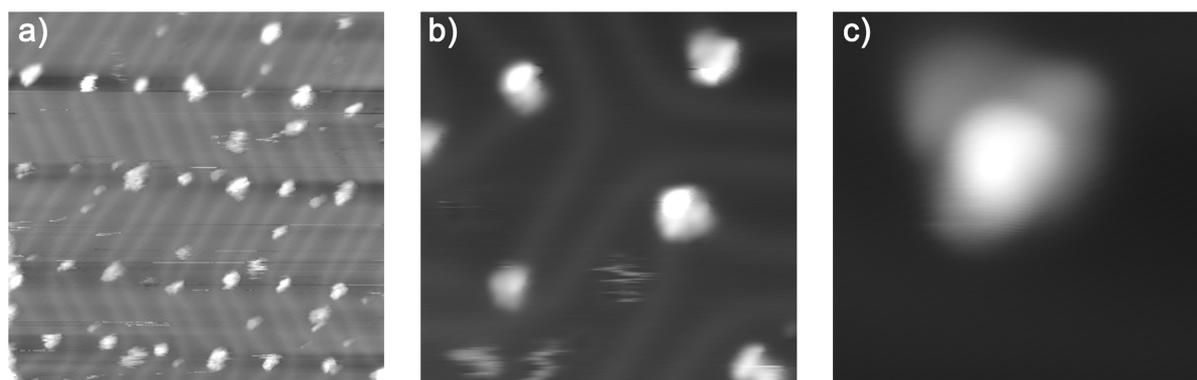


Abbildung 160 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerung **a)–c)** einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-43** ($T_{\text{Tiegel}} = 210\text{ °C}$, 5 min).^{[290] [XI]}

Unter diesen Bedingungen konnte nur eine mäßige Bedeckung der Au(111)-Oberfläche erzielt werden (Abbildung 160). Die Motormoleküle lagen in Form kleinerer Agglomerate und Einzelstrukturen ($\sim 2.5\text{ nm}$) vor. Sie waren auch im Falle von **43** hauptamtlich an den Stufenkanten des Substrates zu finden und lagerten sich andernfalls bevorzugt in den Ellbogen-Regionen der Herringbone-Rekonstruktion an.

Abbildung 161 zeigt Aufnahmen der Einzelstruktur, die in Abbildung 160 **c)** zu sehen ist, unter verschiedenen Spannungseinstellungen.

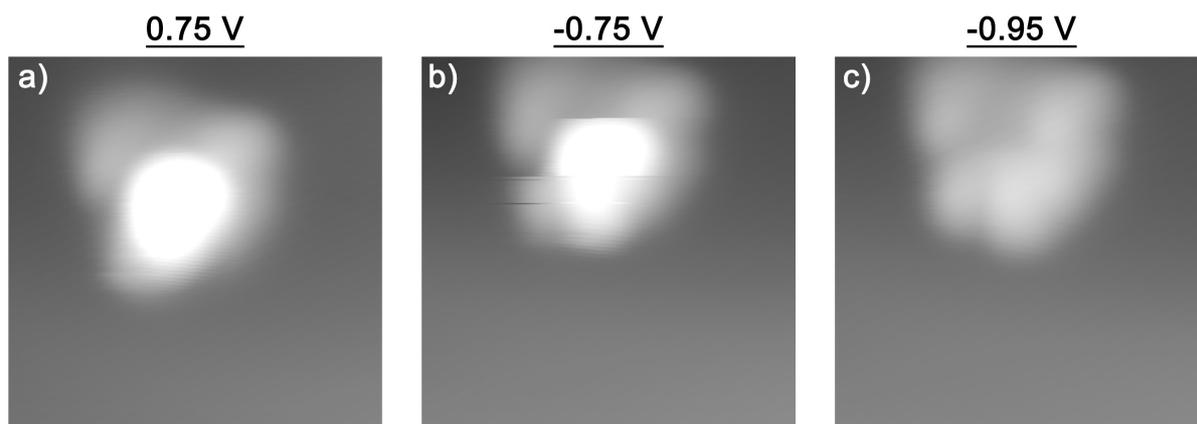


Abbildung 161 STM-Bilder eines Ausschnitts (siehe Abbildung 160 a)) einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-43** ($T_{\text{Tiegel}} = 210\text{ °C}$, 5 min) aufgenommen bei a) 0.75 V, b) -0.75 V und c) -0.95 V .^{[290] [XI]}

Die Höhe der Struktur betrug $\sim 0.5\text{ nm}$, und reduzierte sich im Zuge der Messreihe auf $\sim 0.3\text{ nm}$. Diese scheinbar spannungsbedingte Veränderung der Topografie (vergleiche Abbildung 161 b) und c)) war irreversibel. Ob es sich hierbei um eine Konfigurationsänderung im Sinne einer Doppelbindungsisomerisierung handelt, blieb unklar. Plausibel wäre dies jedoch, nachdem durch Tunnelstrom induzierte Isomerisierungen aus der Literatur bekannt sind und beispielsweise bei Azobenzol-Photoschaltern auf Au(111) bei angelegten Spannungen um -1.5 V beobachtet werden konnten.^[276,291] In jedem Fall ließ die geringe Höhe $< 0.5\text{ nm}$ in allen Aufnahmen auch bei **C-43** auf planar auf der Au(111)-Oberfläche liegende Motormoleküle schließen. Obwohl die elektronischen Abbildungen in Bezug auf Form und Größe prinzipiell den Aufnahmen von **42** (siehe Abbildung 150 und Abbildung 151) ähneln, war ein Strukturfit hier aufgrund der geringen Auflösung nicht möglich.

Für einen höheren Bedeckungsgrad wurde eine angepasste Präparation auf Au(111) durchgeführt.

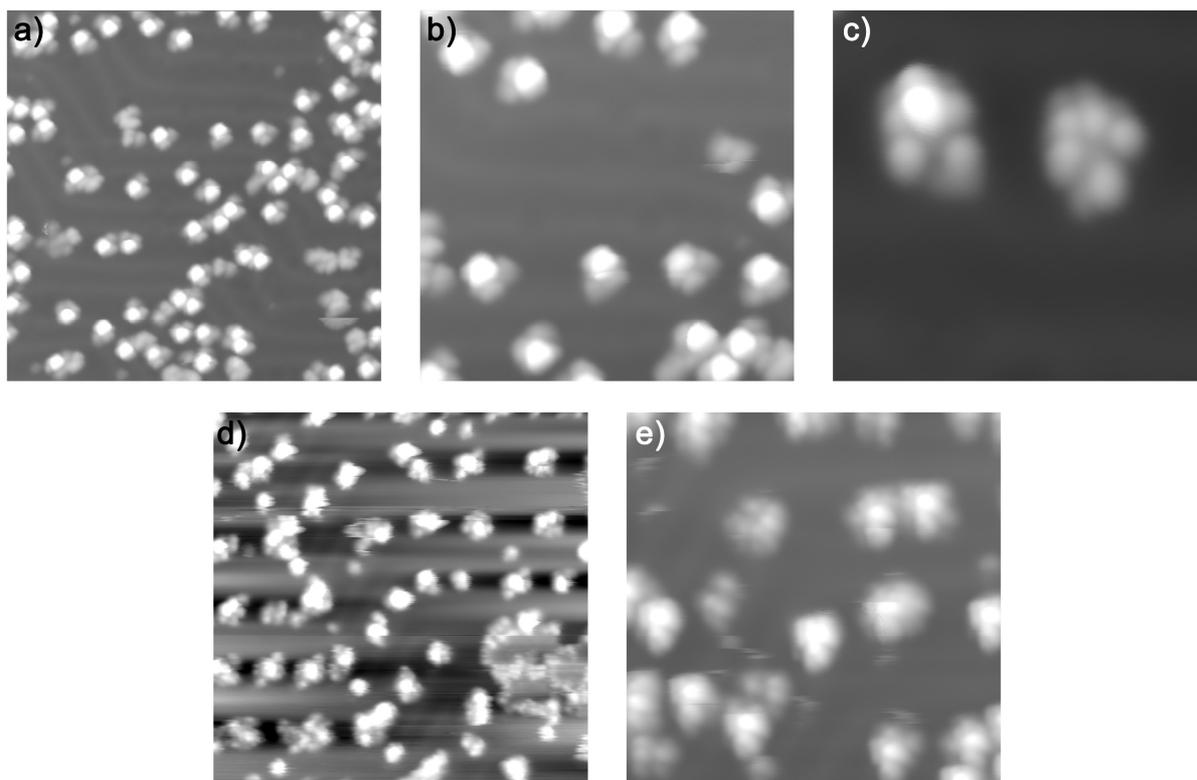


Abbildung 162 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a)–e)** einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-43** ($T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min).^{[290] [XI]}

Aufdampfen von enantiomerenreinem **C-43** für 2 min bei $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$ (analog zu den Versuchen mit **42** siehe Abbildung 155) resultierte in einer höheren, zufriedenstellenden Bedeckung der Goldoberfläche. Es konnten erneut vermeintlich Einzelstrukturen und unterschiedlich große Agglomerate beobachtet werden. Die Höhe der Strukturen betrug 0.3–0.5 nm, der Durchmesser lag im Bereich von 2.5–4.0 nm. Wiederholtes Abrastern des gleichen Bildausschnittes zeigte, dass das Adsorbat mobil auf der Oberfläche vorgelegen haben muss. Daraus lässt sich auch im Falle von **C-43** auf ein erfolgreiches Aufbringen des Oberflächenmotors mitsamt aller *t*Bu-Gruppen an den Ankereinheiten schließen.

Abbildung 163 zeigt die Präparation nach Annealing für 20 min auf 200 °C.

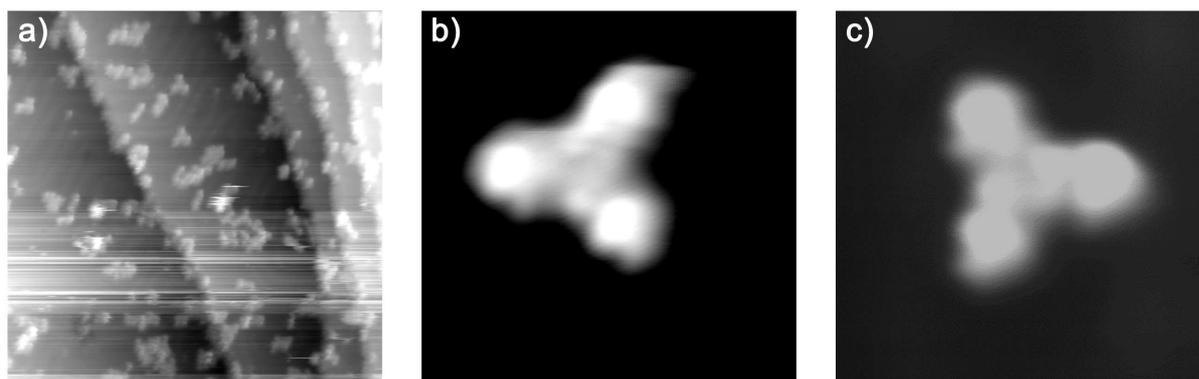


Abbildung 163 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a)–c)** einer Au(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-43** ($T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min) und nach 20 min Annealing bei 200 °C .^{[290] [XI]}

Im Zuge der Hitzebehandlung nahm die Bedeckung der Oberfläche etwas ab. Das Annealing führte zu neu zusammengelagerten Strukturen. Einzelmoleküle waren kaum mehr zu finden. Besonders häufig war eine trimere Anordnung beobachtbar (Abbildung 163 **b** und **c**). Ein Strukturfit war auch hier aufgrund der niedrigen Auflösung nicht möglich. Die Höhentopographie betrug durchweg $< 0.3\text{ nm}$. Auf Au(111) konnten somit auch mittels Annealing keine stehenden Moleküle von **43** erhalten werden. Inwiefern eine Abspaltung der *t*Bu-Gruppen erfolgreich war, müsste aber in weiteren Untersuchungen geklärt werden und konnte anhand dieser Aufnahmen nicht ausreichend bewertet werden.

Zum besseren Verständnis der beobachteten Strukturen sollte **43** auch auf einer Silberoberfläche charakterisiert werden. Für die Präparation wurde enantiomerenreines **C-43** auf $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$ erhitzt und das Ag(111)-Substrat für 2 min dem Molekularstrahl ausgesetzt. Abbildung 164 gibt einen Überblick über verschiedene Ausschnitte und Vergrößerungen dieser **C-43**-Ag(111)-Oberfläche.

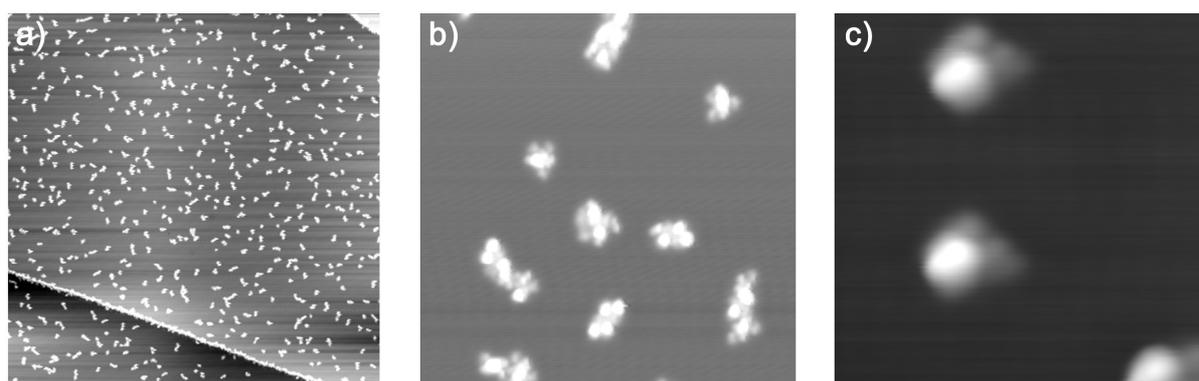


Abbildung 164 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a)–c)** einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-43** ($T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min).^{[290] [XI]}

Unter diesen Parametern konnte eine gute und gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche erzielt werden. Auch auf Ag(111) war das Adsorbat an den Stufenkanten zu finden. Des Weiteren konnten erneut

hauptsächlich kleinere Agglomerate und Einzelstrukturen beobachtet werden. Geordnete Strukturen oder Inseln waren nicht erkennbar und ein Strukturfit nicht möglich.

Abbildung 165 zeigt die Präparation nach Annealing für 5 min auf 200 °C.

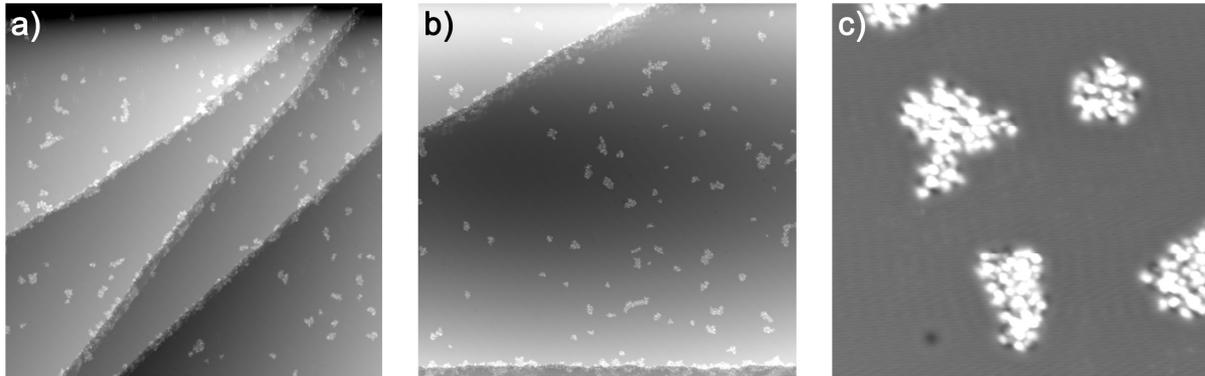


Abbildung 165 STM-Aufnahmen verschiedener Ausschnitte und Vergrößerungen **a)–c)** einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-43** ($T_{\text{Tiegel}} = 250 \text{ °C}$, 2 min) und nach 5 min Annealing bei 200 °C.^{[290] [XI]}

Durch die Hitzebehandlung wurde der Bedeckungsgrad von **C-43** auf Ag(111) stark reduziert. Es konnten größere Agglomerate ohne erkennbare Ordnung beobachtet werden. Zudem waren vermehrt Strukturen an den Stufenkanten der Oberfläche zu finden. Höhentopografien $< 0.5 \text{ nm}$ ließen erneut auf planar liegende Oberflächenmotor **43** schließen. Ein Strukturfit war auch hier nicht möglich.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Projektes war es das Anwendungsgebiet metallischer Oberflächen erstmals für HTI-basierte Motoren zu erschließen. Dazu wurden erfolgreich die beiden Oberflächensysteme **42** und **43** synthetisiert und eingehend untersucht.

Um die Verknüpfung HTI-basierter Motoren mit einer metallischen Oberfläche zu ermöglichen, wurden neuartige Ankereinheiten mit zwei *t*-Butylthioethergruppen als Ankerpunkte an verschiedenen Positionen des Thioindigo-Teils eingeführt.

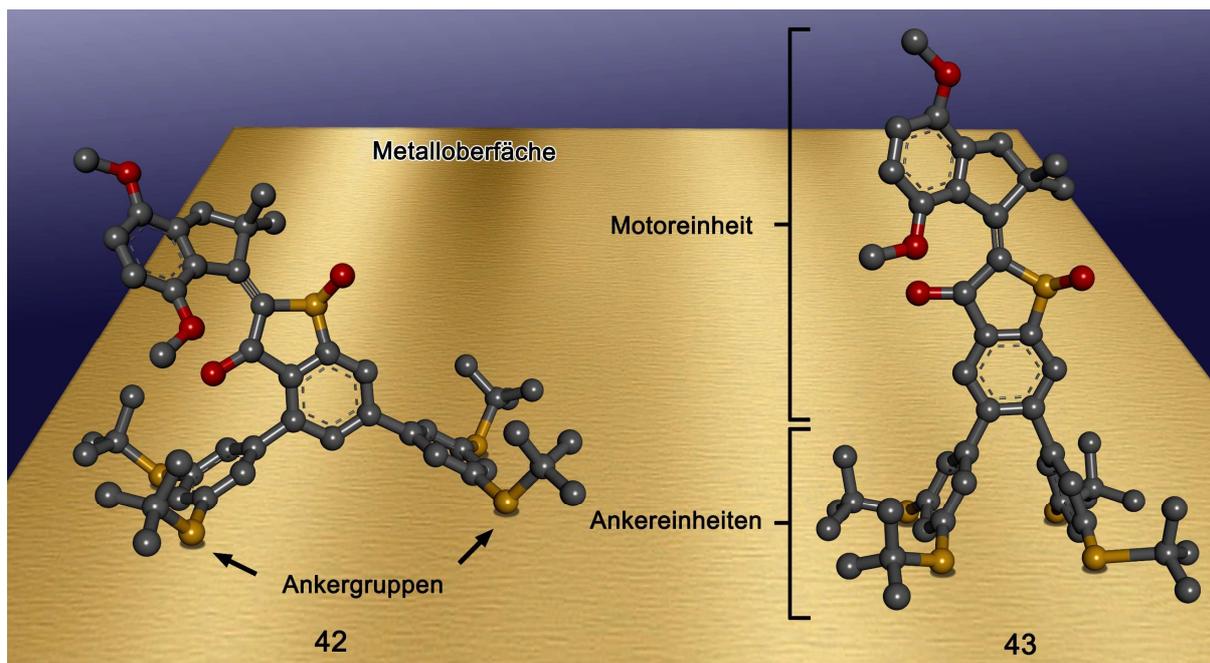


Abbildung 166 Aufrechtstehende Strukturmodelle der Oberflächenmotoren **42** und **43** mit Kennzeichnung der funktionellen Untereinheiten. Details zum Strukturaufbau und Konzept werden in Kapitel 6.3.1.1 erläutert.

Synthetisch gelang dies durch eine zweifache *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplungsreaktion. Dabei wurde ein dichlorierter HTI-Motor (siehe Kapitel 4), mit zwei Äquivalenten der aktivierten Ankervorstufe, einem Boronsäurepinakolester, umgesetzt. Über das Cl-Substitutionsmuster des Motorbausteins ließ sich erfolgreich die Position der Ankereinheiten variieren. Die bei 23 °C stabilen Isomere der Oberflächenmotoren wurden mittels chiraler HPLC separiert und aufgereinigt. 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie erlaubte eine eindeutige Identifizierung der jeweiligen **A** und **C** Isomere sowie eine detaillierte strukturelle Analyse dieser.

Um den Effekt der Ankereinheiten auf die photophysikalischen Eigenschaften sowie die Motorfunktion zu untersuchen, wurde **42** stellvertretend für beide Oberflächensysteme in Lösung charakterisiert und mit seinem dichlorierten Motorbaustein **19** sowie dem bekannten, unsubstituierten HTI-Motor **1** der Gruppe *Dube* von *Güntner et al.* verglichen.^[99,161,169]

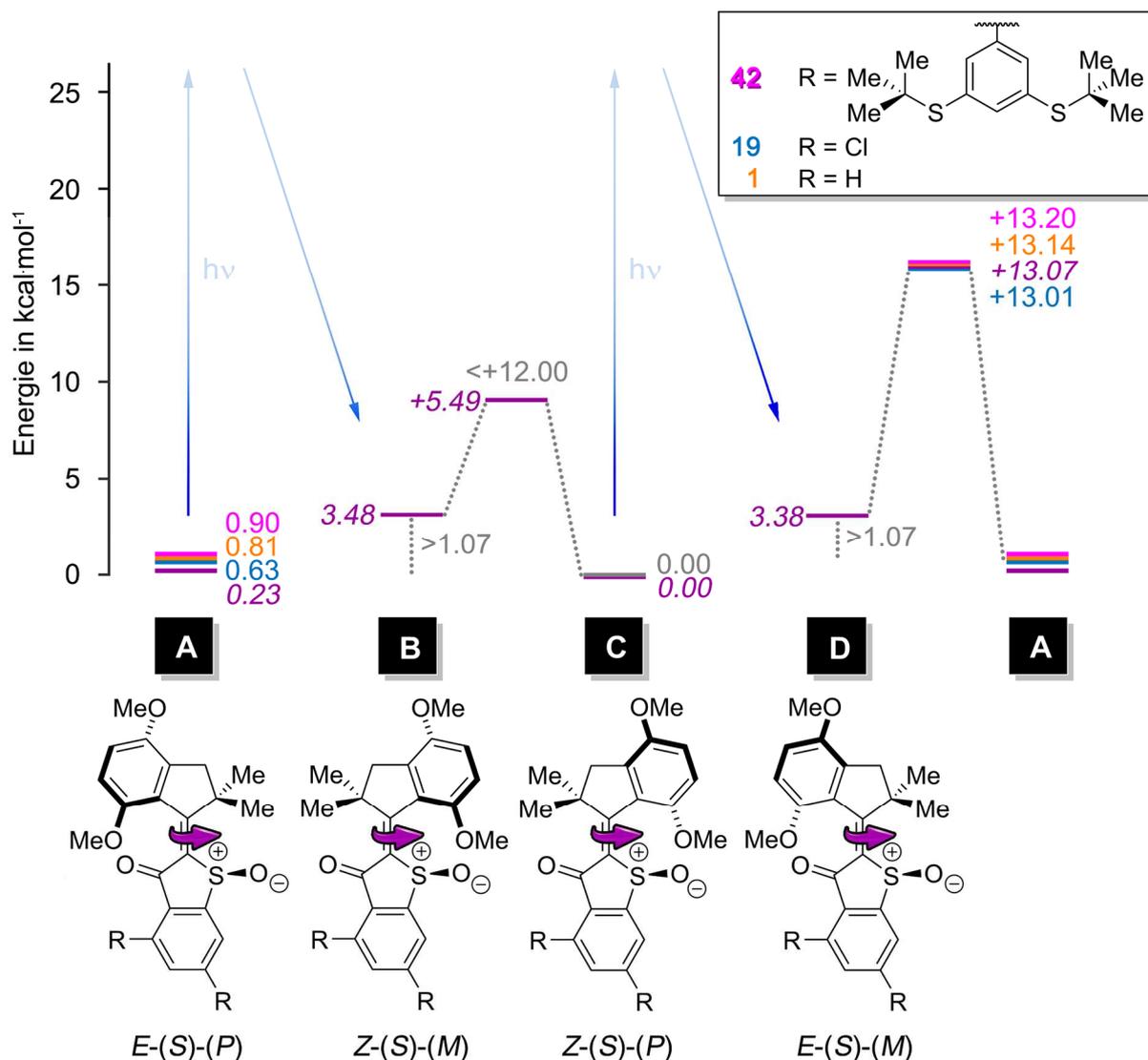


Abbildung 167 Experimentell (pink) sowie quantenchemisch (B3LYP/6-311G(d,p)) berechnetes Energieprofil (lila) des Oberflächenmotors **42**. Zur Einordnung sind die experimentell bestimmten Energielandschaften des chlorierten Motorderivats **19** (blau) und unsubstituierten HTI-Motors **1** (orange) von Güntner *et al.* gezeigt.^[99,161,169] Die Energien sind in kcal·mol⁻¹ angegeben und können mithilfe der farblichen Kennzeichnung den entsprechenden HTI-Motoren zugeordnet werden. Die Molekülstrukturen sind beispielhaft an den verallgemeinerten (S)-konfigurierten Isomeren gezeigt. Die grauen Zahlen gelten gleichermaßen für alle experimentell bestimmten Energieprofile.

Die thermische Stabilität der Doppelbindungen wurde bei 100 °C in Toluol-*d*₈ quantifiziert. Für **42** wurde eine freie Aktivierungsenthalpie der A/C-Isomerisierung von $\Delta G^\ddagger = 32.6$ kcal·mol⁻¹ ermittelt. Der Gibbs-Energieunterschied zwischen den beiden Isomeren wurde auf $\Delta G = 0.90$ kcal·mol⁻¹ bestimmt. Die Barriere ist ähnlich hoch wie die des Dichlormotors **19** und liegt um mehr als 3 kcal·mol⁻¹ über dem entsprechenden Wert des unsubstituierten Motors **1**. Die ΔG -Werte unterscheiden sich weniger signifikant (0.63–0.90 kcal·mol⁻¹), dennoch konnte eine eindeutige Reihung von **42** > **1** > **19** festgestellt werden.

Weiterhin wurde der Substituenteneinfluss im Zusammenhang mit den photochemischen Eigenschaften von **42** untersucht und das Absorptions- und Schaltverhalten bei 23 °C in CH₂Cl₂ charakterisiert. Dabei konnten die klassischen Absorptionsverläufe HTI-basierter Strukturen bei den stabilen Isomeren von **42** beobachtet werden. Direkter Vergleich der molaren Absorptionen von **42** mit **19** und **1** zeigte, dass der Oberflächenmotor die stärksten und längerwelligsten Absorptionen dieser Reihe besitzt, was dem ausgedehnteren, stärker konjugierten π -System zugeschrieben wurde.

Hinsichtlich des Rotationszyklus und der Drehbewegung von **42** waren hingegen keine Effekte der Substituenten beobachtbar. Die Analyse der Motorfunktion erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bei –80 °C in Toluol-*d*₈. *In situ* Bestrahlung im gekühlten NMR-Gerät und Nachverfolgung der daraus resultierenden thermischen Prozesse zeigte, dass es sich trotz der Ankereinheiten noch um einen funktionierenden molekularen Motor handelt, der sich nahezu identisch zu **19** und **1** verhält (siehe Abbildung 167). Die messbaren Energiewerte werden durch die Reste am Thioindigo-Teil nur marginal beeinflusst. Damit gilt bei 22 °C auch für **42** eine Unidirektionalität > 95 % für die Drehbewegung und eine maximal erreichbare Rotationsgeschwindigkeit in unveränderter Größenordnung von rund 1–2 kHz. Mittels DFT-Rechnungen gelang es das Energieprofil von **42** in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu reproduzieren. So konnte gezeigt werden, dass quantenchemische Rechnungen auch in solch substituierten HTI-Systemen verlässliche und qualitative Vorhersagen erlauben.

Sämtliche quantenchemischen Berechnungen und Daten des Oberflächenmotors **42** in Lösung wurden bereits publiziert und können in der entsprechenden Referenz nachgelesen werden.^[169]

Im Anschluss an die ausführliche Charakterisierung in Lösung gelang erstmals eine Aufbringung der Oberflächenmotoren auf metallische Oberflächen. **42** und **43** konnten erfolgreich bei Temperaturen um 250 °C (OMBE) auf eine Ag(111) sowie Au(111) Oberfläche aufgedampft werden. Weiterhin gelang es mit einer angeschlossenen Hitzebehandlung bei 200 °C die *t*Bu-Gruppen der Ankereinheiten gezielt abzuspalten. Untersuchungen mittels STM zeigten, dass die Motoren nach diesem Annealing nicht länger mobil auf der Oberfläche vorliegen und bevorzugt stärker geordneten Strukturen gebildet hatten. Des Weiteren konnte eindeutig festgestellt werden, dass die Motoren stets planar auf den Oberflächen liegen und das Substitutionsmuster von **43** im Vergleich zu **42** dahingehend keinen Unterschied ausmacht. Da **42** auf der Ag(111) Oberfläche am längsten und eingehendsten studiert wurde, konnten hier besonders aussagekräftige STM-Bilder erhalten werden. Anhand dieser hochaufgelösten Aufnahmen gelang es letztlich die beobachteten Strukturen zu verstehen und Vorschläge des Motors mit und ohne *t*Bu-Gruppen in die entsprechenden Bilder einzubetten (siehe Abbildung 168).

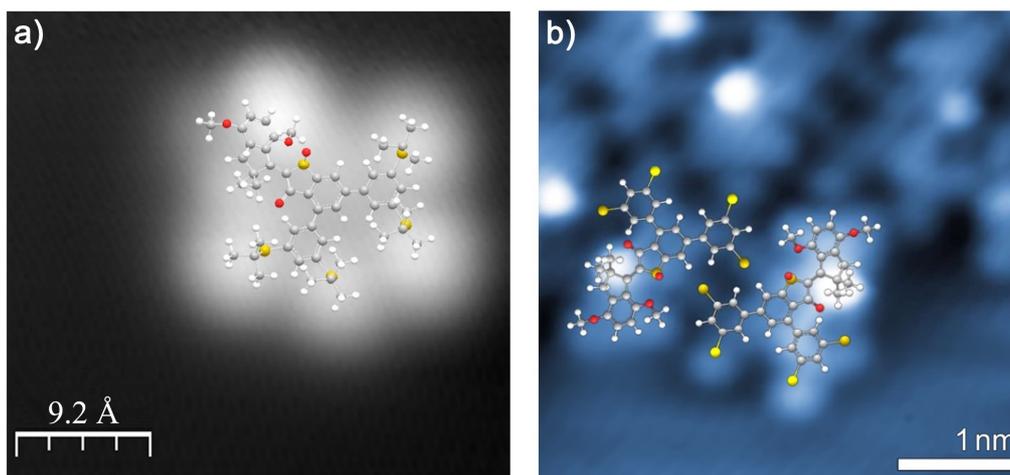


Abbildung 168 STM-Aufnahmen einer Ag(111)-Oberfläche bedeckt mit enantiomerenreinem **C-42** (Tiegel III, $T_{\text{Tiegel}} = 250\text{ °C}$, 2 min) vor und nach Anhealing sowie passende Strukturvorschläge. **a)** Vor Anhealing mit Strukturvorschlag von **C-42** (z-Kanal einer dI/dV -Messung bei -1.50 V ; siehe Abbildung 151 **b)**). **b)** Nach 10 min Anhealing bei 200 °C mit Strukturvorschlag von **C-42** ohne $t\text{Bu}$ -Gruppen (siehe Abbildung 154 **b)**).

Durch das Einführen der Ankereinheiten wurde somit eine interessante Anwendungsperspektive für HTI-basierte Motoren geschaffen, ohne deren Funktionalität oder Performance in Lösung zu beeinträchtigen. Die wenigen Modifikationen, die im Zuge der Untersuchungen aufgrund der elektronenschiebend Reste und dem erweiterten, stärker konjugierten π -System beobachtet werden konnten, sind ausschließlich positiv hinsichtlich der Funktionalität zu bewerten. Künftig muss zwar noch ein Weg gefunden werden, aufrechtstehende HTI-Motormoleküle auf metallischen Oberflächen zu erhalten. Hierfür ist jedoch eine Vielzahl unterschiedlicher Herangehensweisen denkbar. Neben synthetischen Lösungsansätzen, wie andere Ankergruppen, Ankereinheiten oder eine clevere Anordnung hinsichtlich der Geometrie eines neuen Oberflächensystems, könnten auch andere Substrate (z. B. $\text{TiO}_2(110)$, $\text{Au}(110)$, BN) mit ihren Eigenschaften und Manipulationsmöglichkeiten (z. B. Reaktivität, Defekte, *Oberflächen-templating*, *Nano-patterning*) oder Auftragungstechniken, wie *Langmuir-Blodgett* und SAMs, Erfolg versprechen.^[112,115,119,276,277,285,288,292,293] Fest steht, dass molekulare Maschinen integriert auf Oberflächen für funktionelle Materialien der Nanoelektronik, Nanophotonik oder Nanofluidik hochinteressant bleiben werden.^[253,294]

7 Experimenteller Teil

7.1 Materialien

7.1.1 Chemikalien und Lösemittel

Die im Zuge dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Lösemittel wurden in den kommerziell erhältlichen Qualitäten *puriss*, *p.a.* oder *purum* von den Firmen *ABCR*, *Acros Organics*, *Chempur*, *Fluka*, *Merck*, *Sigma Aldrich* oder *TCI chemicals* erworben und wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lösemittel spektroskopischer Reinheit sowie zur Verwendung in HPLC wurden von *VWR*, *Merck*, *Sigma-Aldrich* und *Roth* bezogen und ohne weitere Aufreinigung oder Trocknung eingesetzt. Lösungsmittel technischer Qualität stammen von *BRENTAG* sowie *STAUB & CO. – SILBERMANN* und wurden vor Gebrauch durch Destillation *in vacuo* mittels eines Rotationsverdampfers der Marke *Heidolph vacuubrand CVC 3000* gereinigt. Die eingesetzten deuterierten Lösemittel wurden von *Cambridge Isotope Laboratories*, *Eurisotop* und *DEUTERO* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

7.1.2 Lichtquellen

Je nach Art des Experiments wurden unterschiedliche Lichtquellen zur photochemischen Anregung der Proben verwendet. Für einfache „Tisch-Bestrahlungen“, wie im Falle von UV/Vis- oder NMR-Proben (siehe Kapitel 7.2.10) sowie von Lösungen zur Anreicherung eines Isomers vor chromatographischer Trennung, wurden LEDs der Firma *Roithner Lasertechnik GmbH* (365 nm, 385 nm, 405 nm, 420 nm, 435 nm, 450 nm, 475 nm, 490 nm, 505 nm, 515 nm und 535 nm) eingesetzt. Die jeweilige Probe wurde dazu in unmittelbare Nähe zur Lichtquelle fixiert und für ein definiertes Zeitintervall bestrahlt. Für Anregungen im NMR-Gerät (siehe Kapitel 7.2.10.3) wurden spezielle Apparaturen der Firmen *Mightex* (*Mightex FCS-0405-200 LED* (450 nm oder 470 nm)) oder *Prizmatix* (*Mic-LED-365 high-power collimated LED* (365 nm), *Mic-LED-415 high-power collimated LED* (415 nm), *UHP-Mic-LED-460 ultra high-power collimated LED* (460 nm), *UHP-T-520-DI ultra high-power collimated LED* (520 nm)) benutzt, deren Lichtquelle über einen Kollimator mit angeschlossenem Glasfaserkabel (0.39 NA) in das NMR-Gerät geleitet wurde. Dabei wurde die Glasfaser direkt in die zu messende Lösung getaucht, sodass diese etwa 1.5 cm über dem Mittelpunkt des Messbereichs endete. Die Lichtintensität der ventilationsgekühlten Hochleistungs-LEDs konnte über das Potentiometer des jeweiligen Steuergeräts reguliert werden. Zur Bestimmung der Quantenausbeute (siehe Kapitel 7.2.10.6) wurden ebenfalls die Hochleistungs-LEDs von *Prizmatix* und *Mightex* eingesetzt. Allerdings wurden diese Lichtquellen ohne das Glasfaserkabel in den entsprechenden Aufbau der Gruppe *Riedle* eingebaut. Für Bestrahlungen in Kombination mit Katalyseexperimenten (siehe Kapitel 7.2.12) wurden sowohl LEDs der Firma *Roithner Lasertechnik GmbH* (2 × 450 nm) als auch eine Hochleistungs-LED von *Prizmatix* (*UHP-T-520-DI ultra high-power collimated LED* (520 nm)) verwendet.

7.2 Methoden

7.2.1 Gewichtsbestimmung

Gewichtsbestimmungen für Einwaagen oder Ausbeuten wurden mithilfe der Analysenwaagen *KERN & SOHN ABJ 220-4M* oder *Sartorius TE214S* (Ziffernschritt 0.0001 g) durchgeführt. Bei besonders geringen oder exakten Einwaagen wurde eine Ultrafeinwaage *Sartorius MSE 2.7S-000-DM* mit einem *YAC01MSE* Ablesegerät (Ziffernschritt 0.0001 mg) verwendet.

7.2.2 Trockenes Arbeiten unter Schutzgas

War ein Arbeiten unter Schutzgas bzw. trockenes Arbeiten unter Schutzgas nötig, wurde dies in den entsprechenden Synthesevorschriften vermerkt. Glasgeräte wurden dazu drei Mal abwechselnd unter Vakuum mit einem Bunsenbrenner erhitzt und nach dem Abkühlen mit getrocknetem N₂ oder Argon geflutet. War zudem ein Entgasen des Lösemittels notwendig, wurde dies separat angegeben. Zum Entgasen wurde für einen bestimmten Zeitraum über eine Kanüle N₂ oder Argon in die entsprechende Lösung eingeleitet. Zum Überdruckabbau wurde eine weitere Kanüle mit Öffnung zur Raumluft verwendet. Blasenbildung bestätigte den ausreichenden Fluss des Gegenstroms für ein erfolgreiches Entgasen und eine permanente Erhaltung der Schutzgasatmosphäre trotz Öffnung zur Raumluft.

7.2.3 Chromatographie

7.2.3.1 Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Reaktionskontrolle und Nachverfolgung der säulenchromatographischen Reinigung wurde Dünnschichtchromatographie eingesetzt. Dazu wurden vorgefertigte Aluminiumplatten beschichtet mit *Kieselgel 60 F254* der Firma *Meck* verwendet. Die zu untersuchenden Substanzen wurden nach ihrer Auftrennung im jeweiligen Lösemittel bzw. Lösungsmittelgemisch mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm oder 366 nm) visualisiert oder mit basischer Kaliumpermanganatlösung (3 g KMNO₄, 20 g K₂CO₃, 5 mL 5 % NaOH, 300 mL H₂O) angefärbt. Wann immer möglich wurden die zugehörigen Retentionsfaktoren (R_f) der Substanzen bestimmt.

7.2.3.2 Säulenchromatographie

Säulenchromatographische Reinigungen wurden stets unter Verwendung von Überdruck durchgeführt. Als stationäre Phase diente das Kieselgel (SiO₂) *Gerduran 60* (Korngröße 40–63 μ m) der Firma *Merck*. Die mobilen Phasen bestanden aus aufgereinigten technischen Lösemitteln sowie definierten Mischungen dieser.

7.2.3.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Zur Aufreinigung schwieriger Substanzgemische sowie zur Isomerentrennung wurde Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) eingesetzt. Verwendet wurde dazu ein *Shimadzu* HPLC-Gerät bestehend aus einem *LC-20AP* Modul, einem *CTO-20A* Säulenofen, einem *SPD-M20A photodiode array* UV/Vis-Detektor und einem *CBM-20A system controller*. Als stationäre Phase diente eine präparative SiO₂ Säule, NUCLEODUR 100-5 (Korngröße 5 µm) oder semipräparative Säule, *CHIRALPAK IC* oder *ID* (Korngröße 5 µm), der Firma *Diacel*. Als mobile Phase wurde 2-Propanol, EtOAc und *n*-Heptan in HPLC Qualität verwendet. Je nach Trennungverhalten wurden sowohl definierte Mischungen zweier Lösemittel als auch Gradienten bestehend aus diesen eingesetzt. Die verwendeten Parameter sind im Einzelnen an entsprechender Stelle angegeben. Im Allgemeinen wurden alle zu trennenden Substanzen vorher bereits säulenchromatographisch vorgereinigt. Zur Einbringung in das HPLC-Gerät wurden diese im Laufmittel der gewählten Trennmethode gelöst und vor dem Einspritzen über einen Spritzenvorsatzfilter (Porengröße 0.2 µm) filtriert.

7.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte (Smp.) analysenreiner Verbindungen wurden an einem *Büchi B-540* oder einem *Stuart SMP10* Gerät in offenen Kapillaren bestimmt und in °C angegeben.

7.2.5 Elementaranalysen (EA)

Elementaranalysen (EA) wurden an einem *Elementar Vario EL* Gerät von den Mitarbeitern des mikroanalytischen Labors des Departments Chemie und Pharmazie der LMU München durchgeführt.

7.2.6 Röntgenkristallstrukturanalysen

Die Erhebung aller angegebenen kristallographischen Daten sowie zugehörigen Strukturlösungen erfolgte durch *Herrn Dr. Peter Mayer*^[V]. Zur Datensammlung wurden die Diffraktometer *Bruker D8Venture*, *Bruker D8Quest*, *Bruker D8Venture TXS* oder *Oxford XCalibur* unter Verwendung von Molybdän-K α -Strahlung genutzt.

7.2.7 Massenspektrometrie

7.2.7.1 Gaschromatographie gekoppelte Massenspektren (GCMS)

Ergänzend für die Reaktionskontrolle sowie Nachverfolgung der säulenchromatographischen Reinigung dienten Gaschromatographie gekoppelte Massenspektren (GCMS). Sie wurden an einem *Shimadzu GCMS-QP2010SE* Gerät mit *Rtx-5MS* (\emptyset 0.25 mm, 30 m Länge, 0.25 µm Filmdicke) GC-Säule der

Firma *Agilent* aufgenommen. Wasserfreie Proben wurden dazu in halogenfreien technischen Lösemitteln gelöst und über automatisierte Injektion in das Gerät eingebracht.

7.2.7.2 Hochauflösende Massenspektren (HRMS)

Hochauflösende Massenspektren (HRMS) mit Elektronenstoßionisation (EI⁺) oder Elektronensprayionisation (ESI) wurden von der massenspektrometrischen Abteilung des Departments Chemie und Pharmazie der LMU München aufgenommen. EI-Spektren wurden an den Geräten *Finnigan MAT95Q* oder *Finnigan MAT90* gemessen. ESI-Spektren wurden an einem *Thermo Finnigan LTQ-FT* aufgenommen. Die detektierten Signale wurden als Masse-zu-Ladung-Verhältnis [*m/z*] mit [M]⁺ als Molekülion bzw. [M + H]⁺ als Quasi-Molekülion angegeben.

7.2.8 Spektroskopie

7.2.8.1 ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Zur Messung von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurde die Geräten *Varian Mercury 200 VX* (200 MHz), *Bruker Ascend 400* (400 MHz), *JEOL ECX 400* (400 MHz), *Varian VNMRS 400* (400 MHz), *Varian VNMRS 600* (600 MHz) oder *Bruker AVANCE III HD 800* (800 MHz) verwendet. Standardmäßig wurden die Proben in deuterierten Lösemitteln gelöst, in Borsilikat NMR-Röhrchen (Ø 5 mm) überführt und bei definierten Temperaturen vermessen. Die chemische Verschiebung (δ) wurde in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Als interner Standard diente das jeweilige Signal des eingesetzten deuterierten Lösungsmittels. Im Zuge dieser Arbeit verwendet, wurden: CDCl₃ ($\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 77.2$ ppm), CD₂Cl₂ ($\delta_{\text{H}} = 5.32$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 53.8$ ppm), CD₃OD ($\delta_{\text{H}} = 3.31$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 49.0$ ppm), DMSO-*d*₆ ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 39.5$ ppm), THF-*d*₈ ($\delta_{\text{H}} = 3.58$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 25.3$ ppm), Toluol-*d*₈ ($\delta_{\text{H}} = 2.08$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 20.43$ ppm) und *o*-Xylol-*d*₁₀ ($\delta_{\text{H}} = 2.08$ ppm).^[295] Signalmultiplizitäten wurden als s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), hept (Heptett), m (Multipllett) und br (breit) sowie Kombinationen dieser angegeben. Bei Kopplung zweier Kerne X und Y ((X,Y) = (H,H), (C,F)) über *n* Bindungen (*n*=2, 3, 4, 5) wurde wann immer möglich die Kopplungskonstante (^{*n*}*J*(X,Y)) in Hz bestimmt. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C-Signale einer Verbindung ist nach der entsprechenden Synthesvorschrift aufgelistet. Die Nummerierung der Kohlenstoffe erfolgte dabei willkürlich und ist in der jeweiligen Struktur gekennzeichnet. Zur eindeutigen Signalzuordnung wurden unter anderem ¹H-, ¹³C-, HSQC-, HMBC-, COSY- und NOESY-NMR-Spektren teils in Kombination mit Informationen aus Kristallstrukturdaten herangezogen. Um NOE-Kopplungen über längere Distanzen messen zu können, wurde die reguläre Mischzeit von 1.2 s im NOESY Experiment auf bis zu 3.0 s verlängert. Beobachtbare Kopplungen zwischen Protonen des Thioindigo- und Indanon-Fragments eines Moleküls ließen so Rückschlüsse auf die Konfiguration der Doppelbindung zu.

7.2.8.2 Infrarotspektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden an einem *Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR* Gerät mit einer *Smith Detection DuraSamplIR II ATR*-Einheit aufgenommen. Die Lage der Transmissionsbanden wurde als Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) in cm^{-1} angegeben und die Signalintensitäten qualitativ bewertet. Die Unterteilung in *vw* (sehr schwach, engl. *very weak*), *w* (schwach, engl. *weak*), *m* (medium, engl. *medium*), *s* (stark, engl. *strong*) und *vs* (sehr stark, engl. *very strong*) erfolgte relativ zum jeweils ausgeprägtesten Signal des Spektrums.

7.2.8.3 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden an einem *Varian Cary 5000* Spektrophotometer aufgenommen. Die Wellenlängen (λ) wurden in nm, die Absorption (A) wann immer möglich als **molarer Absorptionskoeffizient** (ϵ) in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dargestellt. Zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens einer Probe wurde eine Lösung bekannter Konzentration aus der Reinsubstanz mit einem Lösemittel spektroskopischer Reinheit hergestellt. Zu Beginn wurde stets das pure eingesetzte Lösemittel in einer Quarz-Küvette ($d = 1 \text{ cm}$) vermessen. Diese Referenzmessung stellte die Hintergrundabsorption dar und wurde zur Korrektur automatisch von allen übrigen Spektren der Messreihe subtrahiert. Nach Aufnahme des Hintergrundspektrums wurde die gewünschte Probe in derselben Quarz-Küvette vermessen. Mithilfe des *Lambert-Beerschen-Gesetzes*

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad \text{Gleichung 6}$$

mit $A(\lambda)$ = Absorbanz des Stoffes an der Wellenlänge λ

I_0 = Intensität des einfallenden Lichtstrahls

I_t = Intensität des transmittierten Lichtstrahls

$\epsilon(\lambda)$ = molarer Absorptionskoeffizient an der Wellenlänge λ

c = Konzentration des Stoffes in der Lösung

d = Schichtdicke der Küvette

konnte durch Umformen von Gleichung 6

$$\epsilon(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{c \cdot d} \quad \text{Gleichung 7}$$

der molare Absorptionskoeffizient ϵ in Abhängigkeit der Wellenlänge berechnet werden.^[296–298] Zur Charakterisierung des UV/Vis-Spektrums wurde neben dem Absorptionsbereich auch die Absorptionsmaxima (λ_{Max}) und deren Extinktion bestimmt. War die **Konzentration einer untersuchten Probenlösung unbekannt**, konnte das Absorptionsverhalten nicht als molarer Absorptionskoeffizient dargestellt werden. Zur einheitlichen Abbildung wurde in diesen Fällen das Absorptionsspektrum so normiert, dass das absolute Maximum eine Absorption von 1 a.u. aufwies. Zur Vereinfachung sollen im

Folgenden A bzw. ε repräsentativ für das gesamte Absorptions- bzw. Extinktionsspektrum stehen. Die Wellenlängenabhängigkeit der beiden Ausdrücke ist dabei im Symbol implementiert.

Isomere einer Verbindung wurden falls möglich säulenchromatographisch getrennt, um die molaren Absorptionskoeffizienten separat zu bestimmen. War dies aus Gründen der Stabilität oder unzureichender Auftrennung der Isomere nicht möglich, wurden die **Reinspektren mittels Berechnungen aus Mischspektren extrahiert**. Ein Mischspektrum bestehend aus zwei ineinander überführbaren Isomeren (**A** und **B**), wie auch im Falle der *E/Z*-Isomerie, lässt sich allgemein durch Gleichung 8

$$\varepsilon_{\text{Mix}} = a \cdot \varepsilon_{\text{A}} + b \cdot \varepsilon_{\text{B}} = a \cdot \varepsilon_{\text{A}} + (1 - a) \cdot \varepsilon_{\text{B}} \quad \text{Gleichung 8}$$

mit ε_{Mix} = molarer Absorptionskoeffizient des Mischspektrums
 ε_{A} = molarer Absorptionskoeffizient des Isomers **A**
 ε_{B} = molarer Absorptionskoeffizient des Isomers **B**
 $a:b$ = Isomerenverhältnis von **A:B**

beschreiben. Durch Umformen von Gleichung 8

$$\varepsilon_{\text{A}} = \frac{\varepsilon_{\text{Mix}} - b \cdot \varepsilon_{\text{B}}}{a} \quad \text{Gleichung 9}$$

kann bei Kenntnis des Isomerenverhältnisses im Mischspektrum und bei bekanntem Reinspektrum eines Isomers das Reinspektrum des anderen Isomers berechnet werden. Um den Fehler dabei gering zu halten, sollte das unbekannte Isomer im Mischspektrum so angereichert wie möglich vorliegen.

Sind die Reinspektren beider Isomere unbekannt, können diese auch mithilfe zweier Mischspektren unterschiedlicher Isomerenzusammensetzung ermittelt werden.

$$\varepsilon_{\text{Mix 1}} = a_1 \cdot \varepsilon_{\text{A}} + b_1 \cdot \varepsilon_{\text{B}} \quad \text{Gleichung 10}$$

$$\varepsilon_{\text{Mix 2}} = a_2 \cdot \varepsilon_{\text{A}} + b_2 \cdot \varepsilon_{\text{B}} \quad \text{Gleichung 11}$$

mit $\varepsilon_{\text{Mix 1}}$ = molarer Absorptionskoeffizient des Mischspektrums 1
 $\varepsilon_{\text{Mix 2}}$ = molarer Absorptionskoeffizient des Mischspektrums 2
 ε_{A} = molarer Absorptionskoeffizient des Isomers **A**
 ε_{B} = molarer Absorptionskoeffizient des Isomers **B**
 $a_1:b_1$ = Isomerenverhältnis von **A:B** im Mischspektrum 1
 $a_2:b_2$ = Isomerenverhältnis von **A:B** im Mischspektrum 2

Auflösen von Gleichung 10 und Gleichung 11 nach ε_A und ε_B und Einsetzen ineinander

$$\varepsilon_A = \frac{b_1 \cdot \varepsilon_{\text{Mix 2}} - b_2 \cdot \varepsilon_{\text{Mix 1}}}{a_2 \cdot b_1 - a_1 \cdot b_2} \quad \text{Gleichung 12}$$

$$\varepsilon_B = \frac{a_1 \cdot \varepsilon_{\text{Mix 2}} - a_2 \cdot \varepsilon_{\text{Mix 1}}}{a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1} \quad \text{Gleichung 13}$$

ermöglicht bei Kenntnis der Isomerenverhältnisse in den Mischspektren die Bestimmung der Reinspektren beider Isomere. Auch hier gilt für die Mischspektren möglichst unterschiedliche Zusammensetzungen mit jeweils starker Anreicherung eines Isomers zu wählen, um ein genaues Abbild der Reinspektren zu erhalten und den Fehler zu minimieren. Eine gute Einschätzung der Qualität der errechneten Spektren gelingt mittels isosbestischer Punkte (siehe S. 305). Übereinandergelegte extrahierte Reinspektren der Isomere sollten identische isosbestische Punkte aufweisen wie Mischspektren, deren Zusammensetzung durch Bestrahlung im UV/Vis Spektrophotometer variiert wurde.

Um das **Isomerenverhältnis eines Misch-UV/Vis-Spektrums genau zu bestimmen**, wurde $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu Hilfe genommen. Die zu untersuchende Verbindung wurde dazu im entsprechenden deuterierten Lösemittel gelöst ($c = 1.0\text{--}10.0 \text{ mM}$) und bei Bedarf mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt, um das gewünschte Isomer anzureichern (siehe S. 299 ff). Anschließend wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) gemessen und das Verhältnis der Isomere zueinander mittels charakteristischer Signale ermittelt. Sofort im Anschluss wurde eine definierte Menge der Probe entnommen, mit einer definierten Menge des gleichen Lösemittels spektroskopischer Reinheit verdünnt und eine UV/Vis-Messung des Gemisches ($c = 0.005\text{--}0.1 \text{ mM}$) durchgeführt. Bei stabilem Isomerenverhältnis der Probe (bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ im gewählten Lösemittel) für den Zeitraum der beiden aufeinanderfolgenden Messungen sowie konsequenter Handhabung der Probe unter Lichtausschluss, kann im erhaltenen Mischspektrum von einer identischen Isomerenzusammensetzung ausgegangen werden, wie zuvor mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass mithilfe der beiden Reinspektren der Isomere die Zusammensetzung eines jeden Mischspektrums dieser Verbindung bestimmt werden kann.

7.2.8.4 CD-Spektroskopie

CD-Spektren wurden an einem *Jasco J-810 Spectropolarimeter* aufgenommen. In dieser Arbeit wurden dazu die Fraktionen aus der chiralen HPLC-Auftrennung mit Laufmittel des Trennungsgangs adäquat verdünnt und ohne Kenntnis der Konzentration vermessen. Zu Beginn wurde zunächst ein CD-Spektrum des puren eingesetzten Lösemittels (HPLC-Laufmittelgemisch) in einer Quarz-Küvette ($d = 1 \text{ cm}$) aufgenommen. Diese Referenzmessung stellte die Hintergrundabsorption dar und wurde zur Korrektur automatisch von allen übrigen Spektren der Messreihe subtrahiert. Nach Aufnahme des

Hintergrundspektrums wurde die gewünschte Probe in derselben Quarz-Küvette vermessen. Die Wellenlängen (λ) wurden in nm, die Absorption des circular polarisierten Lichtes normalisiert als $\Delta\varepsilon$ in a.u. dargestellt.

7.2.8.5 Transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Transiente Absorptionsmessungen (siehe Kapitel 3.3.4.2) wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Riedle* des Lehrstuhls für BioMolekulare Optik der LMU München durchgeführt. Die zeitaufgelösten Spektren wurden ausgehend von reinen Verbindungen gelöst in CH_2Cl_2 bei 22 °C aufgenommen. Nach dem fs-Anregepuls wurden die TA der Proben in einem Zeitregime von fs bis hin zu ms verfolgt. Sämtliche Messungen sowie deren Auswertungen wurden von *Dr. Roland Wilcken* durchgeführt.^[VI] Details zu den experimentellen Aufbauten, Messabläufen und Datenauswertungen können den entsprechenden Referenzen entnommen werden.^[160,172]

7.2.9 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Sämtliche Messungen dieser Arbeit mittels Rastertunnelmikroskop (STM) wurden in Kooperation mit *Dr. Alexander Riss*^[XI] und *Dr. Knud Seufert*^[XI] aus der Arbeitsgruppe *Auwärter* des Lehrstuhls E20 für Oberflächen- und Grenzflächenphysik der Technischen Universität München (TUM) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde ein selbstassembliertes Tieftemperatur-STM der Fakultät Physik verwendet. In Abbildung 169 ist das Gerät und dessen Bestandteile grob dargestellt. Nachfolgend soll kurz auf den Aufbau eines STMs und theoretische Hintergründe zu den Messungen eingegangen werden. Für ausführlichere Erklärungen, quantenchemische Beschreibungen oder technische Details zum Gerät wird auf die jeweils aufgeführten Referenzen sowie die Dissertation von *Mathias Pörtner* der Gruppe *Auwärter* verwiesen.^[299]

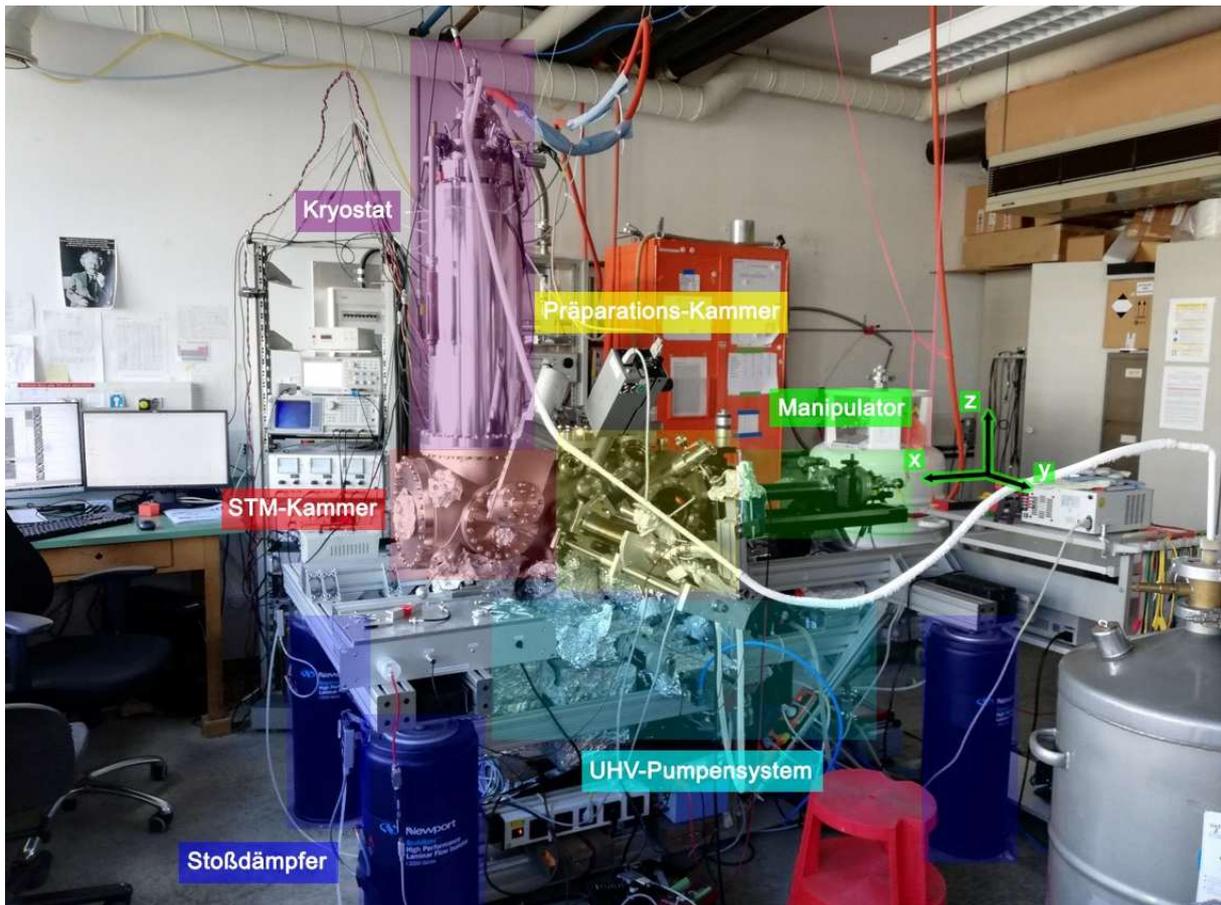


Abbildung 169 Verwendetes STM in Kooperation mit der Gruppe *Auwärter* an der TUM. Bestandteile wurden farblich markiert und gekennzeichnet.

Die eigentliche Oberflächenmessung findet in der STM-Kammer (siehe Abbildung 169 rot) des Aufbaus statt. Für eine hochauflösende Bildgebung sind zwei Rahmenbedingungen essenziell. Zum einen Ultrahochvakuum (UHV) $\approx 10^{-10}$ – 10^{-13} mbar, welches die Probe vor Kontamination bewahrt und zum andern Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt ($T \approx 5$ K), um thermisch bedingte Bewegungen der Moleküle (Translation, Rotation und Vibration) auf der Oberfläche „auszufrieren“. Das UHV wird durch ein Pumpensystem (siehe Abbildung 169 cyan) bestehend aus mehreren Pumpentypen (Membranpumpe, Turbomolekularpumpe, Ionengetterpumpe, Titan-Sublimationspumpe) generiert. Die niedrigen Temperaturen werden durch Kopplung des Mikroskops an ein Kryostat (siehe Abbildung 169 lila) erreicht. Dieses wird mit zwei flüssigen Gasen befüllt. Im inneren Tank befindet sich Helium (Sdp.: 4.2 K), welches die STM-Kammer kühlt. Die äußere Ummantelung ist mit Stickstoff (Sdp.: 77 K) gefüllt, um das Kühlmittel selbst zu schützen. Die Vorbereitung einer Oberflächenprobe findet bei einem Vakuum von rund 10^{-9} mbar in der separierten Präparations-Kammer (siehe Abbildung 169 gelb) statt. Die Probe kann mithilfe des Manipulators (siehe Abbildung 169 grün) zwischen der Präparations- und STM-Kammer bewegt werden. Der Manipulator erlaubt dabei neben einer Translation in sämtliche Raumrichtungen auch eine Rotation der Probe um die x-Achse. Der gesamte Aufbau steht pneumatischen Stoßdämpfern (siehe Abbildung 169 blau). Dies sorgt für eine Entkopplung des Geräts

von externen Vibrationen, die eine hochauflösende Bildgebung stören oder sogar zur Beschädigung der STM-Spitze führen könnten.^[299,300]

In der Regel befinden sich in der Präparations-Kammer unterschiedliche metallische Oberflächen, welche sich für eine STM-Messung eignen. Der Manipulator erlaubt das Greifen eines Substrates und gezieltes Positionieren für eine Präparation. Im Zuge dieser Arbeit wurden Ag(111) und Au(111) als Oberflächen verwendet. Bei der Probenvorbereitung wurde eine metallische Oberfläche zuerst von Verunreinigungen befreit und geglättet. Dazu wurde diese mehrmals im Wechsel mit Argon-Sputterionen ($I_{\text{Sputter}} \approx 5 \mu\text{A}$) beschossen und dann über das Anlegen einer elektrischen Spannung auf $400 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abkühlen des Substrates ($35-45 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden die Oberflächenmotoren aus einem beheizbaren Probentiegel auf das Substrat aufgedampft. Teilweise schloss sich eine letzte Hitzebehandlung (Annealing) des bedampften Substrates an, bevor der Transfer in die STM-Kammer erfolgte.

Das Funktionsprinzip des STMs basiert auf dem quantenmechanischen Phänomen des Tunneleffektes.^[301-304]

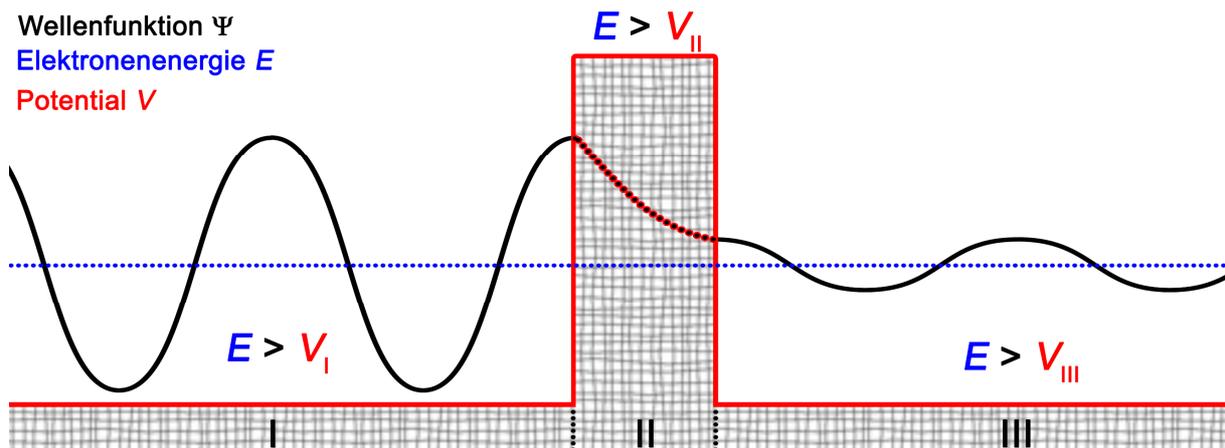


Abbildung 170 Schematische Darstellung des Tunneleffektes. Gezeigt ist das Verhalten der Elektronenenergie (E) und der Wellenfunktion Ψ eines Elektrons beim Tunneln durch eine Potentialbarriere (V_{II}) sowie die Beziehung von E zu V in den jeweiligen Bereichen I–III der gezeigten Potentiallandschaft.

Mit einer elektrisch leitenden, metallischen Spitze (hier wurde eine Wolframspitze verwendet) wird eine ebenfalls leitende Oberflächenprobe systematisch „abgerastert“. Die präzisen Bewegungen der Spitze erfolgen gesteuert über Piezoelemente, wobei der Abstand zur Probe dabei nur wenige Nanometer beträgt. Bei angelegter Spannung sollten Elektronen diese Potentialbarriere nicht überwinden können, aufgrund des Tunneleffektes ist dennoch ein Elektronenfluss zwischen Spitze und Probe bzw. *vice versa* (abhängig von der Polung der Spannung) messbar. Dieser schwache sogenannte Tunnelstrom (I_{tun}) im Bereich von wenigen pA bis zu einem nA stellt den Bezugsparameter bei der STM-Bildgebung dar.

Gleichung 15 beschreibt den Tunnelstrom mathematisch in erster Näherung.^[305]

$$I_{tun} \propto I_0 e^{\left(-2d\sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}}\right)} \approx I_0 e^{(-1,025 \cdot d \cdot \sqrt{\Phi})} \quad \text{Gleichung 14}$$

- mit I_{tun} = Tunnelstrom
 I_0 = angelegter Strom
 d = Abstand zwischen Spitze und Probe
 m_e = Elektronenmasse
 Φ = Austrittsarbeit der Elektronen
 \hbar = reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

Da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Distanz skaliert, ist der Tunnelstrom äußerst empfindlich gegenüber kleinsten Abstandsänderungen. Je geringer dabei der Abstand d zwischen Spitze und Probe, desto größer der messbare elektrische Strom. Zudem ist der Tunnelstrom auch von der sogenannten Austrittsarbeit der Elektronen Φ abhängig. Praktisch gesehen bedeutet dies im Zuge einer STM-Messung, dass nur bei konstanter Elektronendichte tatsächlich die Höhentopographie der Oberfläche abgebildet wird. Werden Moleküle auf einer Oberfläche abgebildet, vermischen sich reales Höhenprofil und elektronische Eigenschaften in der zweidimensionalen Darstellung.

Prinzipiell können STM-Bilder über zwei unterschiedliche Messmodi aufgenommen werden.

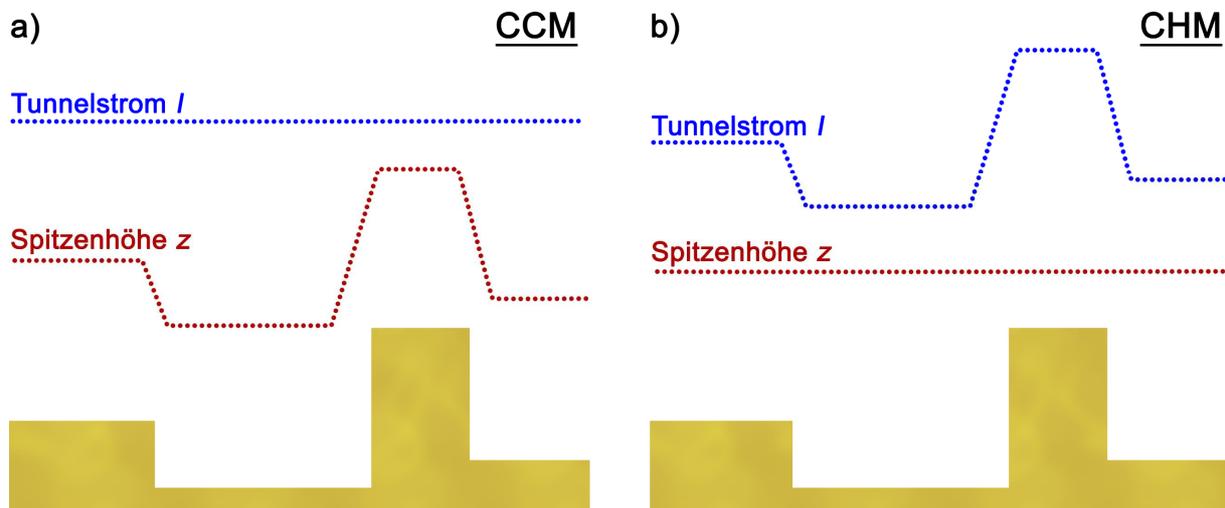


Abbildung 171 Unterschiedliche Messmodi bei STM-Bildgebung. **a)** Modus konstanten Tunnelstroms (CCM). **b)** Modus konstanter Höhe (CHM).

Beim **Modus konstanten Tunnelstroms** (*engl. constant current mode, CCM*) wird, wie der Name bereits sagt, der Tunnelstrom während der Messung konstant gehalten. Um dies zu erreichen, wird die Höhe der Spitze (z -Position) über einen elektronischen Regelkreis fortlaufend angepasst. Das STM-Bild zeigt in diesem Messmodus die angelegten elektrischen Ströme in Bezug auf die abgerasterten

Positionen der Oberfläche. Beim **Modus konstanter Höhe** (*engl. constant height mode, CHM*) hingegen ist die z-Position der Spitze festgelegt. Beim Abrastern der Probe wird die tatsächliche Änderung des schwachen Tunnelstroms aufgezeichnet und zur Bildgebung verwendet. Beide Messmethoden bringen unterschiedliche Stärken und Schwächen mit sich, sodass der passendere Messmodus letztlich individuell je nach Art des Experimentes zu wählen ist.

In dieser Arbeit wurden alle STM-Bilder mittels CCM aufgenommen. Wenn nicht anders angegeben wurde bei einer angelegten Spannung von -0.25 V und einem konstanten Tunnelstrom von 0.1 nA gemessen. Als STM-Spitze wurde ein geätzter Wolframdraht verwendet. Während der Bildgebung betragen die tatsächlichen Temperaturen in der STM-Kammer $10 \pm 6\text{ K}$.

Um die Mobilität von Strukturen auf einer Oberfläche zu untersuchen, wurde sogenannte **laterale Manipulation** verwendet.^[306–308] Bei dieser werden attraktive oder repulsive Wechselwirkungen zwischen Spitze und Adsorbat genutzt, um eine Bewegung dessen auf der Oberfläche zu erzielen. In einer klassischen Sequenz wird die STM-Spitze in unmittelbarer Nähe zum Adsorbat positioniert. Anschließend wird die Einstellung des zu erreichenden Tunnelstroms erhöht, wodurch der Abstand zur Oberfläche reduziert wird. Die Spitze wird dann entlang einer gewünschten Route bewegt, bevor zur typischen Spitzenhöhe der Bildgebung zurückgekehrt wird, wodurch mobile Strukturen je nach Art der Wechselwirkung auf der Oberfläche geschoben oder gezogen werden können.

Die Ausschnitte aus Abbildung 150 wurden mittels **dI/dV -Spektroskopie** aufgenommen und beruhen auf einer modifizierten Variation des CCM.^[304,309–311] Auch hier wird die Oberfläche mit einer spezifischen Spannung, die zwischen Spitze und Probe angelegt wird, abgerastert und dabei der Tunnelstrom durch Variation der Spitzenhöhe konstant gehalten. Allerdings wird zusätzlich zu dieser spezifischen mittleren Spannung eine weitere sehr schnelle und kleine Wechselspannung (dV) angelegt. Diese ist dabei so rasch eingestellt, dass zwar ein Lock-In Verstärker in der Lage ist die resultierenden Tunnelströme (dI) zu erfassen, der Regelkreis der STM-Spitze jedoch nicht mit einer Höhenänderung auf diese reagiert. Zeitgleich zum regulären CCM-Bild (z-Kanal) wird so in einem zweiten Kanal ein dI/dV -Bild desselben Ausschnittes generiert, welches den Tunnelstrom in Abhängigkeit einer Reihe verschiedener Spannungen an jedem Bildpunkt zeigt.

7.2.10 Isomerisierungsstudien

7.2.10.1 Bestrahlungsstudien mittels UV/Vis-Spektroskopie und isobestische Punkte

In der Regel wurden im Anschluss an die Messung der molaren Absorptionskoeffizienten (siehe 7.2.8.3) Bestrahlungsstudien mittels UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurde nach Aufnahme eines Rein- bzw. Mischspektrums die Probe direkt in der Quarz-Küvette für ein definiertes Zeitintervall mit einer LED bestimmter Wellenlänge bestrahlt. Anschließend wurde sofort ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen und der Vorgang wiederholt. Die Zeitintervalle der Bestrahlung wurden mit jeder

Repetition sukzessive verlängert. Wurde der PSS bei der verwendeten Wellenlänge erreicht, blieb die Isomerenzusammensetzung konstant und eine weitere Änderung des Absorptionsspektrums blieb trotz andauernder Bestrahlung aus. Die Wellenlänge wurde durch Wahl einer andern LED verändert und die Bestrahlungsstudie wurde wie zuvor beschrieben fortgesetzt. So konnten in kurzer Zeit die Wellenlängen bestimmt werden, die zur effizientesten Anreicherung der jeweiligen Isomere führen.

Isosbestische Punkte (IP) zeichnen sich dadurch aus, dass der Wert der Absorption bei diesen Wellenlängen unabhängig von der Isomerenzusammensetzung der Probe gleich bleibt. Diese Eigenschaft resultiert aus einer identischen Absorption beider photochemisch ineinander überführbarer Isomere an einer Wellenlänge.

$$A_A(\lambda) = A_B(\lambda) \qquad \text{Gleichung 15}$$

mit $A_A(\lambda)$ = Absorbanz des Isomers **A** an der Wellenlänge λ

$A_B(\lambda)$ = Absorbanz des Isomers **B** an der Wellenlänge λ

Graphisch bedeutet dies einen Schnittpunkt aller Spektren an dieser Wellenlänge unter der Voraussetzung, dass die Stoffmengenkonzentration der Proben gleich ist. Je nach Absorptionsverhalten der jeweiligen Isomere einer Verbindung können keine oder auch mehrere isosbestische Punkte beobachtbar sein. Durch ihre Eigenschaft eignen sie sich besonders gut, um Spektren von Proben unbekannter Konzentration zu skalieren und an Absorptionsspektren bekannter Konzentration anzugleichen oder die Qualität extrahierter Spektren aus Mischspektren zu beurteilen. Wie auch Absorptionsmaxima (λ_{Max}) wurden isosbestische Punkte (IP) wann immer möglich bestimmt und zur Charakterisierung des Absorptionsverhaltens angegeben.

7.2.10.2 Bestrahlungsstudien mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Bestimmen des PSS

Bestrahlungsstudien mittels ¹H-NMR-Spektroskopie erlaubten darüber hinaus durch Integration charakteristischer ¹H-Signale quantitative Aussagen über die Isomerenzusammensetzung im PSS nach Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge zu treffen. Die zu untersuchende Substanz wurde dafür in deuteriertem Lösemittel gelöst (c = 1.0–10.0 mM) und ein ¹H-NMR-Spektrum der Probe aufgenommen. Dies diente der Bestimmung des Isomerenverhältnisses vor Beginn der Bestrahlung. Von einer isomerenreinen Lösung zu starten war dabei nicht zwingend erforderlich. Anschließend wurde die Probe für ein definiertes Zeitintervall (i. d. R. 30–60 min) mit einer LED bestimmter Wellenlänge bestrahlt und erneut ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dies wurde solange wiederholt, bis keine Änderung des Isomerenverhältnisses mehr zu beobachten war, folglich also das photochemische Gleichgewicht bei dieser Wellenlänge erreicht wurde. Die Isomerenzusammensetzung sowie die zum Erreichen des PSS insgesamt benötigte Bestrahlungsdauer wurden dokumentiert und die Probe erneut für die

Bestrahlung mit einer anderen LED eingesetzt. Dabei wurde auf eine deutliche Variation der Wellenlänge geachtet, um ein signifikant abweichendes Isomerenverhältnis zu generieren und die photoinduzierten Änderungen gut verfolgen zu können. Die im Vergleich zu UV/Vis-Bestrahlungsstudien deutlich längeren Bestrahlungsdauern bis zum Erreichen der PSS sind der erhöhten Konzentration der NMR-Proben aufgrund der Messmethodik geschuldet. Daher empfiehlt es sich vorab mittels UV/Vis-Bestrahlungsstudien interessante Wellenlängen zu selektieren und anschließend für diese ^1H -NMR-Bestrahlungsstudien durchzuführen.

7.2.10.3 Tieftemperatur-Isomerisierungsstudien mittels ^1H -NMR-Spektroskopie

Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie wurde zur ergänzenden Untersuchung der Photochemie und zur Bestimmung der thermischen Barrieren eingesetzt. Die Messungen wurden an einem *Jeol ECX 400* oder einem *Varian VNMRS 400* Gerät durchgeführt. Dabei wurden Temperaturen bis hin zu $-105\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Um ein Gefrieren der Proben zu vermeiden, war unter diesen Extrembedingungen die Wahl des deuterierten Lösemittels essenziell. Je nach Experiment und Messtemperatur wurden dafür CD_2Cl_2 (Smp.: $-96\text{ }^\circ\text{C}$), Toluol- d_8 (Smp.: $-84\text{ }^\circ\text{C}$) oder eine 4:1 Mischung aus CD_2Cl_2 : CS_2 (Smp.: $< -120\text{ }^\circ\text{C}$) eingesetzt. Zudem wurde darauf geachtet, dass die untersuchte Verbindung bei tiefer Temperatur in Lösung bleibt und nicht ausfällt. Eine schnelle Überprüfung der Löslichkeit war durch sukzessives Kühlen der Probe in einem Kältebad (Pentan/ N_2 (l)) möglich.

Tieftemperatur-Messungen wurden in dieser Arbeit überwiegend mit gleichbleibendem Ablauf durchgeführt. Zunächst wurde eine NMR-Probe durch Lösen der Reinsubstanz in einem geeigneten deuterierten Lösemittel hergestellt. Dabei wurde auf eine vergleichsweise geringe Stoffmengenkonzentration (0.5-2.0 mM) geachtet, um bei der späteren Bestrahlung im NMR-Gerät eine ausreichende Eindringtiefe des Lichtes und somit zügige Isomerisierung zu gewährleisten. Vor dem Einbringen des NMR-Röhrchens in das Spektrometer wurde eine Glasfaser gekoppelt an eine Hochleistungs-LED (siehe Kapitel 7.1.2) in die Probenlösung eingetaucht und mithilfe eines durchbohrten NMR-Deckels fixiert. Zu Beginn einer jeden Messreihe wurde die zu untersuchende Probe bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ ^1H -NMR spektroskopisch vermessen. Anschließend wurde das Spektrometer zusammen mit dem Probenröhrchen schrittweise auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Wurden während des Kühlprozesses zusätzliche ^1H -NMR-Spektren gemessen, war eine Nachverfolgung der temperaturinduzierten Verschiebungen der Signale möglich und eine eindeutige Zuordnung der Signale konnte auch bei tiefer Temperatur erfolgen. Da dies für die meisten Experimente jedoch nicht notwendig war, wurde im Rahmen der Arbeit aus Zeitgründen zumeist auf die Aufnahme dieser Spektren verzichtet. Lediglich nach Erreichen der gewünschten Messtemperatur wurde stets ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Dies stellte das Ausgangsspektrum der Tieftemperaturmessung dar. Gleichzeitig mit dem Start der Bestrahlung wurde mit der Aufnahme der Messreihe begonnen. Während der andauernden Illuminierung wurde in regelmäßigen Abständen ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen.

Nach einem bestimmten Zeitraum wurde die LED ausgeschaltet und die periodische Aufnahme der Spektren im Dunkeln fortgesetzt. Nach einer weiteren definierten Zeitspanne wurde die NMR-Probe aus dem Spektrometer entfernt und unter Lichtausschluss auf 23 °C erwärmt. Zuletzt wurde die getemperte Probe erneut auf Messtemperatur abgekühlt und ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

7.2.10.4 Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

Hochtemperatur-Isomerisierungsstudien wurden zur Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der thermischen Doppelbindungsisomerisierung ($E \rightarrow Z$ bzw. $Z \rightarrow E$) sowie des Gibbs-Energieunterschiedes ΔG der beiden interkonvertierenden Isomere durchgeführt. Dazu wurden NMR-Proben bestehend aus reinem *E*- bzw. reinem *Z*-Isomer der zu untersuchenden Verbindung in einem hochsiedenden deuterierten Lösemittel (Toluol-*d*₈ oder *o*-Xylol-*d*₁₀) vorbereitet. Waren keine Reinverbindungen vorhanden, wurden möglichst angereicherte Proben der Isomere durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge generiert. Zu Beginn wurde ein ¹H-NMR-Spektrum der Proben aufgenommen. Das Verhältnis der Isomere zueinander wurde durch Integration charakteristischer ¹H-Signale ermittelt und stellte die jeweiligen Startpunkte der Messreihe dar. Anschließend wurden die Proben bei konstanter Temperatur (23–130 °C) gelagert und in definierten Zeitabständen (0.5–125 h) ¹H-NMR spektroskopisch untersucht, um die veränderten Isomerenverhältnisse zu bestimmen. Die Messungen wurden so lange fortgesetzt, bis das weniger stabile Isomer vollständig in das thermodynamisch stabilste Isomer umgewandelt oder ein thermischer Gleichgewichtszustand mit konstanter Isomerenzusammensetzung erreicht wurde.

7.2.10.5 Berechnung thermischer Barrieren (ΔG^\ddagger) und Energieunterschiede (ΔG)^[312]

Grundsätzlich folgen alle thermisch bedingten Isomerisierungen dieser Arbeit, wie die der Doppelbindung ($E \rightarrow Z$ bzw. $Z \rightarrow E$) bei hohen Temperaturen und die Inversion der Helix ($M \rightarrow P$) bei tiefen Temperaturen, der Kinetik einer unimolekularen Reaktion 1. Ordnung. Es handelt sich dabei stets um eine dynamische Gleichgewichtsreaktion zwischen der Umwandlung eines weniger stabilen Isomers in ein stabileres und *vice versa*. Allgemein lässt sich die thermische Gleichgewichtsreaktion folgendermaßen beschreiben:



mit **A** = Isomer **A**

B = Isomer **B**

$k_{\text{A} \rightarrow \text{B}}$ = Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung von **A** zu **B**

$k_{\text{B} \rightarrow \text{A}}$ = Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung von **B** zu **A**

Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion gilt für die Konzentrationen im Verlauf des Experiments:

$$[\mathbf{A}]_0 + [\mathbf{B}]_0 = [\mathbf{A}] + [\mathbf{B}] = [\mathbf{A}]_{GGW} + [\mathbf{B}]_{GGW} \quad \text{Gleichung 17}$$

mit $[\mathbf{A}]_0$ = Konzentration des Isomers **A** zu Beginn des Experiments ($t = 0$)

$[\mathbf{B}]_0$ = Konzentration des Isomers **B** zu Beginn des Experiments ($t = 0$)

$[\mathbf{A}]$ = Konzentration des Isomers **A** zum Zeitpunkt t

$[\mathbf{B}]$ = Konzentration des Isomers **B** zum Zeitpunkt t

$[\mathbf{A}]_{GGW}$ = Konzentration des Isomers **A** nach Erreichen des chemischen Gleichgewichtes ($t = \infty$)

$[\mathbf{B}]_{GGW}$ = Konzentration des Isomers **B** nach Erreichen des chemischen Gleichgewichtes ($t = \infty$)

Unabhängig von der Isomerenzusammensetzung läuft zu jedem Zeitpunkt der Reaktion stets sowohl Hin- als auch Rückreaktion ab. Daher kann aus der effektiven zeitlichen Konzentrationsänderung der Isomere nur die Differenz der Geschwindigkeiten ermittelt werden. Am Beispiel der zeitlichen Änderung von $[\mathbf{A}]$ ergibt sich dadurch:

$$-\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}[\mathbf{A}] - k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}[\mathbf{B}] \quad \text{Gleichung 18}$$

Wird $[\mathbf{B}]$ mithilfe von Gleichung 17 anders ausgedrückt, wird durch Umformen Gleichung 19 erhalten,

$$\begin{aligned} -\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} &= k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}[\mathbf{A}] - k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}([\mathbf{A}]_0 + [\mathbf{B}]_0 - [\mathbf{A}]) && \text{Gleichung 19} \\ &= (k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} + k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}})[\mathbf{A}] - k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}([\mathbf{A}]_0 + [\mathbf{B}]_0) \\ &= (k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} + k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}) \left([\mathbf{A}] - \frac{k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}}{k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} + k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}} ([\mathbf{A}]_0 + [\mathbf{B}]_0) \right) \\ &= (k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} + k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}}) \boxed{[\mathbf{A}] - g} \end{aligned}$$

wobei zur Vereinfachung der blau markierte Ausdruck durch g substituiert wurde. Wird Gleichung 19 vor Integration zusätzlich mit $x = [\mathbf{A}] - g$ vereinfacht, ergibt sich:

$$-\frac{dx}{dt} = (k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} + k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}})x \quad \text{Gleichung 20}$$

Durch Separieren der Variablen und Integration wird Gleichung 21 erhalten,

$$\ln x = -(k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} + k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}})t + c \quad \text{Gleichung 21}$$

wobei c eine Konstante darstellt. Auflösen der Gleichung nach x liefert Gleichung 22,

$$x = e^c \cdot e^{-(k_{A \rightarrow B} + k_{B \rightarrow A})t} \quad \text{Gleichung 22}$$

welche nach rücksostituieren des Ausdrucks $x = [A] - g$ und auflösen nach $[A]$ Gleichung 23 ergibt.

$$[A] = e^c \cdot e^{-(k_{A \rightarrow B} + k_{B \rightarrow A})t} + g \quad \text{Gleichung 23}$$

Durch Einsetzen der Anfangsbedingungen $t = 0$ mit bekannter Konzentration $[A]_0$ in Gleichung 23 wird für die Konstante c bzw. e^c folgender Zusammenhang erhalten:

$$e^c = [A]_0 - g \quad \text{Gleichung 24}$$

Analog liefert Einsetzen der Endbedingungen des chemischen Gleichgewichts mit $[A]_{GGW}$ und $t \rightarrow \infty$ folgendes Ergebnis:

$$[A]_{GGW} = g \quad \text{Gleichung 25}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 24 und Gleichung 25 kann Gleichung 23 allgemein für alle Konzentrationen zu einem beliebigen Zeitpunkt t formuliert werden.

$$[A]_t = ([A]_0 - [A]_{GGW}) \cdot e^{-(k_{A \rightarrow B} + k_{B \rightarrow A})t} + [A]_{GGW} \quad \text{Gleichung 26}$$

Linearisierung dieses Ausdrucks ergibt Gleichung 27.

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_{GGW}}{[A]_t - [A]_{GGW}} = (k_{A \rightarrow B} + k_{B \rightarrow A}) \cdot t = m \cdot t \quad \text{Gleichung 27}$$

Graphisches Auftragen des logarithmierten Ausdrucks aus Gleichung 27 gegen t liefert so die Summe beider Geschwindigkeitskonstanten in Form der Steigung m der Geraden.

$$m = (k_{A \rightarrow B} + k_{B \rightarrow A}) \quad \text{Gleichung 28}$$

Mithilfe des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{[A]_{GGW}}{[B]_{GGW}} = \frac{k_{B \rightarrow A}}{k_{A \rightarrow B}} \quad \text{Gleichung 29}$$

sind die Geschwindigkeitskonstanten jedoch auch einzeln zugänglich. So ergeben sich die folgenden Lösungen zur Bestimmung von $k_{A \rightarrow B}$ bzw. $k_{B \rightarrow A}$.

$$k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} = \frac{m}{1 + \frac{[\mathbf{A}]_{GGW}}{[\mathbf{B}]_{GGW}}} \quad \text{Gleichung 30}$$

$$k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}} = \frac{m}{1 + \frac{[\mathbf{B}]_{GGW}}{[\mathbf{A}]_{GGW}}} \quad \text{Gleichung 31}$$

Auf analoge Weise kann auch die zeitliche Abnahme des anderen Isomers (**B**) untersucht werden. Nachdem identische Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden sollten, kann so die Genauigkeit der ermittelten Werte überprüft werden.

Für den Sonderfall, dass das chemische Gleichgewicht der Reaktion zu 100 % auf der Seite eines Isomers liegt (beispielhaft im Folgenden $[\mathbf{A}]_{GGW} = 0 \%$, $[\mathbf{B}]_{GGW} = 100 \%$), bedeutet dies für die Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}} \gg k_{\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}} \quad \text{Gleichung 32}$$

Daher kann Gleichung 27 stark vereinfacht dargestellt werden

$$\ln \frac{[\mathbf{A}]_0}{[\mathbf{A}]_t} = \boxed{k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}} \cdot t = m \cdot t \quad \text{Gleichung 33}$$

und die Steigung m der Geraden entspricht direkt der Geschwindigkeitskonstante $k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}$.

Des Weiteren lässt sich die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Reaktion bestimmen. Sie beschreibt die Dauer, in welcher sich die Konzentration von **A** halbiert, folglich also $[\mathbf{A}]_t = \frac{1}{2} [\mathbf{A}]_0$ entspricht. Einsetzen dieser Spezialbedingung in Gleichung 33 liefert folgenden Ausdruck:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{m} \quad \text{Gleichung 34}$$

Liegt kein Spezialfall vor, sodass das chemische Gleichgewicht nicht zu 100 % auf einer Seite liegt, hat der Ausdruck der Halbwertszeit eine etwas abweichende Bedeutung. Unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes entspricht $t_{1/2}$ dann der Dauer, in welcher sich die Differenz der Konzentration **A** bis zum Erreichen des Gleichgewichtes halbiert, folglich also $[\mathbf{A}]_t - [\mathbf{A}]_{GGW} = \frac{1}{2} ([\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{A}]_{GGW})$ entspricht. Einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung 27 liefert so ebenfalls Gleichung 34. Zu beachten gilt, dass die Steigung m im Spezialfall direkt der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}}$ entspricht (siehe Gleichung 33), während sie im Gleichgewichtsfall die Geschwindigkeitskonstanten beider Isomerisierungsrichtungen enthält (siehe Gleichung 28). Zur deutlicheren Abgrenzung wird die

Halbwertszeit $t_{1/2}$ (siehe Gleichung 34) in letzterem Fall präziser als Gleichgewichtshalbwertszeit $t_{GGW1/2}$ bezeichnet.

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger lässt sich nun für beide thermisch induzierten Isomerisierungsrichtungen mithilfe der *Eyring*-Gleichung und der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten $k_{A \rightarrow B}$ bzw. $k_{B \rightarrow A}$ berechnen.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{Gleichung 35}$$

mit k = Geschwindigkeitskonstante $k_{A \rightarrow B}$ bzw. $k_{B \rightarrow A}$

k_B = Boltzmann Konstante ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = Temperatur in K

h = Planck Konstante ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

ΔG^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie

R = ideale Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Nach ΔG^\ddagger [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] aufgelöst wird Gleichung 36 erhalten.

$$\Delta G^\ddagger = - \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} \cdot R \cdot T \quad \text{Gleichung 36}$$

Die Differenz der beiden freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger(\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B})$ und $\Delta G^\ddagger(\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A})$ gibt den Gibbs-Energieunterschied (ΔG) zwischen den beiden Isomeren **A** und **B** an. Dieser Unterschied der freien Enthalpien kann alternativ auch über die Gleichgewichtskonstante K , also dem Isomerenverhältnis nach Erreichen des chemischen Gleichgewichtes, berechnet werden.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \text{Gleichung 37}$$

mit ΔG = Gibbs-Energieunterschied

K = Gleichgewichtskonstante ($[\mathbf{A}]/[\mathbf{B}]$)

R = ideale Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = Temperatur in K

7.2.10.6 Quantenausbeute

Eine Quantenausbeute in dieser Arbeit beschreibt die Effizienz der jeweiligen photochemischen Doppelbindungsisomerisierung. Sie spiegelt das Verhältnis von isomerisierten Molekülen N zu der zugehörigen Anzahl an absorbierten Photonen n wider. Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde ein Aufbau der Arbeitsgruppe *Riedle* in Kombination mit einem UV/Vis-Spektrometer (siehe Kapitel 7.2.8.3) verwendet.^[190] Während die UV/Vis-Messung zur Ermittlung der Isomerenzusammensetzung dient (siehe Kapitel 7.2.8.3), wird mit dem Gerät von *Riedle* die Anzahl an absorbierten Photonen bestimmt. Abbildung 172 zeigt schematisch den *Riedle* Aufbau.

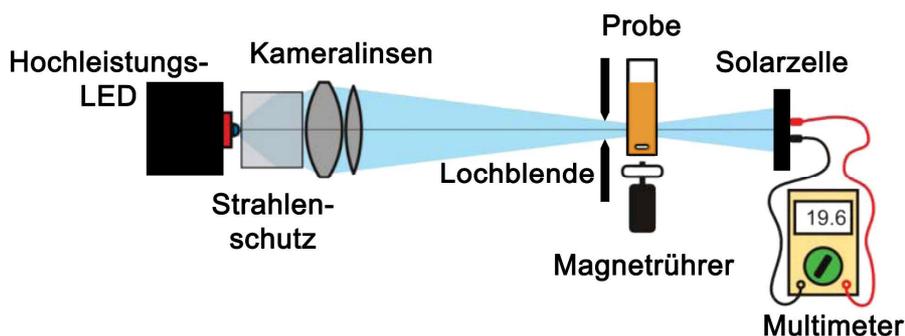


Abbildung 172 Schematischer Aufbau des Geräts der Arbeitsgruppe *Riedle* zur Messung der Quantenausbeute.

Das Gerät zur Bestimmung der Quantenausbeute besteht aus einer austauschbaren Hochleistungs-LED, die über eine Kameralinse fokussiert wird. Der Lichtstrahl fällt anschließend durch eine Lochblende in eine magnetisch gerührte Probenlösung. Die Leistung des nicht absorbierten Lichts wird nach Durchdringung der Küvette mithilfe einer Solarzelle und einem Multimeter bestimmt.

Zu Beginn einer jeden Messreihe wurden auf beiden Geräten Referenzmessungen des spektroskopisch reinen Lösemittels in der verwendeten Quarz-Küvette ($d = 1$ cm) durchgeführt. Für die folgenden UV/Vis-Spektren stellt diese Referenz die Hintergrundabsorption dar und wird automatisch subtrahiert. Für den *Riedle* Aufbau gibt diese Messung die Referenzleistung (P_{Referenz}) an. Anschließend wurde eine isomerenreine Verbindung im gleichen spektroskopisch reinen Lösemittel gelöst. Diese Probe bekannter Konzentration wurde in derselben Küvette vermessen. Nach Aufnahme des Start-UV/Vis-Spektrums wurde die Lösung im *Riedle* Aufbau für einen bestimmten Zeitraum (t) mit einer Hochleistungs-LED definierter Wellenlänge bestrahlt. Zeitgleich wurde die noch durchdringende Leistung (P_{Probe}) gemessen. Die tatsächlich absorbierte Leistung der Probe kann somit aus der Differenz von P_{Referenz} und P_{Probe} berechnet werden. Sofort danach wurde die Isomerenzusammensetzung der Lösung im UV/Vis-Spektrometer bestimmt und die Bestrahlung im *Riedle* Aufbau fortgesetzt.

Die Quantenausbeute Φ wurde daraufhin mithilfe von Gleichung 38 ermittelt.^[190]

$$\Phi = \frac{N}{n} = N_A \cdot h \cdot c \cdot \frac{V_{Probe} \cdot c_{Probe} \cdot X}{P_0 \cdot f \cdot \lambda_{Anreg} \cdot t} \quad \text{Gleichung 38}$$

$$= N_A \cdot h \cdot c \cdot \frac{V_{Probe} \cdot c_{Probe}}{P_0 \cdot f \cdot \lambda_{Anreg}} \cdot m$$

- mit N = Anzahl an isomerisierten Molekülen
 n = Anzahl an absorbierten Photonen
 N_A = Avogadro Konstante ($6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ mol}^{-1}$)
 h = Planck Konstante ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
 c = Lichtgeschwindigkeit ($2.99792 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 V_{Probe} = Volumen der Probe
 c_{Probe} = Konzentration der Probe
 X = Isomerisierter Anteil der Probe
 P_0 = Absorbierte Leistung der Probe zum Startzeitpunkt ($t_0 = 0 \text{ s}$)
 f = Korrekturfaktor
 t = Bestrahlungsdauer
 λ_{Anreg} = Anregungswellenlänge
 $m = X/t$ (Steigung)

Der kleine Korrekturfaktor f ergibt sich aus der teilweisen Reflexion des Lichts an der Glas/Luft-Grenzfläche der Küvette. Diese Reflexion verringert die gemessene Leistung und sorgt für einen höheren Absorptionswert der Probe als tatsächlich der Fall, falls nicht mit einbezogen.

$$f = \frac{1 + R \cdot P_0}{1 - R} \quad \text{Gleichung 39}$$

- mit f = Korrekturfaktor
 R = Reflexionsfaktor (Glas/Luft-Grenzfläche: 0.0357)
 P_0 = Absorbierte Leistung der Probe zum Zeitpunkt t_0

Die Quantenausbeute könnte theoretisch aus einer einzigen Bestrahlung und deren zugehörigen Messungen von X und P_0 bestimmt werden. Für eine höhere Genauigkeit empfiehlt es sich jedoch wie beschrieben eine Messreihe mit mehreren Bestrahlungszyklen durchzuführen und gemittelte Werte einzusetzen. Praktisch bedeutet dies für die Auswertung jeweils drei anzufertigende Diagramme. Im ersten wird der Anteil an isomerisierter Probe (X) gegen die Bestrahlungsdauer (t) aufgetragen. Aus dem linearen Teil des Plots zu Beginn der Messreihe wird die Steigung m bestimmt. Sie repräsentiert den Mittelwert von X/t (siehe Gleichung 38). Im zweiten Diagramm wird die absorbierte Leistung der Probe

zum Zeitpunkt t_0 graphisch ermittelt. Dafür wird die Differenz der gemessenen Leistungen der Probe (P_{Probe}) und der Referenz ($P_{Referenz}$) gegen den Anteil an isomerisierter Probe (X) aufgetragen. Mithilfe einer Ausgleichsgeraden wird der Wert der Leistung P_0 zum Startzeitpunkt ($t_0 = 0$ s) bestimmt. Während der andauernden Bestrahlung ist zudem ein geringer Leistungsverlust der LED aufgrund von Erwärmung beobachtbar. Um diesen im Verlauf der Messung berücksichtigen zu können, wird ein drittes Diagramm benötigt. In diesem werden Start- und Endleistung der LED linear gegen die Zeit t aufgetragen. Der erwärmungsbedingte Leistungsverlust kann dann individuell für jede gemessene Leistung (P_{Probe}) zum jeweiligen Zeitpunkt (t) berücksichtigt und dazu addiert werden. Es resultiert ein leicht korrigierter Wert für P_0 .

Einsetzen der so ermittelten Werte für P_0 und m in Gleichung 38 liefert eine solide Aussage über die Quantenausbeute für den untersuchten Isomerisierungsprozess.

7.2.11 Bindungsstudien

Nichtkovalente intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen (**A** und **B**) können bei attraktiver Art zur Ausbildung eines Gleichgewichts führen, in welchem die Bindungspartner frei oder in definierter Stöchiometrie aneinandergelagert vorliegen. Wechselwirkungen können dabei Wasserstoffbrückenbindungen oder *Van-der-Waals*-Kräfte sowie Wechselwirkungen elektrostatischer oder hydrophober Natur sein. Allgemein beschreiben lassen sich die Bindungsgleichgewichte mittels Gleichung 40.



mit a = Stöchiometriefaktor von **A**

A = Verbindung **A**

b = Stöchiometriefaktor von **B**

B = Verbindung **B**

A_aB_b = Bindungskomplex aus **A** und **B**

k_{hin} = Geschwindigkeitskonstante der Assoziation

$k_{rück}$ = Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation

Mithilfe des Massenwirkungsgesetzes kann Gleichung 41 formuliert werden.

$$K_a = \frac{k_{hin}}{k_{rück}} = \frac{[\mathbf{A}_a\mathbf{B}_b]}{[\mathbf{A}]^a[\mathbf{B}]^b} \quad \text{Gleichung 41}$$

mit K_a = Gleichgewichtskonstante, Assoziations- bzw. Bindungskonstante

k_{hin} = Geschwindigkeitskonstante der Assoziation

$k_{rück}$ = Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation

$[\mathbf{A}_a\mathbf{B}_b]$ = Konzentration des Bindungskomplexes

a = Stöchiometriefaktor von **A**

$[\mathbf{A}]$ = Konzentration von freiem **A**

b = Stöchiometriefaktor von **B**

$[\mathbf{B}]$ = Konzentration von freiem **B**

Die Gleichgewichtskonstante K ist allgemein ein Maß für die Triebkraft bzw. Richtung einer Reaktion und beschreibt in diesem Fall die Größe der Affinität der beiden Bindungspartner in Form der Bindungskonstanten K_a [M^{-1}]. Um experimentell Bindungsstöchiometrien sowie Bindungskonstanten zu bestimmen, eignen sich Titrationsexperimente.^[218–221,313]

7.2.11.1 Bestimmung der Bindungskonstanten und Bindungsstöchiometrie

In dieser Arbeit wurden die Bindungskonstanten stets mittels $^1\text{H-NMR}$ -Titration bestimmt. Prinzipiell kann jedoch auch jede andere messbare Observable, die proportional zum Bindungskomplex skaliert, wie beispielsweise die Absorption oder die Fluoreszenz, für eine Quantifizierung der Bindungsstärke verwendet werden. Durchgeführt wurden die Titrations nach einer modifizierten Version der sogenannten Verdünnungsmethode (*dilution method*). Dabei wurde die Konzentration eines Bindungspartners konstant gehalten, im Folgenden Verbindung **A**, während die Konzentration des anderen Bindungspartners, im Folgenden Verbindung **B**, über den Verlauf der Titration variiert wurde.^[218–221] Die Änderung der Observablen, hier also die Änderung der chemischen Verschiebung, wurde in Abhängigkeit von der Menge an zugegebenem Bindungspartner **B** als Bindungsisotherme dargestellt. Mathematisches fitten dieser Kurve lieferte die Bindungsstöchiometrie und die Bindungskonstante sowie die zugehörige Ungenauigkeit.

Praktisch wurde dazu eine Stammlösung von **A** (2.5 mL, 0.5 mM) im entsprechenden deuterierten Lösemittel hergestellt. Anschließend wurde ein Teil der Stammlösung **A** (1.0–1.25 mL) abgenommen und mit **B** versetzt, sodass diese zweite Lösung einen 12–20-fachen Überschuss von **B** im Vergleich zu **A** enthielt. Aus jeder Stocklösung wurde eine NMR-Probe (600 μL) vorbereitet und diese bei konstanter Temperatur an einem 400 MHz Gerät $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch untersucht. Schrittweise wurden beide NMR Proben mit definierten Mengen der jeweils anderen Stammlösung versetzt (Probe der

Stammlösung **A** wurde mit Stammlösung **A** und **B** titriert, Probe der Stammlösung **A** und **B** wurde mit Stammlösung **A** titriert). Nach jeder Zugabe wurde für eine sorgfältige Durchmischung der Probe gesorgt und ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen (δ) gemittelter Signale bestehend aus **A** und **AB** wurden in Abhängigkeit von zugegebenem **B** verfolgt. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta$) von mindestens drei Protonen sowie die zugehörigen Konzentrationen wurden in eine Excel-Vorlage der Homepage <http://www.supramolecular.org> eingetragen und die Daten mit dem Onlinetool *Bindfit* analysiert.^[218,219] Fitten der experimentellen Daten unter Annahme unterschiedlicher Bindungsstöchiometrien lieferte jeweils andere Bindungskonstanten und zugehörige prozentuale Fehlerabweichungen. Durch Vergleichen dieser Ungenauigkeiten konnte die tatsächlich Bindungskonstante sowie die entsprechende Bindungsstöchiometrie bestimmt werden.

Nachdem in dieser Arbeit nur Bindungsstöchiometrien von 1:1 erhalten wurden, sollen im Folgenden die entsprechenden Gleichungen zur Bestimmung der Bindungskonstanten, die auch dem Onlinetool *Bindfit* zugrunde liegen, anhand einer **AB** Stöchiometrie erklärt werden.^[218] Wird das Massenwirkungsgesetz Gleichung 41 spezifisch für den Fall der 1:1 Bindungsstöchiometrie beschrieben, wird Gleichung 42 erhalten.

$$K_a = \frac{[\mathbf{AB}]}{[\mathbf{A}][\mathbf{B}]} \quad \text{Gleichung 42}$$

mit K_a = Bindungskonstante
 $[\mathbf{AB}]$ = Konzentration des Bindungskomplexes **AB**
 $[\mathbf{A}]$ = Konzentration von freiem **A**
 $[\mathbf{B}]$ = Konzentration von freiem **B**

Die Gesamtkonzentrationen der jeweiligen Bindungspartner $[\mathbf{A}]_0$ bzw. $[\mathbf{B}]_0$ können demnach durch Gleichung 43 bzw. Gleichung 44 beschrieben werden.

$$[\mathbf{A}]_0 = [\mathbf{A}] + [\mathbf{AB}] \quad \text{Gleichung 43}$$

$$[\mathbf{B}]_0 = [\mathbf{B}] + [\mathbf{AB}] \quad \text{Gleichung 44}$$

mit $[\mathbf{A}]_0$ = Gesamtkonzentration der Verbindung **A**
 $[\mathbf{B}]_0$ = Gesamtkonzentration der Verbindung **B**
 $[\mathbf{A}]$ = Konzentration von freiem **A**
 $[\mathbf{B}]$ = Konzentration von freiem **B**
 $[\mathbf{AB}]$ = Konzentration des Bindungskomplexes **AB**

Da die Dynamik des Bindungsgleichgewichts sehr schnell ist, sind die Konzentrationen der freien Spezies **A** und **B** sowie des Bindungskomplexes **AB** i. d. R. experimentell nicht direkt zugänglich. Um K_a trotzdem bestimmen zu können, muss daher im Verlauf einer Titration das Verhältnis zwischen freier und gebundener Spezies mithilfe einer Observablen (Y) indirekt ermittelt werden. Voraussetzung dafür ist eine direkte Proportionalität der Observablen zur Konzentration des Bindungskomplexes **AB**. Für den Fall der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bedeutet dies konkret, dass keine getrennten Signalsätze für die verschiedenen Spezies sichtbar und integrierbar sind, sondern die chemische Verschiebung des gemittelten Signals aus freier und gebundener Spezies im Verlauf der Titration beobachtet werden muss. Allgemein lässt sich der Zusammenhang zwischen einer Observablen (Y) und der Konzentration des Bindungskomplexes ($[\text{AB}]$) wie folgt ausdrücken.

$$Y = Y_A[\text{A}] + Y_B[\text{B}] + Y_{\text{AB}}[\text{AB}] \quad \text{Gleichung 45}$$

mit $Y = \text{Observable}$
 $Y_A = \text{Teil der Observablen abhängig von A}$
 $[\text{A}] = \text{Konzentration von freiem A}$
 $Y_B = \text{Teil der Observablen abhängig von B}$
 $[\text{B}] = \text{Konzentration von freiem B}$
 $Y_{\text{AB}} = \text{Teil der Observablen abhängig von AB}$
 $[\text{AB}] = \text{Konzentration des Bindungskomplexes AB}$

Werden nun die absoluten Konzentrationen durch den jeweiligen Molenbruch X ersetzt, wird Gleichung 46 erhalten,

$$Y = Y_A X_A + Y_B X_B + Y_{\text{AB}} X_{\text{AB}} \quad \text{Gleichung 46}$$

mit $Y = \text{Observable}$
 $Y_A = \text{Teil der Observablen abhängig von A}$
 $X_A = \text{Molenbruch von A}$
 $Y_B = \text{Teil der Observablen abhängig von B}$
 $X_B = \text{Molenbruch von B}$
 $Y_{\text{AB}} = \text{Teil der Observablen abhängig von AB}$
 $X_{\text{AB}} = \text{Molenbruch von AB}$

wobei sich die Molenbrüche wie folgt zusammensetzen:

$$X_A = \frac{[A]}{[A]_0} \quad \text{Gleichung 47}$$

$$X_B = \frac{[B]}{[B]_0} \quad \text{Gleichung 48}$$

$$X_{AB} = \frac{[AB]}{[A]_0} \quad \text{Gleichung 49}$$

mit X_A = Molenbruch von **A**
 $[A]$ = Konzentration von freiem **A**
 $[A]_0$ = Gesamtkonzentration der Verbindung **A**
 X_B = Molenbruch von **B**
 $[B]$ = Konzentration von freiem **B**
 $[B]_0$ = Gesamtkonzentration der Verbindung **B**
 X_{AB} = Molenbruch von **AB**
 $[AB]$ = Konzentration des Bindungskomplexes **AB**

Setzt man den Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 42) sowie Gleichung 43 in den Molenbruch X_{AB} (Gleichung 49) ein, wird durch weitere Umformung folgender Term erhalten:

$$X_{AB} = \frac{[AB]}{[A]_0} = \frac{K_a[A][B]}{[A] + [AB]} = \frac{K_a[A][B]}{[A](1 + \frac{[AB][B]}{[A][B]})} = \frac{K_a[B]}{1 + K_a[B]} \quad \text{Gleichung 50}$$

Gleichung 50 beschreibt die allgemeine Bindungsisotherme im Falle einer 1:1 Bindungsstöchiometrie. Anders ausgedrückt kann daraus die Konzentration des Bindungskomplexes **AB** wiedergegeben werden.

$$[AB] = \frac{[A]_0 K_a [B]}{1 + K_a [B]} \quad \text{Gleichung 51}$$

Einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung 44 sowie Umformen ergibt folgende quadratische Gleichung,

$$[B]^2 - [B] \left([B]_0 - [A]_0 - \frac{1}{K_a} \right) - \frac{[B]_0}{K_a} = 0 \quad \text{Gleichung 52}$$

die bei Auflösung nach der Konzentration des freien Bindungspartners **B** nur eine reale Lösung liefert.

$$[B] = \frac{1}{2} \left([B]_0 - [A]_0 - \frac{1}{K_a} \right) \pm \sqrt{\left([B]_0 - [A]_0 - \frac{1}{K_a} \right)^2 + 4 \frac{[B]_0}{K_a}} \quad \text{Gleichung 53}$$

Auch kann das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 42) mittels Gleichung 43 und Gleichung 44 so ausgedrückt werden, dass nur bekannte Gesamtkonzentrationen der Verbindungen ($[A]_0$ und $[B]_0$) sowie

die Unbekannte $[\mathbf{AB}]$ enthalten sind. Für die Gleichgewichtskonstante K_a ergibt sich so folgende Gleichung:

$$K_a = \frac{[\mathbf{AB}]}{([\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{AB}])([\mathbf{B}]_0 - [\mathbf{AB}])} \quad \text{Gleichung 54}$$

Ausmultiplizieren und Umformen des Ausdrucks liefert die quadratische Gleichung 55,

$$[\mathbf{AB}]^2 - [\mathbf{AB}] \left([\mathbf{A}]_0 + [\mathbf{B}]_0 + \frac{1}{K_a} \right) + [\mathbf{A}]_0 [\mathbf{B}]_0 = 0 \quad \text{Gleichung 55}$$

die jeweils nur eine reale Lösung für die Konzentration der freien Bindungspartner

$$[\mathbf{A}] = \frac{1}{2} \left([\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{B}]_0 - \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\left([\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{B}]_0 - \frac{1}{K_a} \right)^2 + 4 \frac{[\mathbf{A}]_0}{K_a}} \quad \text{Gleichung 56}$$

$$[\mathbf{B}] = \frac{1}{2} \left([\mathbf{B}]_0 - [\mathbf{A}]_0 - \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\left([\mathbf{B}]_0 - [\mathbf{A}]_0 - \frac{1}{K_a} \right)^2 + 4 \frac{[\mathbf{B}]_0}{K_a}} \quad \text{Gleichung 57}$$

oder des Bindungskomplexes \mathbf{AB} liefert.

$$[\mathbf{AB}] = \frac{1}{2} \left([\mathbf{B}]_0 + [\mathbf{A}]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\left([\mathbf{B}]_0 + [\mathbf{A}]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - 4[\mathbf{A}]_0[\mathbf{B}]_0} \quad \text{Gleichung 58}$$

Mithilfe von Gleichung 58 können nun über die Änderung der Observablen (ΔY), im Falle der $^1\text{H-NMR}$ Titration gleichzusetzen mit der Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$), Lösungen für Gleichung 45 und Gleichung 46 entwickelt werden.

Nachdem die Konzentration von \mathbf{B} im Verlauf der Titration stetig variiert wird, werden dazu ausschließlich gemittelte ^1H -Signale bestehend aus \mathbf{A} und \mathbf{AB} , nie jedoch gemittelte Signale aus \mathbf{B} und \mathbf{AB} , nachverfolgt. \mathbf{B} liefert folglich keinen Beitrag zur beobachteten chemischen Verschiebung und der Zusammenhang zur Observablen Y (Gleichung 46) kann in diesem Fall vereinfacht ohne \mathbf{B} ausgedrückt werden. Substitution der Molenbrüche mithilfe von Gleichung 43, Gleichung 47 und Gleichung 49 sowie Umformen liefert Gleichung 59.

$$Y = Y_{\mathbf{A}} X_{\mathbf{A}} + Y_{\mathbf{AB}} X_{\mathbf{AB}} = Y_{\mathbf{A}} \left(\frac{[\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{AB}]}{[\mathbf{A}]_0} \right) + Y_{\mathbf{AB}} \frac{[\mathbf{AB}]}{[\mathbf{A}]_0} = Y_{\mathbf{A}} + \left(\frac{[\mathbf{AB}]}{[\mathbf{A}]_0} \right) (Y_{\mathbf{AB}} - Y_{\mathbf{A}}) \quad \text{Gleichung 59}$$

Weitere Vereinfachung ergibt folgenden finalen Ausdruck:

$$\Delta Y = \Delta \delta = \delta_{\Delta AB} \left(\frac{[AB]}{[A]_0} \right) \quad \text{Gleichung 60}$$

mit ΔY = Physikalische Änderung der Observablen
 $\Delta \delta$ = Änderung der chemischen Verschiebung
 $\delta_{\Delta AB}$ = maximale Änderung der chemischen Verschiebung
 $[AB]$ = Konzentration des Bindungskomplexes **AB**
 $[A]_0$ = Gesamtkonzentration der Verbindung **A**

Mithilfe von Gleichung 58 zur Berechnung von $[AB]$ sowie den beiden bekannten Gesamtkonzentrationen der Verbindungen $[A]_0$ und $[B]_0$ und der Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta \delta$ können nun die beiden Unbekannten K_a und $\delta_{\Delta AB}$ mittels nicht linearer Regression bestimmt werden. Dazu nutzen diverse Computerprogramme ebenso wie *Bindfit* einen Algorithmus. Gestartet wird dabei mit geschätzten Werten für K_a und $\delta_{\Delta AB}$, um $\Delta \delta$ für eine vorher festgelegte Bindungsstöchiometrie zu berechnen. Die kalkulierten Werte werden mit den gemessenen $\Delta \delta$ verglichen und K_a und $\delta_{\Delta AB}$ so lange variiert, bis ein bestmöglicher Fit mit den experimentellen Daten erreicht wird. Die resultierende Bindungskonstante wird dann zusammen mit dem prozentualen Fehler des optimierten Fits angegeben. Durch Testen unterschiedlicher Bindungsstöchiometrien kann der Fit mit dem kleinsten Fehler und damit die Bindungskonstante K_a ebenso wie die vorliegende Bindungsstöchiometrie ermittelt werden.

7.2.11.2 Bindungsstöchiometrie mittels Job Plot

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Bindungsstöchiometrie eines Komplexes ist der sogenannte Job Plot. Diese Methode wurde erstmals 1928 von *Paul Job* im Zusammenhang mit seiner Forschung zur „*Bildung und Stabilität anorganischer Komplexe in Lösung*“ ausführlich beschrieben.^[314] Der Job Plot gehört zu den Methoden kontinuierlicher Variation (*method of continuous variation*). Dies bedeutet, dass im Zuge einer Messreihe die Gesamtkonzentration zweier Bindungspartner (**A** und **B**) konstant gehalten wird, während deren Molverhältnisse zueinander variiert werden. Wird das Molverhältnis der beiden Bindungspartner als Molenbruch ausgedrückt, wird Gleichung 61 erhalten.

$$X_A = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} = 1 - X_B \quad \text{Gleichung 61}$$

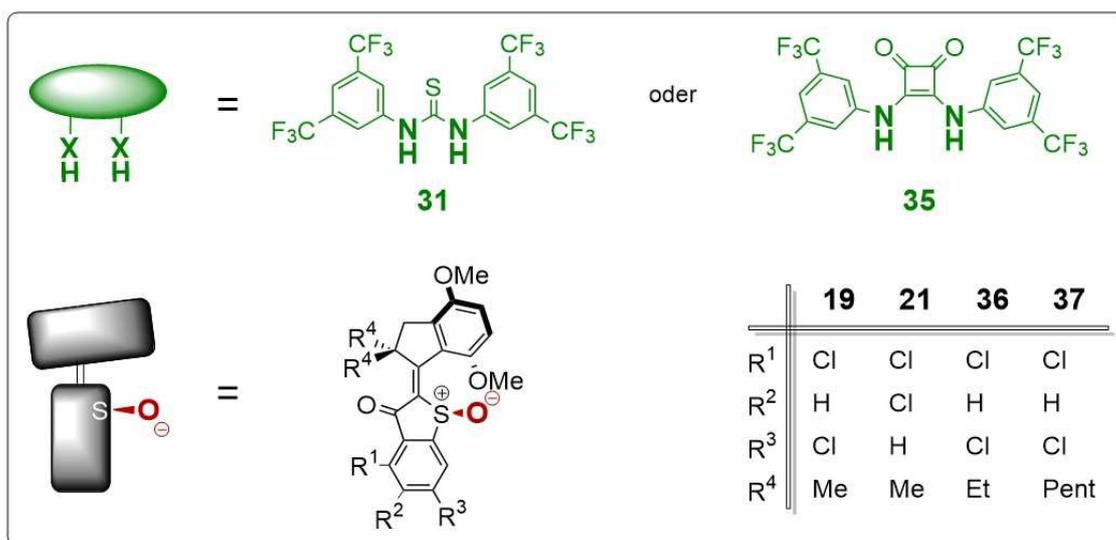
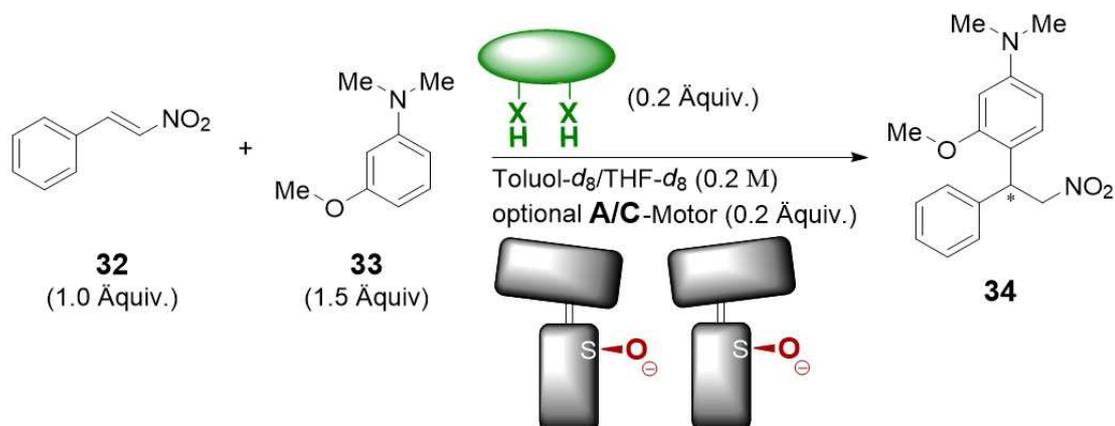
mit X_A = Molenbruch von **A**
 X_B = Molenbruch von **B**
 $[A]_0$ = Gesamtkonzentration der Verbindung **A**
 $[B]_0$ = Gesamtkonzentration der Verbindung **B**

Beobachtet wird in der Messreihe eines Job Plots eine Observable, die direkt proportional zur Komplexbildung skaliert. Dies kann beispielsweise mittels UV/Vis- oder ¹H-NMR-Spektroskopie erfolgen. Wird der Molenbruch eines Bindungspartners (z. B. X_A) dann gegen diese Observable aufgetragen, korreliert das Maximum des Graphen mit der vorliegenden Bindungsstöchiometrie. Somit entspricht ein Maximum bei $X_A=0.33$ einer **AB₂** Stöchiometrie, bei $X_A=0.50$ einer **AB** Stöchiometrie und bei $X_A=0.66$ einer **A₂B** Stöchiometrie. Zudem gibt der Verlauf der Job Plot Kurve Hinweise auf die Bindungskonstante. Ein spitz zulaufendes Maximum deutet dabei auf eine höhere Bindungskonstante hin als eine breite Kurve mit Plateau am Wendepunkt.^[223]

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden in Anlehnung an das Verfahren von *Crabtree* durchgeführt.^[222] Als Observable diente die chemische Verschiebung gemittelter ¹H-NMR-Signale bestehend aus freier und gebundener Spezies. Für jeden Job Plot wurden mit deuteriertem Toluol zwei Stammlösungen exakt gleicher Konzentration der zu untersuchenden Bindungspartner hergestellt. Anschließend wurden insgesamt 13 NMR-Proben vorbereitet, indem variierende Anteile der beiden Stammlösungen so kombiniert wurden, dass stets ein Gesamtvolumen von je 500 µL pro Probe erhalten wurde. Dabei wurden Molenbrüche zwischen 0 und 1 in regelmäßigen Abständen erzeugt. Die Messung der ¹H-NMR-Spektren erfolgte bei definierter Temperatur an einem 400 MHz Gerät. Für die Auswertung wurde die chemische Verschiebung (δ) ausgewählter Protonen bestimmt. Die Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) wurde für jeden Messpunkt mit dem entsprechenden Molenbruch (X_A) multipliziert und X_A gegen diesen Wert aufgetragen.

7.2.12 Katalyseexperimente

Für die Untersuchungen betreffend der Katalysekontrolle mittels HTI-Motoren (siehe Kapitel 5) wurde eine *Michael Addition* als Modellreaktion gewählt. Getestet wurde der Einfluss der Motorisomere **A** und **C** unterschiedlicher Motorderivate in Kombination mit zwei verschiedenen H-Brücken-donierenden Katalysatoren **31** und **35**. Während für die Organokatalyse mit Thioharnstoff-Derivat **31** Toluol-*d*₈ als Lösemittel geeignet war, musste aus Löslichkeitsgründen bei Aktivierung der Reaktion mit Squaramid-Katalysator **35** THF-*d*₈ verwendet werden. Schema 35 zeigt die Modellreaktion mit den schematisch dargestellten Reaktionsteilnehmern und den Äquivalenten, in denen sie eingesetzt wurden.



Schema 35 Michael Addition von 3-Methoxy-*N,N*-dimethylanilin **33** an β -Nitrostyrol **32**. Je nach verwendetem Katalysator **31** bzw. **35** wurde die Reaktion in Toluol- d_8 bzw. THF- d_8 durchgeführt. Die Konzentration 0.2 M bezieht sich auf die Menge an **32** im entsprechenden Lösemittel. Optional wurde A bzw. C Isomer der HTI-Motoren **19**, **21**, **36** oder **37** äquimolar zum jeweiligen Katalysator (0.2 Äquiv.) zugesetzt.

Nachdem die Reaktionsgeschwindigkeit sensibel auf Änderungen der Reaktionsbedingungen reagiert, wurde auf konstante und sorgfältige Probenvorbereitungen geachtet. Nachfolgend ist die typische Probengröße sowie Zusammensetzung einer Katalyseprobe aufgelistet.

Katalyseprobe:

32	(1.0 Äquiv., 0.04 mmol, 5.9656 mg)
33	(1.5 Äquiv., 0.06 mmol, 8.80 μ L)
31 bzw. 35	(0.2 Äquiv., 0.008 mmol, 4.0023 mg bzw. 4.0902 mg)
Toluol- d_8 bzw. THF- d_8	(0.2 M bezogen auf 32 , 200 μ L)
Optional A bzw. C Isomer von 19 , 21 , 36 oder 37	(0.2 Äquiv., 0.008 mmol, 3.4986 mg, 3.4986 mg, 3.7231 mg, 4.3964 mg)

Bei einem Katalyseexperiment wurden mit der Einwaage aller festen Edukte an einer Ultrafeinwaage begonnen. Dazu zählen β -Nitrostyrol **32**, der jeweilige Organokatalysator **31** bzw. **35** und falls gewünscht Isomer **A** bzw. **C** eines Motorderivats. Alle Motorverbindungen wurden vorab aus MeCN:H₂O (1:1) lyophilisiert, um sicher zu stellen, dass die Substanzen absolut frei von Lösemittelresten sind und die Handhabung zu erleichtern. Die abgewogenen Feststoffe wurden in ein Probenfläschchen aus Braunglas (V = 1 mL) überführt und je nach verwendetem Katalysator im zugehörigen Lösemittel gelöst. Die Menge an Lösemittel wurde jeweils so gewählt, dass eine 0.2 M Probenlösung bezüglich **32** erhalten wurde. Das flüssige 3-Methoxy-*N,N*-dimethylanilin **33** wurde zuletzt hinzugefügt und die Reaktionslösung durch kräftiges Schütteln des Probenfläschchens homogenisiert. Durch Zugabe des letzten Edukts wurde die *Michael Addition* initialisiert und der Startzeitpunkt der Reaktion festgesetzt. Der Verlauf der Katalyse wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bei konstanter Temperatur (4–30 °C) verfolgt. Die Umsetzung wurde durch Integration der Methoxygruppen-Signale quantifiziert. Das anwachsende MeO-Signal des Additionsprodukts **34** wurde dazu jeweils direkt mit dem abnehmenden MeO-Signal des Edukts **33** im Spektrum verglichen. Bei der Analyse der Integrale musste lediglich der Überschuss des Anilins **33** (1.5 Äquiv.) berücksichtigt werden. Praktisch bedeutete dies, dass die Summe der Integrale beider Methoxygruppen-Signale 150 % betrug und dementsprechend angepasst die Ausbeute von **34** berechnet wurde. Das Isomerenverhältnis des zugesetzten Motors konnte ebenfalls zu jedem Zeitpunkt mittels Integration der Methoxygruppen-Signale von **A** bzw. **C** Isomer des Derivats bestimmt werden.

Nachdem im Zuge der Katalysestudien unterschiedliche Katalysatoren und Reaktionstemperaturen untersucht wurden, erstreckten sich die dokumentierten Kinetiken über 1–14 d. Je nach Dauer des jeweiligen Experimentes wurden daher unterschiedliche Herangehensweisen ((I) und (II)) zur Nachverfolgung des Reaktionsverlaufes gewählt.

(I) < 3 d

Die Probenlösung wurden nach Zugabe von **33** und sorgfältiger Durchmischung in ein dünnes NMR-Rohr (Borsilikatglas, Außendurchmesser 3 mm) überführt. Anschließend wurde die Probe verschlossen und mit Teflonband versiegelt. Das dünne NMR-Rohr wurde mithilfe eines handelsüblichen NMR-Rohrs (Außendurchmesser 5 mm), welches als Halterung diente, in ein 400 MHz NMR-Spektrometer eingeführt. Sofort im Anschluss wurde das erste ¹H-NMR-Spektrum der Messreihe aufgenommen. Die Reaktion wurde bis zu 72 h nachverfolgt und in regelmäßigen Zeitabständen von 30 min ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Katalyseprobe wurde dabei über den gesamten Verlauf der Messung bei konstanter Temperatur und unter Lichtausschluss im Spektrometer gelagert.

(II) > 3 d

Die Probenlösung blieb nach Zugabe von **33** und sorgfältiger Durchmischung weiterhin in dem Probenfläschchen aus Braunglas. Die Katalyseprobe wurde bei der gewünschten Temperatur gelagert und bis zu 325 h beobachtet. Mittels Stichproben wurde der Reaktionsfortschritt in definierten Zeitabständen analysiert. Dazu wurden 8 μL der Reaktionslösung entnommen und mit 500 μL des entsprechenden reinen deuterierten Lösemittels verdünnt. Anschließend wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der verdünnten Stichproben gemessen.

Bei den Versuchen mit *in situ* Photoisomerisierung von Motor **19** wurde der Reaktionsfortschritt der Organokatalyse stets mithilfe von Methode (I) nachverfolgt. Die Reaktionstemperatur betrug bei all diesen Experimenten 30 °C. Um diese auch während Bestrahlung der Proben konstant halten zu können, wurden die dünnen NMR-Röhrchen für die Dauer der Belichtungen in das Wasserbad (30 °C) eines Thermostaten (*Julabo F12* mit *Julabo MC* Kontrolleinheit) überführt. Die Lichtquellen (siehe Kapitel 7.1.2) wurden knapp über dem Wasserspiegel fixiert und der gesamte Aufbau mit Alufolie abgedeckt. Auch während der Bestrahlungsintervalle wurden in regelmäßigen Abständen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Nach Erreichen der gewünschten Isomerenzusammensetzung von Motor **19** wurde das Proben-Röhrchen zurück in das Spektrometer überführt und die Messungen wie in (I) beschrieben fortgesetzt.

Zuletzt bleibt zu erwähnen, dass eine Rückgewinnung und Wiederverwendung des Motors **19** nach Organokatalysekontrolle unkompliziert möglich ist. Dazu genügt eine einfache säulenchromatographische Trennung des Reaktionsgemisches (SiO_2 , *iHex*:*EtOAc* 9:1). Sollten **A-19** ($R_f = 0.41$ (*iHex*:*EtOAc* 7:3)) und **C-19** ($R_f = 0.11$ (*iHex*:*EtOAc* 7:3)) nicht auf Anhieb rein isoliert werden können, da Edukte, Katalysatoren oder Produkte ein ähnliches Laufverhalten zeigen, kann der große Unterschied zwischen den R_f -Werten der Motorisomere ausgenutzt werden. Dazu werden nach dem 1. Trennungsgang verunreinigte Fraktionen mittels Bestrahlung möglichst effektiv mit dem jeweilig anderen Isomer angereichert. Fraktionen mit **A-19** werden durch Licht der Wellenlänge 530 nm bestmöglich in **C-19** überführt und Fraktionen mit **C-19** durch 385 nm in **A-19**. Anschließend werden die bestrahlten Mischungen getrennt voneinander noch einmal säulenchromatographisch aufgereinigt. Die verbliebenen Verunreinigungen eluieren nun stark abweichenden zum photochemisch akkumulierten Motorisomer. Eine Rückgewinnung sollte mit dieser simplen Vorgehensweise auch für alle anderen HTI-Motorderivate möglich sein.

7.2.13 Quantenchemische Berechnungen

Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem *Gaussian 16 Revision A.03* Programmpaket durchgeführt.^[315] Die Grundzustände wurden auf ihre Minimalenergie geometrieoptimiert und die stationären Punkte der Energiepotentialfläche über ausschließlich positive Schwingungen der zugehörigen Frequenzanalyse bestätigt. Übergangszustände (ÜZ) wurden mittels *Transition State Optimization* ermittelt und ebenfalls durch Frequenzanalyse überprüft. Eine imaginäre Frequenz, also ein negatives Vorzeichen einzig bei der kleinsten Schwingungsmode, belegt dabei die Sattelpunkte. Für eine Visualisierung der berechneten Strukturen sowie NMR-, UV/Vis- und CD-Spektren wurde *GaussView 5.0.8* verwendet.^[316] Sämtliche xyz-Datensätze der optimierten Geometrien sind in Kapitel 9 tabellarisch aufgelistet. Funktional, Basissatz und falls berücksichtigt Lösemittel (*PCM solvent model*) sind zudem an den jeweiligen Stellen, an denen die Ergebnisse der DFT-Rechnungen diskutiert werden, aufgeführt.

Alle quantenchemischen Rechnungen betreffend Motor **5** (siehe Kapitel 3) wurden von *Dr. Stefan Thumser*^[IV] durchgeführt.

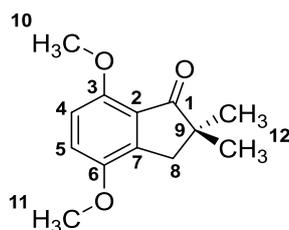
Die theoretischen Berechnungen zum Energieprofil des ersten HTI-basierten Motors **1** im angeregten Zustand (siehe Kapitel 3.3.4.2) stammen aus einer Kooperation mit theoretischen Chemikern der Arbeitsgruppe von *Prof. de Vivie-Riedle* der LMU München. Sie wurden von *Dr. Florian Rott*^[VII] durchgeführt und ausgewertet. Details dazu können neben dem genannten Kapitel auch der nachfolgenden Referenz entnommen werden.^[172]

7.3 Synthesevorschriften

Die Synthesen erfolgten häufig in Anlehnung an bereits beschriebene Vorschriften oder Abwandlungen dieser. Die entsprechenden Quellen sind nach dem Verbindungsnamen bzw. im jeweiligen Syntheseteil angegeben. Alle Produkte wurden vor Bestimmung der Ausbeute an einer Hochvakuumpumpe getrocknet. Analytische Daten wurden soweit möglich isomerenrein bestimmt und sind unter der jeweiligen Synthesevorschrift aufgelistet. Aus Isomergemischen erhaltene Analytik wurde im Einzelnen gekennzeichnet. Sämtliche hier beschriebenen Oxidationsreaktionen wurden nicht stereoselektiv durchgeführt und lieferten daher racemische Produkte. Zur vereinfachten Darstellung sind repräsentativ jeweils nur die (*S*)-konfigurierten Strukturen gezeigt. Die Nummerierung der Kohlenstoffe für die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte willkürlich (siehe auch Kapitel 7.2.8.1).

7.3.1 Moleküle dieser Arbeit

4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (**2**)^[99,198]

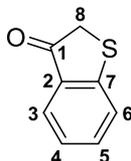


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre 4,7-Dimethoxy-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (**22**) (2.00 g, 10.40 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (40 mL) gelöst. Bei 23 °C wurde portionsweise NaH (60 % auf Mineralöl, 1.25 g, 31.21 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben und der Reaktionsansatz für 15 min gerührt, bevor MeI (1.94 mL, 31.21 mmol, 3.0 Äquiv.) langsam zugetropft wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erhitzt und für 50 min gerührt. Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (300 mL) beendete die Reaktion. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 7:3) wurde Produkt **2** (2.22 g, 10.06 mmol, 97 %) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.60 (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp.: 72 °C; 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.02 (d, $^3J(H,H)$ = 8.7 Hz, 1H, H-C(5)), 6.76 (d, $^3J(H,H)$ = 8.8 Hz, 1H, H-C(4)), 3.86 (s, 3H, H_3 -C(10)), 3.83 (s, 3H, H_3 -C(11)), 2.83 (s, 2H, H_2 -C(8)), 1.16 (s, 6H, 2 × H_3 -C(12)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 209.1 (C(1)), 152.6 (C(3)), 151.1 (C(6)), 143.2 (C(7)), 124.9 (C(2)), 117.1 (C(5)), 110.2 (C(4)), 56.3 (C(10)), 56.3 (C(11)), 45.8 (C(9)), 39.5 (C(8)), 25.8 (2 × C(12)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3854 w , 3745 w , 3675 w , 3649 w , 2964 v_w , 2360 w , 1733 w , 1698 v_s , 1653 w , 1595 m , 1558 w , 1540 w , 1495 s , 1457 m , 1262 v_s , 1241 m ,

1160w, 1066m, 996s, 918w, 811vs, 717s cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₃H₁₆O₃]⁺: 220.1099, gef.: 220.1091.

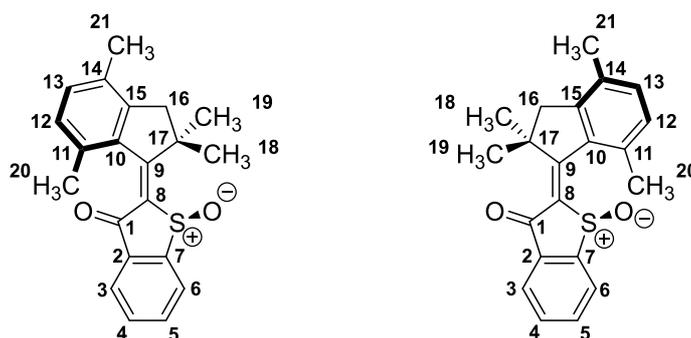
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (3)^[99]



In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Phenylthioessigsäure (2.00 g, 11.89 mmol 1.0 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden Oxalylchlorid (1.22 mL, 14.27 mmol, 1.2 Äquiv.) und *N,N*-Dimethylformamid (5 Tropfen, kat.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 23 °C erwärmt. Nach 1.5 h Rühren bei 23 °C wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde unter N₂-Atmosphäre in 1,2-Dichloroethan (20 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt, bevor portionsweise AlCl₃ (2.38 g, 17.84 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf 23 °C erwärmt und 1 h gerührt. Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (400 mL) beendete die Reaktion. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Produkt **3** (1.14 g, 7.60 mmol, 64 %) wurde als beiger Feststoff erhalten. Auf eine säulenchromatographische Reinigung wurde aus Gründen der Stabilität des Produkts verzichtet. Die Lagerung von **3** bis zur Verwendung für weitere Synthesen erfolgte unter Lichtausschluss bei –30 °C und unter N₂-Atmosphäre.

R_f = 0.41 (*i*Hex:EtOAc 9:1); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.74 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.57 (ddd, ³*J*(H,H) = 8.0, 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.46 (ddd, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.0 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.23 (ddd, ³*J*(H,H) = 8.0, 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 3.79 (s, 2H, H₂-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 200.3 (C(1)), 154.7 (C(7)), 136.1 (C(5)), 131.6 (C(2)), 126.9 (C(3)), 125.2 (C(4)), 125.2 (C(6)), 39.9 (C(8)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3853vw, 3745vw, 3649vw, 2926vw, 2360vw, 1685vs, 1587s, 1447s, 1381m, 1309m, 1281s, 1220m, 1199m, 1088w, 1066m, 1011m, 879w, 831w, 778w, 749vs, 692s cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₈H₆OS]⁺: 150.0139, gef.: 150.0135.

(E)/(Z)-2-(2,2,4,7-Tetramethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid (E/Z-5)^[170]



HTI **13** (9.4 mg, 0.029 mmol, 1.0 Äquiv., *E/Z* Mischung) wurde in konz. Essigsäure (1 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (17.2 mg, 0.112 mmol, 3.9 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 3 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 8:2) wurde Racemat **5** (9.0 mg, 0.027 mmol, 93 %) als gelber Feststoff erhalten. Zur Trennung der *E*- und *Z*-Isomere wurde chirale HPLC (CHIRALPAK IC, *n*Hept:2-PrOH 95:5) verwendet.

E-5: $R_f = 0.41$ (*i*Hex:EtOAc 1:1); ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8.08$ (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(6)), 8.01 (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H-C(3)), 7.87 (td, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(5)), 7.75 (td, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 0.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.21 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(13)), 7.07 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(12)), 3.19 (d, ²*J*(H,H) = 15.1 Hz, 1H, H₂-C(16)), 2.82 (d, ²*J*(H,H) = 15.1 Hz, 1H, H₂-C(16')), 2.28 (s, 3H, H₃-C(21)), 2.18 (s, 3H, H₃-C(20)), 2.01 (s, 3H, H₃-C(19)), 1.34 (s, 3H, H₃-C(18)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 183.8$ (C(1)), 175.7 (C(9)), 149.9 (C(7)), 147.6 (C(15)), 141.0 (C(8)), 138.9 (C(11)), 138.6 (C(10)), 135.7 (C(5)), 135.6 (C(2)), 133.3 (C(13)), 132.9 (C(4)), 131.8 (C(14)), 129.8 (C(12)), 127.4 (C(6)), 125.9 (C(3)), 53.0 (C(17)), 49.2 (C(16)), 28.5 (C(18)), 27.1 (C(19)), 21.9 (C(20)), 18.4 (C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2959_w, 2923_w, 2864_w, 1675_{vs}, 1589_s, 1539_{vs}, 1492_m, 1451_m, 1380_w, 1364_w, 1324_w, 1278_s, 1214_{vs}, 1189_w, 1174_w, 1119_m, 1085_m, 1073_m, 1040_{vs}, 1012_m, 996_m, 953_w, 940_w, 864_m, 813_m, 800_w, 787_w, 760_s, 745_s, 710_m, 691_m, 669_s, 653_s$ cm⁻¹; Elementaranalyse (%) ber. für C₂₁H₂₀O₂S: C 74.97, H 5.99, S 9.53, gef.: C 74.91, H 6.06, S 9.59.

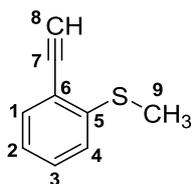
Z-5: $R_f = 0.33$ (*i*Hex:EtOAc 1:1); ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8.03$ (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(6)), 8.02 (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H-C(3)), 7.85 (td, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(5)), 7.75 (td, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 0.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.26 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(13)), 7.17 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(12)), 3.10 (d, ²*J*(H,H) = 15.6 Hz, 1H, H₂-C(16)), 2.81 (d, ²*J*(H,H) = 15.6 Hz, 1H, H₂-C(16')), 2.61 (s, 3H, H₃-C(20)), 2.26 (s, 3H, H₃-C(21)), 1.61 (s, 3H, H₃-C(19)), 1.44 (s, 3H, H₃-C(18)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 184.5$ (C(1)), 177.5 (C(9)),

150.6 (C(7)), 148.8 (C(15)), 143.2 (C(8)), 138.0 (C(10)), 136.4 (C(2)), 135.9 (C(11)), 135.5 (C(5)), 133.9 (C(13)), 133.0 (C(4)), 132.3 (C(14)), 131.1 (C(12)), 127.5 (C(6)), 125.5 (C(3)), 53.3 (C(17)), 20.1 (C(16)), 27.7 (C(18)), 26.4 (C(19)), 22.7 (C(20)), 18.4 (C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3009_w, 2956_w, 2917_w, 2859_w, 1667_s, 1585_m, 1531_{vs}, 1490_w, 1472_w, 1455_m, 1447_m, 1379_m, 1360_w, 1328_w, 1314_w, 1275_s, 1208_{vs}, 1173_w, 1157_w, 1117_m, 1086_s, 1073_m, 1061_s, 1045_{vs}, 1019_w, 975_w, 941_w, 923_w, 896_w, 882_w, 817_s, 791_m, 761_{vs}, 747_m, 708_s, 691_w, 661_m, 653_s cm⁻¹.

Mischung aus E- und Z-5: Smp.: 171 °C; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₁H₂₀O₂S]⁺: 336.1184, gef.: 336.1180.

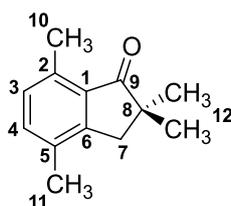
Vorschrift zur Synthese von Motor **5** ausgehend von Alkinol **10** ohne Isolation der Zwischenprodukte **11**, **12** und **13**. Die Ausbeute ist über diese 4 Schritte angegeben.

Verbindung **10** (160 mg, 0.48 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in THF (2 mL) gelöst und konz. H₂SO₄ bei 23 °C zugegeben. Nach 15 h Rühren bei 23 °C wurde wässrige, gesättigte NaHCO₃-Lösung (40 mL) zugegeben. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in konz. Essigsäure (3 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (306 mg, 1.99 mmol, 4.1 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 45 min Rühren bei 23 °C wurde wässrige, gesättigte NaHCO₃-Lösung (100 mL) zugesetzt. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde unter N₂-Atmosphäre in trockenem CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst und auf -50 °C gekühlt. Oxalylchlorid (55 µL, 0.65 mmol, 1.4 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei -50 °C gerührt. Nach Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (50 mL) wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in konz. Essigsäure (3 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (268 mg, 1.70 mmol, 3.5 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 4 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (100 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Al₂O₃, *i*Hex:EtOAc 9:1) wurde der racemische Motor **5** (66 mg, 0.20 mmol, 41 %) als Gemisch beider Isomere in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

1-Ethynyl-2-(methylsulfanyl)benzol (6)^[176,317]

Trimethyl((2-(methylthio)phenyl)ethynyl)silan (**9**) (861 mg, 3.91 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Methanol (12 mL) gelöst und mit KF (340 mg, 5.85 mmol, 1.5 Äquiv.) 20 h bei 23 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt, der Rückstand in EtOAc (50 mL) aufgenommen und mit dest. H₂O (2 × 30 mL) und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösemittel *in vacuo* entfernt und Produkt **6** (549 mg, 3.70 mmol, 95 %) in Form eines roten, bräunlichen Öls erhalten.

$R_f = 0.11$ (*i*Hex); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.45$ (dd, ³ J (H,H) = 7.6, 1.4 Hz, 1H, H-C(1)), 7.34 (td, ³ J (H,H) = 7.6 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(3)), 7.19 (d, ³ J (H,H) = 7.6 Hz, 1H, H-C(4)), 7.10 (td, ³ J (H,H) = 7.6 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.2 Hz, 1H, H-C(2)), 3.50 (s, 1H, H-C(8)), 2.49 (s, 3H, H₃-C(9)) ppm; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm) = 142.7 (C(5)), 133.6 (C(1)), 129.9 (C(3)), 124.7 (C(4)), 124.7 (C(2)), 120.5 (C(6)), 83.9 (C(8)), 81.5 (C(7)), 15.4 (C(9)); HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₉H₈S]⁺: 148.0347, gef.: 147.0267.

2,2,4,7-Tetramethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (8)^[170,178] [III]

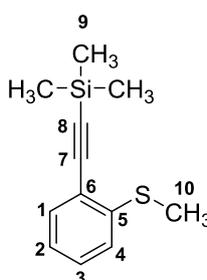
4,7-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on wurde, wie in der Literatur beschrieben, hergestellt.^[318] [III]

In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre 4,7-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (**7**) (1.00 g, 6.24 mmol, 1.0 Äquiv.) in Dimethoxyethan (15 mL) gelöst. Bei 23 °C wurde portionsweise NaH (60 % auf Mineralöl, 748 mg, 18.70 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben und der Reaktionsansatz für 40 min gerührt, bevor MeI (1.37 mL, 21.84 mmol, 3.5 Äquiv.) langsam zugetropft wurde. Nach weiteren 40 min Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach

säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 98:2) wurde Produkt **8** (1.08 g, 5.74 mmol, 92 %) in Form eines blassgelben Feststoffs erhalten.

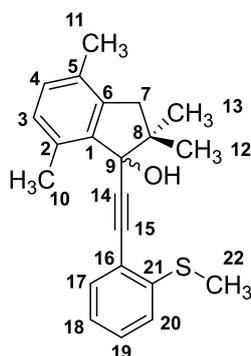
$R_f = 0.47$ (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 41 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.25$ (d, ³ J (H,H) = 7.5 Hz, 1H, H-C(4)), 7.03 (d, ³ J (H,H) = 7.5 Hz, 1H, H-C(3)), 2.83 (s, 2H, H₂-C(7)), 2.60 (s, 3H, H₃-C(10)), 2.28 (s, 3H, H₃-C(11)), 1.22 (s, 6H, 2 × H₃-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) $\delta = 212.8$ (C(9)), 151.8 (C(6)), 136.7 (C(2)), 134.6 (C(4)), 132.8 (C(5)), 132.5 (C(1)), 129.5 (C(3)), 45.3 (C(8)), 41.5 (C(7)), 25.7 (2×C(12)), 18.1 (C(10)), 17.6 (C(11)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2963w$, 1694vs, 1584m, 1491m, 1462m, 1436m, 1373m, 1328w, 1287w, 1244m, 1156m, 1076w, 984m, 928m, 816vs, 788m, 667w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₁₃H₁₆O]⁺: 188.1201, gef.: 188.1197.

Trimethyl((2-(methylthio)phenyl)ethynyl)silan (**9**)^[176,317]



In einem ausgeheizten Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre 2-Iodothioanisol (0.56 mL, 4.00 mmol, 1.0 Äquiv.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (84 mg, 0.12 mmol, 0.03 Äquiv.) und CuI (61 mg, 0.32 mmol, 0.08 Äquiv.) in einer Mischung aus trockenem THF:Et₃N (2:1, 18 mL) gelöst und unter Rühren 10 min mit N₂ entgast. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 5 min Trimethylsilylacetylen (0.72 mL, 5.06 mmol, 1.3 Äquiv.) zugetropft und die Reaktionsmischung 50 min bei 23 °C gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und die organische Phase mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (30 mL), dest. H₂O (2 × 30 mL) und wässriger, gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösemittel *in vacuo* entfernt und das Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, *i*Hex) gereinigt. Produkt **9** (861 mg, 3.91 mmol, 98 %) wurde in Form eines farblosen Öls erhalten.

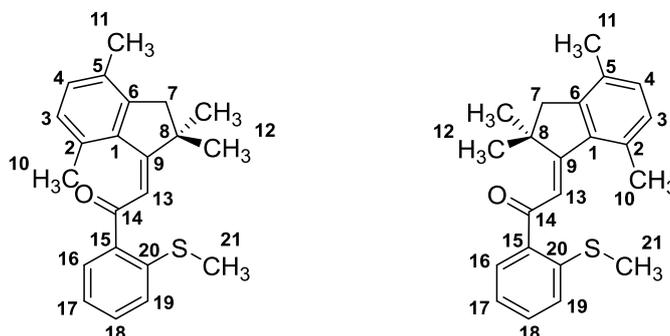
$R_f = 0.14$ (*i*Hex); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.42$ (d, ³ J (H,H) = 7.5 Hz, 1H, H-C(1)), 7.33-7.23 (m, 1H, H-C(3)), 7.13 (d, ³ J (H,H) = 8.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.05 (t, ³ J (H,H) = 7.5 Hz, 1H, H-C(2)), 2.48 (s, 3H, H₃-C(10)), 0.28 (s, 9H, 3 × H₃-C(9)) ppm; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₁₂H₁₆SSi]⁺: 220.0742, gef.: 220.0732.

2,2,4,7-Tetramethyl-1-((2-(methylthio)phenyl)ethynyl)-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol (10)^{[170] [III]}

In einem ausgeheizten Kolben wurde unter Ar-Atmosphäre 1-Ethynyl-2-(methylsulfanyl)benzol (**6**) (173 mg, 1.17 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (1.5 ml) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 0.47 mL, 1.17 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde langsam zutropft und die Reaktionsmischung innerhalb von 15 min auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Im Anschluss wurde langsam 2,2,4,7-Tetramethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (**8**) (220 mg, 1.17 mmol, 1.0 Äquiv.) gelöst in trockenem THF (1.5 mL) zugesetzt. Nach 50 min Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Ar-Atmosphäre wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH_4Cl -Lösung (20 ml) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc ($3 \times 20\text{ mL}$) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 98:2) wurde Produkt **10** (380 mg, 1.13 mmol, 97 %) in Form eines farblosen Öls erhalten.

$R_f = 0.18$ (*i*Hex:EtOAc 95:5); $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.40$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, 1H, H-C(17)), 7.31 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7\text{ Hz}$, 1H, H-C(19)), 7.16 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9\text{ Hz}$, 1H, H-C(20)), 7.09 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5\text{ Hz}$, 1H, H-C(18)), 6.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, 1H, H-C(4)), 6.93 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, 1H, H-C(3)), 2.80 (d, $^2J(\text{H,H}) = 15.2\text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_2\text{-C}(7)$), 2.69 (d, $^2J(\text{H,H}) = 15.2\text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_2\text{-C}(7)$), 2.61 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(10)$), 2.46 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(22)$), 2.30 (m, 1H, H-O), 2.21 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(11)$), 1.31 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(12/13)$), 1.26 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(13/12)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 142.3$ (C(21)), 142.2 (C(1)), 141.8 (C(6)), 133.3 (C(2)), 132.9 (C(17)), 132.3 (C(5)), 129.8 (C(4)), 129.7 (C(3)), 129.4 (C(19)), 124.6 (C(18)), 124.5 (C(20)), 121.3 (C(16)), 96.6 (C(14)), 85.5 (C(15)), 82.9 (C(9)), 48.7 (C(8)), 43.6 (C(7)), 26.8 (C(12/13)), 22.4 (C(13/12)), 18.8 (C(11)), 18.7 (C(10)), 15.4 (C(22)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3409_w$, 1959 m , 2923 m , 2867 w , 1582 w , 1496 m , 1463 s , 1434 s , 1380 m , 1364 m , 1336 w , 1278 m , 1258 w , 1236 w , 1174 m , 1118 w , 1050 s , 1033 s , 985 m , 965 m , 926 m , 906 m , 867 m , 807 s , 785 m , 748 vs , 720 m , 680 $m\text{ cm}^{-1}$; HRMS (EI⁺), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{OS}]^+$: 336.1548, gef.: 336.1544; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{OS}$: C 78.53, H 7.19, S 9.53, gef.: C 78.59, H 7.26, S 9.78.

(Z)/(E)-1-(2-(Methylthio)phenyl)-2-(2,2,4,7-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)ethan-1-on (Z/E-11)^[170]



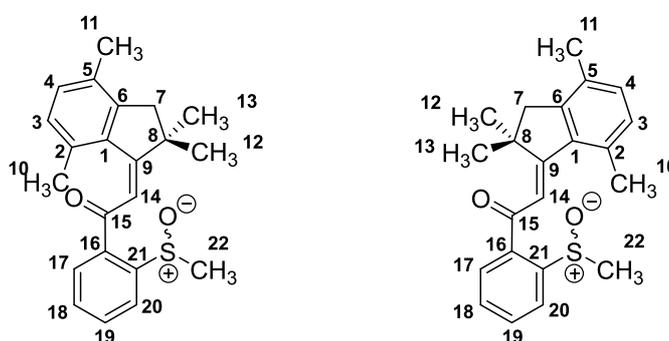
Verbindung **10** (56.5 mg, 0.168 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in THF (1.0 mL) gelöst und konz. H₂SO₄ (20 µL, kat.) bei 23 °C zugegeben. Nach 15 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 98:2) wurde Produkt **11** (51.7 mg, 0.154 mmol, 92 %) als Mischung aus *E*- (91 %) und *Z*-Isomer (9 %) in Form von gelben Kristallen erhalten.

E-11: R_f = 0.37 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 111–112 °C; ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.83 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H-C(16)), 7.47 (ddd, ³J(H,H) = 8.1, 7.3 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(18)), 7.36 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1H, H-C(19)), 7.18 (ddd, ³J(H,H) = 7.7, 7.3 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(17)), 7.05 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.04 (s, 1H, H-C(13)), 6.98 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(3)), 2.84 (s, 2H, H₂-C(7)), 2.50 (s, 3H, H₃-C(10)), 2.46 (s, 3H, H₃-C(21)), 2.23 (s, 3H, H₃-C(11)), 1.42 (s, 6H, 2 × H₃-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 194.5 (C(14)), 167.5 (C(9)), 146.3 (C(6)), 142.4 (C(20)), 138.4 (C(1)), 137.4 (C(15)), 133.6 (C(2)), 132.6 (C(5)), 132.3 (C(18)), 131.6 (C(16)), 130.8 (C(4)), 130.7 (C(3)), 125.5 (C(19)), 124.0 (C(17)), 122.3 (C(13)), 49.0 (C(7)), 45.2 (C(8)), 27.8 (2 × C(12)), 22.4 (C(10)), 18.7 (C(11)), 16.3 (C(21)) ppm; IR: ν̄ = 2920_w, 1642_s, 1606_m, 1586_m, 1554_m, 1493_w, 1458_m, 1446_m, 1435_m, 1376_w, 1357_w, 1332_w, 1311_m, 1280_w, 1262_w, 1248_m, 1208_s, 1132_m, 1084_w, 1027_m, 977_w, 886_m, 841_m, 810_s, 774_m, 746_{vs}, 676_s cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₂H₂₄OS]⁺: 336.1548, gef.: 336.1542; Elementaranalyse (%) ber. für C₂₂H₂₄OS: C 78.53, H 7.19, S 9.53, gef.: C 78.60, H 7.37, S 9.68.

Z-11: R_f = 0.26 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 146–147 °C; ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.89 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(16)), 7.48 (ddd, ³J(H,H) = 8.1, 7.3 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(18)), 7.36 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1H, H-C(19)), 7.19 (dd, ³J(H,H) = 8.4, 7.5 Hz, 1H, H-C(17)), 7.04 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H-C(4)), 6.90 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H-C(3)), 6.53 (s, 1H, H-C(13)), 2.80 (s, 2H, H₂-C(7)), 2.44 (s, 3H, H₃-C(21)), 2.24 (s, 3H, H₃-C(11)), 1.97 (s, 3H, H₃-C(10)), 1.28 (s,

6H, 2 × H₃-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 194.0 (C(14)), 165.6 (C(9)), 144.8 (C(6)), 143.2 (C(20)), 137.8 (C(1)), 136.2 (C(15)), 135.0 (C(2)), 132.5 (C(18)), 132.0 (C(16)), 131.6 (C(5)), 130.9 (C(4)), 129.3 (C(3)), 125.3 (C(19)), 123.8 (C(17)), 119.8 (C(13)), 48.0 (C(8)), 46.1 (C(7)), 28.1 (2 × C(12)), 22.1 (C(10)), 18.5 (C(11)), 16.2 (C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2962_w, 2916_w, 1646_s, 1601_s, 1585_m, 1432_s, 1310_w, 1262_m, 1224_s, 1206_s, 1135_s, 1082_w, 1046_w, 1025_m, 1012_m, 946_w, 846_w, 820_m, 190_w, 768_{vs}, 744_s, 699_w, 672_m cm⁻¹.

(Z)/(E)-1-(2-(Methylsulfinyl)phenyl)-2-(2,2,4,7-tetramethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)ethan-1-on (Z/E-12)^[170]

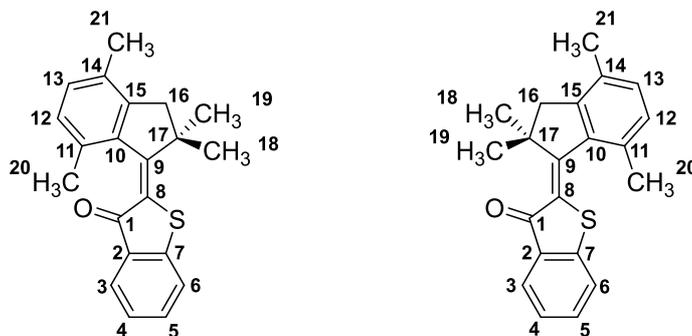


Verbindung **11** (117 mg, 0.350 mmol, 1.0 Äquiv., *E*:*Z* 91:9) wurde in konz. Essigsäure (4 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (215 mg, 1.40 mmol, 4.0 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 45 min Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (100 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 70 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1 → 1:1) wurde Racemat **12** (113 mg, 0.320 mmol, 92 %) als Mischung aus *E*- (78 %) und *Z*-Isomer (22 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

E-12: R_f = 0.16 (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp.: 160–161 °C; ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.35 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H; H-C(20)), 7.99 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1H; H-C(17)), 7.82 (ddd, ³J(H,H) = 7.9, 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1H; H-C(19)), 7.60 (td, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1H; H-C(18)), 7.19 (s, 1H, H-C(14)), 7.09 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H; H-C(4)), 7.01 (d, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H; H-C(3)), 2.90 (d, ²J(H,H) = 16.5 Hz, 1H; H₂-C(7)), 2.89 (s, 3H; H₃-C(22)), 2.84 (d, ²J(H,H) = 16.5 Hz, 1H; H₂-C(7)), 2.54 (s, 3H; H₃-C(10)), 2.23 (s, 3H; H₃-C(11)), 1.45 (s, 3H; H₃-C(12/13)), 1.40 (s, 3H; H₃-C(13/12)) ppm; ¹³C NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 193.1 (C(15)), 170.7 (C(9)), 151.2 (C(21)), 146.9 (C(6)), 138.1 (C(1)), 136.7 (C(16)), 133.9 (C(2)), 133.9 (C(19)), 132.7 (C(5)), 131.4 (C(4)), 130.9 (C(3)), 130.8 (C(17)), 130.5 (C(18)), 124.7 (C(20)), 119.8 (C(14)), 49.0 (C(7)), 45.5 (C(8)), 45.3 (C(22)), 28.7 (C(12/13)), 26.7 (C(13/12)), 22.5 (C(10)), 18.6 (C(11)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2922_w, 1646_s, 1610_s, 1494_w, 1463_w, 1434_w, 1380_w, 1359_w, 1340_w, 1314_w, 1284_w, 1254_m,

1214 m , 1173 w , 1133 w , 1070 s , 1042 m , 1022 vs , 954 w , 889 w , 846 m , 810 s , 780 m , 750 s , 730 s , 702 m , 667 m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₂₂H₂₄O₂S]⁺: 352.1497, gef.: 352.1498; Elementaranalyse (%) ber. für C₂₂H₂₄O₂S: C 74.96, H 6.86, S 9.10, gef.: C 74.70, H 6.85, S 9.31.

(*E*)/(*Z*)-2-(2,2,4,7-Tetramethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on
(*E/Z*-13)^[170]



In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Verbindung **12** (113 mg, 0.320 mmol, 1.0 Äquiv., *E:Z* 78:22) in trockenem CH₂Cl₂ (4 mL) gelöst und auf -50 °C gekühlt. Oxalylchlorid (30 µL, 0.350 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde unter Rühren zugegeben und die Reaktionsmischung in 2 h auf -30 °C erwärmt. Dabei ist ein Farbwechsel der Lösung von gelb bis intensiv orange beobachtbar. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (40 mL) wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ (3 × 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 98:2) wurde Produkt **13** (90.0 mg, 0.280 mmol, 88 %) in Form von *E*- (87 %) und *Z*-Isomer (13 %) erhalten. Umkristallisation einer Mischung beider Isomere (*E* > *Z*) aus *n*-Heptan lieferte orange Kristalle.

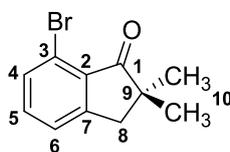
***E*-13:** R_f = 0.40 (*i*Hex:EtOAc 95:5); ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.83 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.56 (td, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.51 (d, ³*J*(H,H) = 7.94 Hz, 1H, H-C(6)), 7.27 (td, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 0.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.11 (d, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, 1H, H-C(12)), 7.02 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(13)), 3.08 (d, ²*J*(H,H) = 15.2 Hz, 1H, H₂-C(16)), 2.75 (d, ²*J*(H,H) = 15.2 Hz, 1H, H₂-C(16)), 2.26 (s, 3H, H₃-C(20)), 2.15 (s, 3H, H₃-C(21)), 1.74 (s, 3H, H₃-C(18/19)), 1.17 (s, 3H, H₃-C(19/18)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 186.6 (C(1)), 162.0 (C(9)), 145.8 (C(10)), 144.2 (C(7)), 138.7 (C(15)), 137.2 (C(14)), 134.1 (C(5)), 132.0 (C(2)), 131.0 (C(12)), 130.6 (C(11)), 128.7 (C(13)), 126.2 (C(3)), 125.9 (C(8)), 124.6 (C(4)), 123.2 (C(6)), 50.7 (C(17)), 48.2 (C(16)), 26.8 (C(18/19)), 26.1 (C(19/18)), 21.6 (C(21)), 17.9 (C(20)) ppm.

***Z*-13:** R_f = 0.53 (*i*Hex:EtOAc 95:5); ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.80 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.51 (td, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.41 (d, ³*J*(H,H) = 7.94 Hz, 1H, H-C(6)), 7.25 (td, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 0.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.15 (d, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, 1H,

H-C(13)), 7.07 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1H, H-C(12)), 2.91 (s, 2H, H₂-C(16)), 2.44 (s, 3H, H₃-C(20)), 2.24 (s, 3H, H₃-C(21)), 1.51 (s, 6H, H₃-C(18), H₃-C(19)) ppm.

Mischung aus 8:2 E:Z: Smp.: 138 °C; IR: $\tilde{\nu} = 2956w, 2915w, 2857w, 1656s, 1586m, 1520s, 1489w, 1448s, 1377w, 1362w, 1311w, 1278s, 1209m, 1172m, 1114w, 1073s, 1038m, 1012m, 931w, 890w, 864w, 814w, 794w, 755s, 742vs, 728m, 713w, 690m, 663m$ cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₁H₂₀OS]⁺: 320.1235, gef.: 320.1229; Elementaranalyse (%) ber. für C₂₁H₂₀OS: C 78.71, H 6.29, S 10.00, gef.: C 78.88, H 6.56, S 10.22.

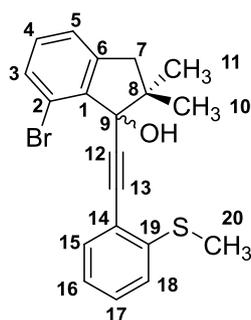
7-Bromo-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (14)



In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre KO^tBu (426 mg, 3.80 mmol, 2.0 Äquiv.) in trockenem THF (8 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem weiteren ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre eine Lösung aus 7-Bromo-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (401 mg, 1.90 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (15 mL) vorbereitet und zu ersterer Lösung gegeben. Die Mischung wurde 15 min bei 0 °C gerührt, bevor MeI (236 µL, 3.79 mmol, 2.0 Äquiv.) langsam zugetropft wurde. Nach weiteren 60 min Rühren bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (200 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 95:5) wurde Produkt **14** (317 mg, 1.33 mmol, 70 %) in Form eines blassgelben Feststoffs erhalten.

R_f = 0.40 (*i*Hex:EtOAc 9:1); Smp.: 59 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.53$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.43 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.40 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 1H, H-C(6)), 2.96 (s, 2H, H₂-C(8)), 1.21 (s, 6H, 2 × H₃-C(10)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) $\delta = 208.5$ (C(1)), 155.6 (C(7)), 135.6 (C(5)), 133.0 (C(2)), 132.7 (C(4)), 126.2 (C(6)), 120.1 (C(3)), 46.4 (C(9)), 42.3 (C(8)), 25.4 (2×C(10)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2966vw, 1704s, 1588m, 1563m, 1453m, 1436w, 1417w, 1381w, 1360vw, 1323m, 1302vw, 1283vw, 1246w, 1215w, 1198w, 1166m, 1122s, 1056w, 1015vw, 988m, 943w, 917vw, 888vw, 867vs, 846m, 787s, 775vs, 733s, 678s$ cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₁H₁₁BrO]⁺: 237.9993, gef.: 237.9996.

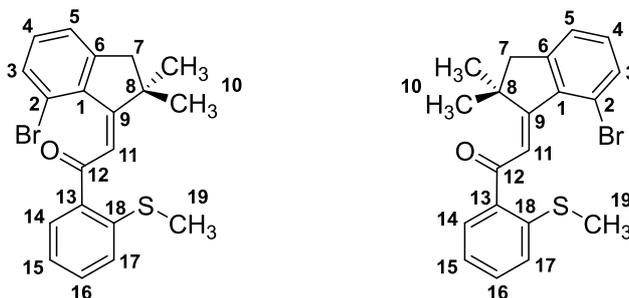
Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[10]

7-Bromo-2,2-dimethyl-1-((2-(methylthio)phenyl)ethynyl)-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol (15)


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre 1-Ethynyl-2-(methylsulfanyl)benzol (**6**) (191 mg, 1.29 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem THF (1 ml) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*BuLi (2.25 M in Hexan, 0.57 mL, 1.29 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung innerhalb von 5 min auf 0 °C erwärmt. Im Anschluss wurde langsam 7-Bromo-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (**14**) (278 mg, 1.16 mmol, 1.0 Äquiv.) gelöst in trockenem THF (1 mL) zugesetzt. Nach 30 min Rühren bei 0 °C unter N₂-Atmosphäre wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH₄Cl-Lösung (30 ml) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 97:3) wurde Produkt **15** (407 mg, 1.05 mmol, 91 %) in Form eines farblosen, zähen Öls erhalten.

$R_f = 0.38$ (*i*Hex:EtOAc 9:1); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.40$ (dd, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(15)), 7.39 (dd, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(3)), 7.30 (ddd, ³*J*(H,H) = 8.0, 7.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(17)), 7.19 (dd, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(5)), 7.15 (dd, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H-C(18)), 7.13 (t, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(4)), 7.07 (td, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.2 Hz, 1H, H-C(16)), 3.14 (s, 1H, H-O), 2.87 (d, ²*J*(H,H) = 15.2 Hz, 1H, H₂-C(7)), 2.81 (d, ²*J*(H,H) = 15.3 Hz, 1H, H₂-C(7)), 2.44 (s, 3H, H₃-C(20)), 1.41 (s, 3H, H₃-C(10/11)), 1.17 (s, 3H, H₃-C(11/10)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 145.5$ (C(6)), 143.1 (C(1)), 142.3 (C(19)), 132.9 (C(15)), 131.6 (C(3)), 130.3 (C(4)), 129.4 (C(17)), 125.0 (C(5)), 124.5 (C(16)), 124.4 (C(18)), 121.0 (C(14)), 119.5 (C(2)), 95.1 (C(12)), 85.9 (C(13)), 82.7 (C(9)), 49.5 (C(8)), 45.0 (C(7)), 25.2 (C(10/11)), 22.5 (C(11/10)), 15.2 (C(20)) ppm; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₀H₁₉BrOS]⁺: 386.0340, gef.: 386.0335

(Z)/(E)-2-(7-Bromo-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)-1-(2-(methylthio)phenyl)ethan-1-on (Z/E-16)



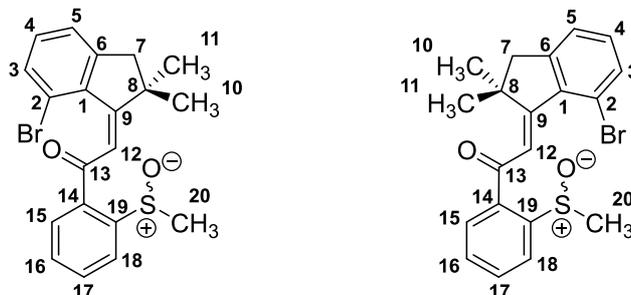
Alkohol **15** (370 mg, 0.96 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in THF (2.5 mL) gelöst und konz. H₂SO₄ (3 Tropfen, kat.) bei 23 °C zugegeben. Nach 16 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (50 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 98:2) wurde Produkt **16** (293 mg, 0.76 mmol, 79 %) in Form des *E*- (67 %) und *Z*-Isomers (33 %) als gelbe Kristalle bzw. gelber Feststoff erhalten.

E-16: R_f = 0.37 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 137 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.98 (s, 1H, H-C(11)), 7.92 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H-C(14)), 7.52–7.48 (m, 1H, H-C(16)), 7.48 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(3)), 7.37 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1H, H-C(17)), 7.25 (dd, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(5)), 7.21–7.17 (m, 1H, H-C(15)), 7.15 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H-C(4)), 2.92 (s, 2H, H₂-C(7)), 2.46 (s, 3H, H₃-C(19)), 1.36 (s, 6H, 2 × H₃-C(10)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 194.8 (C(12)), 161.7 (C(9)), 149.5 (C(6)), 143.3 (C(18)), 137.9 (C(1)), 136.1 (C(13)), 133.3 (C(3)), 132.7 (C(16)), 132.4 (C(14)), 131.0 (C(4)), 125.3 (C(17)), 125.1 (C(5)), 123.8 (C(15)), 123.7 (C(11)), 119.8 (C(2)), 49.7 (C(7)), 45.9 (C(8)), 27.7 (2 × C(10)), 16.2 (C(19)) ppm; IR: ν̄ = 2918_{vw}, 1643_w, 1619_{vw}, 1585_w, 1555_m, 1458_w, 1429_m, 1354_{vw}, 1306_{vw}, 1264_w, 1240_{vw}, 1213_m, 1200_w, 1165_{vw}, 1136_w, 1113_{vw}, 1082_{vw}, 1022_w, 1011_w, 978_{vw}, 944_{vw}, 866_{vw}, 846_w, 805_{vw}, 782_m, 770_s, 750_s, 738_{vs}, 705_{vw}, 691_w, 669_w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₀H₁₉BrOS]⁺: 386.0340, gef.: 386.0333.

Z-16: R_f = 0.16 (*i*Hex:EtOAc 95:5); ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.91 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(14)), 7.48 (ddd, ³J(H,H) = 8.1, 7.2 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(16)), 7.35 (dd, ³J(H,H) = 8.3 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(17)), 7.30 (dd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(3)), 7.24 (dd, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H-C(5)), 7.16 (td, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(15)), 7.12 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 1H, H-C(4)), 6.42 (s, 1H, H-C(11)), 2.92 (s, 2H, H₂-C(7)), 2.43 (s, 3H, H₃-C(19)), 1.29 (s, 6H, 2 × H₃-C(10)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 193.8 (C(12)), 161.4 (C(9)), 148.3 (C(6)), 143.8 (C(18)), 139.2 (C(1)), 135.0 (C(13)), 132.5 (C(16)),

132.2 (C(14)), 131.8 (C(3)), 130.8 (C(4)), 125.0 (C(17)), 124.6 (C(5)), 123.3 (C(15)), 121.2 (C(11)), 121.2 (C(2)), 48.6 (C(8)), 47.7 (C(7)), 27.2 (2 × C(10)), 15.9 (C(19)) ppm.

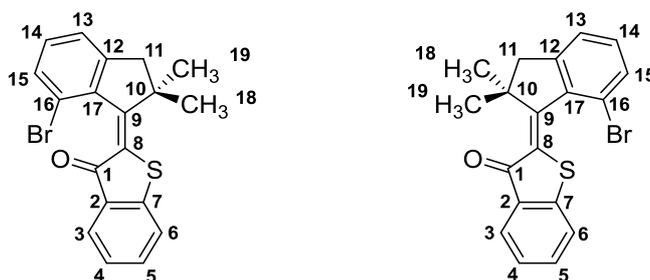
(Z)/(E)-2-(7-Bromo-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)-1-(2-(methylsulfinyl)phenyl)ethan-1-one (Z/E-17)



Verbindung **16** (44.5 mg, 0.115 mmol, 1.0 Äquiv., *E:Z* 33:67) wurde in konz. Essigsäure (1.5 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (70.8 mg, 0.460 mmol, 4.0 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 1.5 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (50 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1 → 7:3) wurde Racemat **17** (45.6 mg, 0.113 mmol, 98 %) ausschließlich in *E*-Konfiguration als gelber Feststoff erhalten.

E-12: *R_f* = 0.08 (*i*Hex:EtOAc 7:3); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.37 (dd, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(18)), 8.16 (s, 1H, H-C(12)), 8.06 (dd, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(15)), 7.84 (td, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(17)), 7.62 (td, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(16)), 7.51 (dd, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(3)), 7.27 (dd, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(5)), 7.19 (t, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1H, H-C(4)), 2.99 (d, ²*J*(H,H) = 16.4 Hz, 1H, H₂-C(7)), 2.91 (d, ²*J*(H,H) = 16.6 Hz, 1H, H₂-C(7)), 2.88 (s, 3H, H₃-C(20)), 1.40 (s, 3H, H₃-C(10/11)), 1.36 (s, 3H, H₃-C(11/10)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 193.6 (C(13)), 165.0 (C(9)), 151.3 (C(19)), 149.9 (C(6)), 137.3 (C(1)), 135.8 (C(14)), 134.1 (C(17)), 133.4 (C(3)), 131.4 (C(4)), 131.2 (C(15)), 130.5 (C(16)), 125.1 (C(5)), 124.6 (C(18)), 121.0 (C(12)), 119.9 (C(2)), 49.6 (C(7)), 46.0 (C(8)), 44.9 (C(20)), 28.1 (C(10/11)), 26.8 (C(11/10)) ppm; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₀H₁₉BrO₂S]⁺: 402.0289, gef.: 402.0285.

(E)/(Z)-2-(7-Bromo-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on
(E/Z-18)

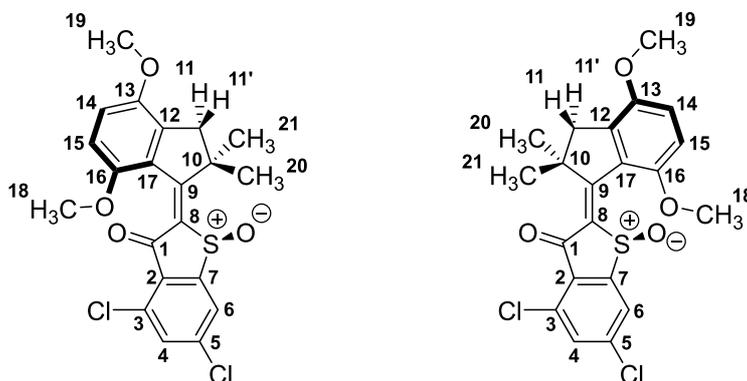


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Verbindung **17** (41.0 mg, 0.102 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst und auf –50 °C gekühlt. Oxalylchlorid (11.3 µL, 0.132 mmol, 1.3 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei –50 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion in 1.5 h auf –10 °C erwärmt, bevor sie durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (40 mL) beendet wurde. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 40 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 98:2) wurde HTI **18** (21.1 mg, 0.057 mmol, 56 %) ausschließlich als *E*-Isomer (> 95 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten. Aus dem Produkteluat der säulenchromatographischen Reinigung (*i*Hex:EtOAc 98:2) konnten Kristalle isoliert werden.

E-18: R_f = 0.21 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 127 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.85 (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H-C(3)), 7.57 (ddd, ³J(H,H) = 7.9, 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.49 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz, 1H, H-C(6)), 7.43 (dd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(15)), 7.29 (ddd, ³J(H,H) = 7.9, 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(4)), 7.24 (dq, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(13)), 7.17 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, H-C(14)), 3.23 (d, ²J(H,H) = 15.2 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.77 (d, ²J(H,H) = 15.2 Hz, 1H, H₂-C(11)), 1.70 (s, 3H, H₃-C(18/19)), 1.17 (s, 3H, H₃-C(19/18)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 187.8 (C(1)), 157.9 (C(9)), 150.0 (C(12)), 144.8 (C(7)), 140.3 (C(17)), 135.1 (C(5)), 132.1 (C(2)), 132.0 (C(15)), 131.2 (C(14)), 127.9 (C(8)), 127.1 (C(3)), 125.6 (C(4)), 124.3 (C(13)), 124.1 (C(16)), 123.9 (C(6)), 52.1 (C(10)), 50.3 (C(11)), 27.0 (C(18/19)), 25.7 (C(19/18)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2960_{vw}, 2922_{vw}, 2908_{vw}, 1660_m, 1630_{vw}, 1584_s, 1552_{vw}, 1538_m, 1528_m, 1476_{vw}, 1448_s, 1384_w, 1368_w, 1312_{vw}, 1280_s, 1220_w, 1206_w, 1168_w, 1158_w, 1122_w, 1110_{vw}, 1068_s, 1042_s, 1014_w, 1002_w, 982_w, 970_w, 954_{vw}, 942_{vw}, 874_m, 842_w, 790_m, 778_s, 750_{vs}, 738_{vs}, 712_w, 684_s, 658_m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₉H₁₅BrOS]⁺: 370.0027, gef.: 370.0018.

Z-18: R_f = 0.29 (*i*Hex:EtOAc 95:5).

(E)/(Z)-4,6-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid (E/Z-19)^[169]



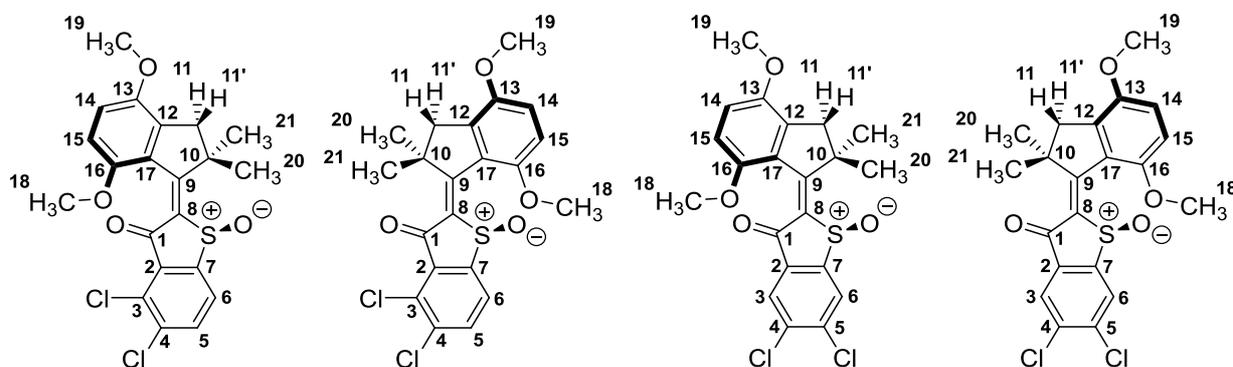
HTI **28** (112 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äquiv., *E:Z* 6:4) wurde in konz. Essigsäure (20 mL) und EtOAc (1 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (164 mg, 1.07 mmol, 4.1 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 5 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (250 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1) wurde racemischer Motor **19** (102 mg, 0.23 mmol, 88 %) als oranges *E*-Isomer (50 %) und gelbes *Z*-Isomer (50 %) erhalten. Separate Umkristallisation beider Isomere aus *n*-Heptan lieferte orange bzw. gelbe Kristalle.

E-19: *R*_f = 0.41 (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 213 °C; ¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.96 (br, 1H, H-C(6)), 7.67 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(4)), 7.00 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.76 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 3.83 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.79 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.08 (d, ²*J*(H,H) = 15.6 Hz, 1H, H(11)), 2.91 (d, ²*J*(H,H) = 15.5 Hz, 1H, H(11')), 1.92 (s, 3H, H₃-C(21)), 1.36 (s, 3H, H₃-C(20)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 179.8 (C(1)), 170.4 (C(9)), 153.5 (C(16)), 153.3 (C(8)), 150.4 (C(13)), 141.1 (C(5)), 140.2 (C(7)), 138.1 (C(12)), 134.4 (C(4)), 133.8 (C(3)), 130.7 (C(2)), 128.8 (C(17)), 126.2 (C(6)), 116.5 (C(14)), 110.1 (C(15)), 56.6 (C(19)), 55.7 (C(18)), 52.7 (C(10)), 46.8 (C(11)), 28.9 (C(21)), 26.0 (C(20)) ppm; IR: ν̄ = 3043_{vw}, 2956_{vw}, 1692_m, 1575_m, 1548_m, 1491_m, 1459_w, 1434_m, 1379_{vw}, 1361_{vw}, 1336_{vw}, 1302_{vw}, 1291_{vw}, 1276_w, 1264_s, 1215_m, 1187_m, 1172_w, 1162_w, 1134_w, 1117_w, 1082_s, 1061_{vs}, 1036_m, 1000_m, 962_w, 941_w, 913_{vw}, 889_w, 864_m, 828_w, 796_s, 776_w, 731_w, 716_m, 687_w, 662_s cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₁H₁₈Cl₂O₄S]⁺: 436.0303, gef.: 436.0295.

Z-19: *R*_f = 0.11 (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 210 °C; ¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.89 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.62 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(4)), 7.06 (d, ³*J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(14)), 6.85 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 4.03 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.83 (s, 3H, H₃-C(19)), 2.99 (d, ²*J*(H,H) = 16.4 Hz, 1H, H(11)), 2.91 (d, ²*J*(H,H) = 16.4 Hz, 1H, H(11')), 1.53 (s, 3H, H₃-C(20)), 1.52 (s, 3H, H₃-

C(21)) ppm; ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ = 182.1 (C(1)), 171.2 (C(9)), 155.1 (C(8)), 151.9 (C(16)), 150.7 (C(13)), 143.5 (C(7)), 141.5 (C(5)), 139.3 (C(12)), 134.0 (C(4)), 133.7 (C(3)), 130.7 (C(2)), 126.6 (C(17)), 125.7 (C(6)), 117.2 (C(14)), 110.0 (C(15)), 56.5 (C(18)), 55.6 (C(19)), 52.5 (C(10)), 47.7 (C(11)), 28.8 (C(20)), 25.7 (C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2941 $_{\text{vw}}$, 1673 $_{\text{m}}$, 1572 $_{\text{m}}$, 1537 $_{\text{s}}$, 1491 $_{\text{m}}$, 1473 $_{\text{w}}$, 1443 $_{\text{w}}$, 1416 $_{\text{w}}$, 1383 $_{\text{w}}$, 1337 $_{\text{vw}}$, 1292 $_{\text{w}}$, 1275 $_{\text{w}}$, 1261 $_{\text{s}}$, 1215 $_{\text{m}}$, 1196 $_{\text{m}}$, 1180 $_{\text{s}}$, 1135 $_{\text{w}}$, 1116 $_{\text{w}}$, 1086 $_{\text{m}}$, 1066 $_{\text{vs}}$, 1044 $_{\text{vs}}$, 992 $_{\text{m}}$, 955 $_{\text{w}}$, 936 $_{\text{w}}$, 919 $_{\text{w}}$, 876 $_{\text{w}}$, 859 $_{\text{s}}$, 824 $_{\text{m}}$, 802 $_{\text{s}}$, 777 $_{\text{w}}$, 757 $_{\text{w}}$, 717 $_{\text{m}}$, 691 $_{\text{m}}$, 658 $_{\text{m}}$ cm^{-1} ; HRMS (EI $^+$), [M] $^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}]^+$: 436.0303, gef.: 436.0298; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}$: C 57.68, H 4.15, S 7.33, gef.: C 57.86, H 4.23, S 7.37.

(E)/(Z)-4,5-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid (E/Z-20) und (E)/(Z)-5,6-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid (E/Z-21)



Ein Gemisch der HTIs **29** und **30** (206 mg, 0.47 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in konz. Essigsäure (35 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (300 mg, 1.95 mmol, 4.0 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 2.5 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO_3 -Lösung (400 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 \times 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 99:1 \rightarrow 1:1) wurden alle vier Isomere der racemischen Motoren **20** (70 mg, 0.16 mmol, 34 %, *E*:*Z* 1:1) und **21** (95 mg, 0.22 mmol, 47 %, *E*:*Z* 2:8) getrennt erhalten. Separate Umkristallisation der Isomere aus *n*-Heptan lieferte gelbe bis orange Kristalle.

E-20: R_f = 0.63 (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp: 212 °C; ^1H -NMR (599 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.93 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 1H, H-C(5/6)), 7.91 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1H, H-C(6/5)), 7.00 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.76 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 3.83 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(19)$), 3.79 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(18)$), 3.08 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 15.6 Hz, 1H, H(11)-C), 2.92 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 15.6 Hz, 1H, H(11')-C), 1.93 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(21)$), 1.37 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(20)$) ppm; ^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) δ = 180.0 (C(1)), 170.4 (C(9)), 153.2

(C(16)), 150.5 (C(2/3/4/7)), 150.4 (C(13)), 140.5 (C(8)), 138.7 (C(3/4/7/2)), 138.1 (C(12)), 136.0 (C(5/6)), 133.6 (C(4/7/2/3)), 131.3 (C(7/2/3/4)), 128.7 (C(17)), 126.4 (C(6/5)), 116.4 (C(14)), 110.1 (C(15)), 56.6 (C(19)), 55.7 (C(18)), 52.7 (C(10)), 46.8 (C(11)), 28.9 (C(20)), 26.1 (C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2931vw, 2834vw, 1684m, 1569s, 1547m, 1493m, 1460w, 1433m, 1389w, 1361vw, 1337vw, 1264vs, 1196s, 1125m, 1111w, 1099w, 1073s, 1052vs, 1005w, 962w, 953vw, 876vw, 821s, 800s, 777w, 750vw, 719w, 705m, 672s cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₁H₁₈Cl₂O₄S]⁺: 436.0303, gef.: 436.0291.

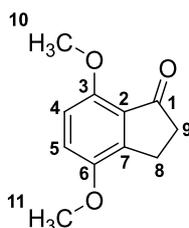
Z-20: R_f = 0.12 (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp.: 211 °C; ¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.88 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 1H, H-C(5/6)), 7.86 (d, ³*J*(H,H) = 8.2 Hz, 1H, H-C(6/5)), 7.06 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.85 (d, ³*J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(15)), 4.03 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.83 (s, 3H, H₃-C(19)), 2.99 (d, ²*J*(H,H) = 16.4 Hz, 1H, H(11)-C), 2.91 (d, ²*J*(H,H) = 16.4 Hz, 1H, H(11')-C), 1.54 (s, 3H, H₃-C(20)), 1.52 (s, 3H, H₃-C(21)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 182.2 (C(1)), 171.2 (C(9)), 152.1 (C(2/3/4/7)), 151.9 (C(16)), 150.7 (C(13)), 143.8 (C(8)), 139.2 (C(12)), 138.0 (C(3/4/7/2)), 136.3 (C(5/6)), 133.5 (C(4/7/2/3)), 131.0 (C(7/2/3/4)), 126.6 (C(17)), 125.9 (C(6/5)), 117.1 (C(14)), 110.0 (C(15)), 56.5 (C(19)), 55.6 (C(18)), 52.5 (C(10)), 47.6 (C(11)), 28.8 (C(20)), 25.7 (C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3073vw, 2996vw, 2956 vw, 2923 vw, 2834 vw, 1682m, 1569w, 1540vs, 1492s, 1460m, 1446m, 1435m, 1393m, 1357vw, 1303w, 1275w, 1262vs, 1198vs, 1125m, 1101w, 1078vs, 1063vs, 1049vs, 996m, 955w, 924w, 837s, 807vs, 774m, 756w, 717m, 704m, 683s, 666w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₁H₁₈Cl₂O₄S]⁺: 436.0303, gef. 436.0298. Elementaranalyse (%) ber. für C₂₁H₁₈Cl₂O₄S: C 57.68, H 4.15, S 7.33, gef.: C 57.56, H 4.23, S 7.68.

E-21: R_f = 0.74 (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp.: 260 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.16 (s, 1H, H-C(6)), 8.06 (s, 1H, H-C(3)), 7.02 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 6.76 (d, ³*J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(14)), 3.83 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.77 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.07 (d, ²*J*(H,H) = 15.6 Hz, 1H, H(11)-C), 2.92 (d, ²*J*(H,H) = 15.9 Hz, 1H, H(11')-C), 1.92 (s, 3H, H₃-C(21)), 1.38 (s, 3H, H₃-C(20)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 180.9 (C(1)), 171.8 (C(9)), 153.8 (C(16)), 150.3 (C(13)), 148.5 (C(5/7)), 139.8 (C(8)), 139.8 (C(7/5)), 138.3 (C(12)), 138.1 (C(2/4)), 135.6 (C(4/2)), 129.3 (C(6)), 129.0 (C(17)), 127.0 (C(3)), 116.8 (C(14)), 110.2 (C(15)), 56.6 (C(19)), 55.8 (C(18)), 53.2 (C(10)), 46.8 (C(11)), 28.8 (C(20)), 26.3 (C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2917w, 1689m, 1570m, 1552w, 1493m, 1464w, 1439m, 1365w, 1264vs, 1199s, 1114w, 1099w, 1085m, 1073s, 1056vs, 1004m, 959w, 891m, 870w, 840m, 800s, 766m, 740w, 717m, 679w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₁H₁₈Cl₂O₄S]⁺: 436.0303, gef.: 436.0298.

Z-21: R_f = 0.36 (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp.: 262 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.10 (s, 1H, H-C(6)), 8.03 (s, 1H, H-C(3)), 7.07 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.85 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 4.03 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.83 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.00 (d, ²*J*(H,H) = 16.5 Hz, 1H, H(11)-C), 2.92 (d, ²*J*(H,H) = 16.5 Hz, 1H, H(11')-C), 1.53 (s, 3H, H₃-C(20)), 1.51 (s, 3H, H₃-C(21)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 183.2 (C(1)), 172.5 (C(9)), 151.9 (C(16)), 150.7 (C(13)), 150.1 (C(5/7)), 143.3 (C(8)), 140.1 (C(7/5)), 139.6 (C(12)), 137.4 (C(2/4)), 135.7 (C(4/2)), 128.8 (C(6)), 126.7 (C(3)), 126.6

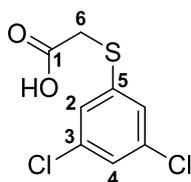
(C(17)), 117.4 (C(14)), 110.0 (C(15)), 56.5 (C(19)), 55.5 (C(18)), 52.6 (C(10)), 47.6 (C(11)), 28.6 (C(20)), 25.6 (C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3038_{vw}, 2927_{vw}, 2833_{vw}, 1665_m, 1568_w, 1527_s, 1487_m, 1459_m, 1433_m, 1378_w, 1363_m, 1337_w, 1294_w, 1265_s, 1196_s, 1161_m, 1121_w, 1099_w, 1076_m, 1051_{vs}, 997_m, 955_m, 919_m, 886_w, 838_s, 799_s, 770_m, 754_m, 736_w, 719_m, 698_w, 678_m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₁H₁₈Cl₂O₄S]⁺: 436.0303, gef.: 436.0299.

4,7-Dimethoxy-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (22)^[198,199]



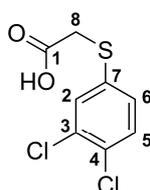
In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre P₂O₅ (14.07 g, 99.15 mmol, 4.0 Äquiv.) in Methansulfonsäure (66 mL) gelöst, indem die Reaktionsmischung 2 h bei 50 °C gerührt wurde. Anschließend wurde die Lösung auf 23 °C abgekühlt. In einem weiteren ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre 3-(2,5-Dimethoxyphenyl)propansäure (5.21 g, 24.79 mmol, 1.0 Äquiv) in trockenem CH₂Cl₂ (40 mL) gelöst und zu ersterer Lösung getropft. Nach 20 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von Eiswasser (500 mL) beendet und mit NaOH (2 M) ein pH-Wert von 8–10 eingestellt. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 400 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 2:1 → 1:1) wurde Produkt **22** (3.64 g, 18.95 mmol, 77 %) als farbloser Feststoff erhalten.

*R*_f = 0.18 (*i*Hex:EtOAc 2:1); Smp.: 128 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.01 (d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 1H, H-C(5)), 6.75 (d, ³*J*(H,H) = 8.7 Hz, 1H, H-C(4)), 3.85 (s, 3H, H₃-C(10)), 3.84 (s, 3H, H₃-C(11)), 2.98–2.93 (m, 2H, H₂-C(8)), 2.61–2.56 (m, 2H, H₂-C(9)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 204.7 (C(1)), 152.2 (C(3)), 151.1 (C(6)), 146.4 (C(7)), 126.8 (C(2)), 117.0 (C(5)), 110.1 (C(4)), 56.4 (C(10)), 56.4 (C(11)), 37.3 (C(8)), 22.7 (C(9)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2831_{vw}, 2360_w, 1844_{vw}, 1792_{vw}, 1772_{vw}, 1734_w, 1694_{vs}, 1653_w, 1636_{vw}, 1594_w, 1576_w, 1558_m, 1540_w, 1521_w, 1496_s, 1473_w, 1457_w, 1450_w, 1437_m, 1401_m, 1292_w, 1263_{vs}, 1233_s, 1200_m, 1167_{vw}, 1066_m, 1024_s, 996_m, 943_{vw}, 889_w, 833_w, 803_{vs}, 717_s, 668_w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₁H₁₂O₃]⁺: 192.0786, gef.: 192.0786.

2-((3,5-Dichlorophenyl)thio)essigsäure (23)^[169]

Bromessigsäure (1.73 g, 12.45 mmol, 1.1 Äquiv.) und K_2CO_3 (4.62 g, 33.41 mmol, 2.9 Äquiv.) wurden in Aceton (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde 3,5-Dichlorothiophenol (2.08 g, 11.63 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben und auf 23 °C erwärmt. Nach 18 h Rühren bei 23 °C wurde durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (1 M, 200 mL) ein pH-Wert von 2 eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde mit EtOAc (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach Umkristallisation aus *n*-Heptan wurde Produkt **23** (2.75 g, 11.60 mmol, 99 %) in Form von farblosen Nadeln erhalten.

Smp.: 105 °C; 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.30 (d, $^4J(H,H)$ = 1.8 Hz, 2H, 2 × H-C(2)), 7.25 (t, $^4J(H,H)$ = 1.8 Hz, 1H, H-C(4)), 3.75 (s, 2H, H_2 -C(6)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 174.3 (C(1)), 139.1 (C(5)), 135.9 (2 × C(3)), 127.6 (2 × C(2)), 127.5 (C(4)), 36.1 (C(6)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3077 vw , 3060 vw , 2959 vw , 1685 m , 1555 s , 1417 w , 1405 m , 1387 m , 1370 w , 1355 w , 1312 w , 1272 w , 1245 w , 1200 m , 1135 w , 1109 w , 1099 m , 1048 vw , 987 w , 921 m , 890 m , 869 m , 845 s , 818 s , 792 vs , 673 w , 659 vs cm^{-1} ; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für $[C_8H_6Cl_2O_2S]^+$: 235.9466, gef.: 235.9460; Elementaranalyse (%)^[XII] ber. für $C_8H_6Cl_2O_2S$: C 40.53, H 2.55, S 13.52, gef.: C 40.64, H 2.70, S 13.63.

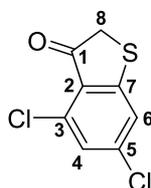
2-((3,4-Dichlorophenyl)thio)essigsäure (24)

Bromessigsäure (307 mg, 2.21 mmol, 1.1 Äquiv.) und K_2CO_3 (845 mg, 6.12 mmol, 3.0 Äquiv.) wurden in Aceton (8 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde 3,4-Dichlorothiophenol (0.25 mL, 2.00 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 23 °C erwärmt. Nach 18 h Rühren bei 23 °C wurde durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (1 M, 100 mL) ein pH-Wert von 2 eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach Umkristallisation aus *n*-Heptan wurde Produkt **24** (463 mg, 1.95 mmol, 98 %) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Smp.: 88 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.53 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1H, H-C(5)), 7.40 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 1H, H-C(2)), 7.27 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1H, H-C(1)), 3.71 (s, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(8)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 174.7 (C(1)), 135.6 (C(7)), 133.5 (C(3)), 131.8 (C(4)), 131.8 (C(2)), 131.4 (C(5)), 129.7 (C(6)), 36.7 (C(8)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3080 νw , 2995 νw , 2909 νw , 2683 νw , 2575 νw , 1698 s , 1568 w , 1545 w , 1492 νw , 1458 m , 1426 m , 1388 w , 1381 w , 1313 m , 1261 m , 1197 s , 1156 m , 1114 m , 1098 m , 1026 m , 905 s , 890 s , 858 s , 852 s , 818 s , 802 νs , 683 w , 679 w , 666 s cm^{-1} ; HRMS (EI $^+$), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}]^+$: 235.9466, gef.: 235.9459.

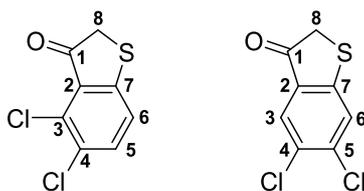
Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[319,320]

4,6-Dichlorobenzo[*b*]thiophen-3(2H)-on (**25**)^[169]



In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre 2-((3,5-Dichlorophenyl)thio)essigsäure (**23**) (2.71 g, 11.43 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem CH_2Cl_2 (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden Oxalylchlorid (1.18 mL, 13.73 mmol, 1.2 Äquiv.) und *N,N*-Dimethylformamid (5 Tropfen, kat.) zugetropft und die Reaktionsmischung auf 23 °C erwärmt. Nach 2 h Rühren bei 23 °C wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde unter N_2 -Atmosphäre in 1,2-Dichloroethan (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt, bevor portionsweise AlCl_3 (4.58 g, 34.34 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 23 °C gerührt. Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO_3 -Lösung (400 mL) beendete die Reaktion. Die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (3 \times 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 98:2) wurde Produkt **25** (2.07 g, 9.45 mmol, 83 %) als leicht beiger Feststoff erhalten.

R_f = 0.22 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 158 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.35 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.19 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 1H, H-C(4)), 3.86 (s, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(8)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 196.1 (C(1)), 158.8 (C(7)), 142.2 (C(5)), 135.7 (C(3)), 127.5 (C(4)), 125.7 (C(2)), 123.6 (C(6)), 40.8 (C(8)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3075 νw , 2978 νw , 2930 νw , 2220 νw , 2170 νw , 2161 νw , 1686 s , 1569 m , 1546 νs , 1412 νw , 1384 m , 1366 m , 1294 m , 1221 m , 1205 m , 1172 s , 1145 w , 1119 w , 1078 m , 1017 w , 872 w , 840 νs , 833 νs , 823 νs , 781 m , 721 νw , 707 m , 667 νw cm^{-1} ; HRMS (EI $^+$), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{OS}]^+$: 217.9360, gef.: 217.9349.

4,5-Dichlorobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (26) und 5,6-Dichlorobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (27)

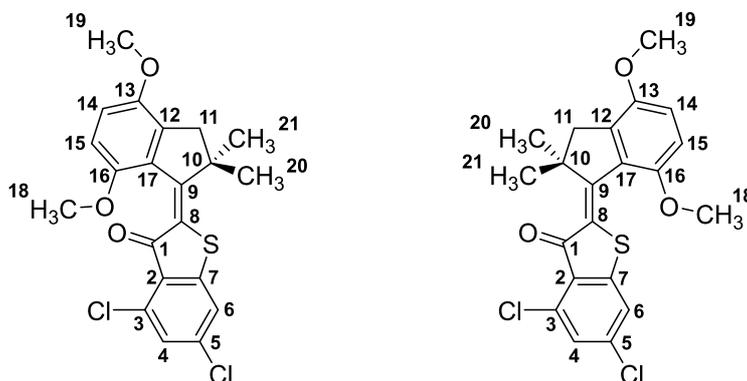
In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre 2-((3,4-Dichlorophenyl)thio)essigsäure (**24**) (329 mg, 1.39 mmol 1.0 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden Oxalylchlorid (0.14 mL, 1.67 mmol, 1.2 Äquiv.) und *N,N*-Dimethylformamid (3 Tropfen, kat.) zugetropft und die Reaktionsmischung auf 23 °C erwärmt. Nach 1 h Rühren bei 23 °C wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde unter N₂-Atmosphäre in 1,2-Dichloroethan (5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt, bevor portionsweise AlCl₃ (555 mg, 4.16 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde 50 min bei 23 °C gerührt. Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (100 mL) beendete die Reaktion. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 99:1) wurden beide Regioisomere **26** und **27** als 1:1 Gemisch (217 mg, 0.99 mmol, 71 %) in Form eines leicht beigen Feststoffs erhalten.

Mischung aus 1:1 26:27: R_f = 0.18 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 130 °C ; IR: $\tilde{\nu}$ = 3074_{vw}, 2918_{vw}, 1688_{vs}, 1579_w, 1567_m, 1546_w, 1515_{vw}, 1429_s, 1368_m, 1281_m, 1239_{vw}, 1204_m, 1196_s, 1176_m, 1141_m, 1132_w, 1083_w, 1038_{vw}, 1010_{vw}, 897_w, 884_w, 869_s, 859_m, 835_m, 820_s, 803_s, 781_w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₈H₄Cl₂OS]⁺: 217.9360, gef.: 217.9354.

26 (identifiziert aus 1:1 26:27): ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.58 (d, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, 1H, H-C(5)), 7.30 (d, ³*J*(H,H) = 8.5 Hz, 1H, H-C(6)), 3.89 (s, 2H, H₂-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 196.5 (C(1)), 156.1 (C(7)), 136.5 (C(5)), 133.1 (C(3)), 130.7 (C(4)), 128.3 (C(2)), 124.2 (C(6)), 41.0 (C(8)) ppm.

27 (identifiziert aus 1:1 26:27): ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.78 (s, 1H, H-C(3)), 7.56 (s, 1H, H-C(6)), 3.85 (s, 2H, H₂-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 197.9 (C(1)), 153.5 (C(7)), 140.7 (C(5)), 131.3 (C(2)), 130.1 (C(4)), 127.8 (C(3)), 126.5 (C(6)), 40.7 (C(8)) ppm.

(E)/(Z)-4,6-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on (E/Z-28)^[169]

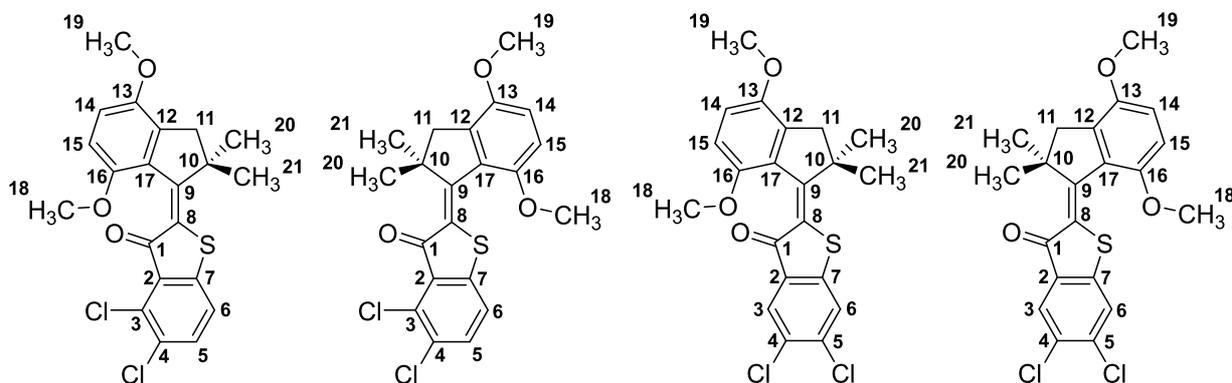


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre 4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-1-indanon (**2**) (590 mg, 2.68 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (6 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem weiteren ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre 4,6-Dichlorobenzo[*b*]thiophen-3(2H)-on (**25**) (820 mg, 3.74 mmol, 1.4 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (23 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und mit BCl₃ (1.0 M in CH₂Cl₂, 3.73 mL, 3.73 mmol, 1.4 Äquiv.) versetzt. Zügig wurde diese Reaktionsmischung zu ersterer Lösung gegeben. Nach 50 min Rühren bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (250 mL) beendet. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 99:1) wurde Produkt **28** (960 mg, 2.28 mmol, 85 %) als *E*- (60 %) und *Z*-Isomer (40 %) in Form gelber Feststoffe erhalten. Umkristallisation aus *n*-Heptan lieferte jeweils gelbe Kristalle.

E-28: R_f = 0.30 (*i*Hex:EtOAc 9:1); Smp.: 185 °C; ¹H-NMR (599 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.38 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.23 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, H-C(4)), 6.91 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(15)), 6.74 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 3.82 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.80 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.00 (d, ²J(H,H) = 15.8 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.85 (d, ²J(H,H) = 15.6 Hz, 1H, H₂-C(11)), 1.66 (s, 3H, H₃-C(20/21)), 1.19 (s, 3H, H₃-C(21/20)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 184.3 (C(1)), 157.6 (C(9)), 152.9 (C(16)), 150.2 (C(13)), 147.9 (C(8)), 139.7 (C(5)), 136.8 (C(17)), 134.7 (C(3)), 129.4 (C(12)), 127.2 (C(4)), 126.7 (C(2)), 125.3 (C(7)), 122.4 (C(6)), 114.5 (C(15)), 110.0 (C(14)), 56.5 (C(19)), 55.6 (C(18)), 50.8 (C(10)), 46.2 (C(11)), 26.8 (C(20/21)), 26.2 (C(21/20)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2954_w, 2931_w, 283_{vw}, 1668_s, 1573_{vs}, 1554_w, 1535_{vs}, 1491_s, 1464_m, 1433_m, 1396_{vw}, 1338_w, 1293_w, 1274_m, 1265_{vs}, 1218_s, 1200_m, 1172_m, 1151_w, 1118_s, 1097_m, 1079_{vs}, 1068_{vs}, 1042_m, 1014_w, 998_m, 961_m, 942_w, 927_w, 908_{vw}, 870_m, 848_w, 836_{vs}, 824_s, 796_{vs}, 782_w, 765_s, 750_m, 733_w, 718_s, 682_w, 658_m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₁H₁₈Cl₂O₃S]⁺: 420.0354, gef.: 420.0343.

Z-28: $R_f = 0.35$ (*i*Hex:EtOAc 9:1); Smp.: 178 °C; $^1\text{H-NMR}$ (599 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.29$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7$ Hz, 1H, H-C(6)), 7.16 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7$ Hz, 1H, H-C(4)), 6.96 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 1H, H-C(14)), 6.78 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 1H, H-C(15)), 3.90 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(18)$), 3.81 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(19)$), 2.91 (s, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(11)$), 1.53 (s, 6H, $\text{H}_3\text{-C}(20)$, $\text{H}_3\text{-C}(21)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 186.2$ (C(1)), 163.6 (C(9)), 150.8 (C(16)), 150.6 (C(8)), 150.5 (C(13)), 140.0 (C(5)), 138.1 (C(12)), 134.6 (C(3)), 129.1 (C(17)), 128.4 (C(7)), 126.8 (C(4)), 126.5 (C(2)), 121.8 (C(6)), 115.6 (C(14)), 110.5 (C(15)), 56.4 (C(19)), 55.4 (C(18)), 51.9 (C(10)), 48.1 (C(11)), 27.0 (C(20), C(21)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3075_{vw}$, 2932_{vw} , 2832_{vw} , 1719_{vw} , 1667_m , 1572_{vs} , 1538_s , 1491_s , 1460_m , 1450_m , 1435_m , 1372_m , 1337_w , 1294_w , 1262_{vs} , 1219_m , 1196_w , 1171_m , 1116_w , 1101_m , 1086_s , 1069_{vs} , 1061_{vs} , 992_m , 956_w , 889_w , 846_s , 829_s , 817_s , 805_{vs} , 782_m , 765_w , 753_w , 717_s , 686_m , 661_m cm^{-1} ; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}]^+$: 420.0354, gef.: 420.0347; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}$: C 59.87, H 4.31, S 7.61, gef.: C 59.89, H 4.37, S 7.48.

(E)/(Z)-4,5-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on (E/Z-29) und (E)/(Z)-5,6-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on (E/Z-30)

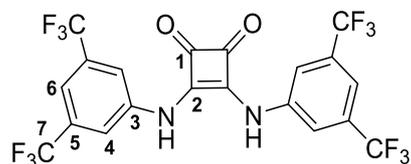


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre 4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-1-indanon (**2**) (104 mg, 0.47 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem weiteren ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre das 1:1 Gemisch der Regioisomere **26** und **27** (145 mg, 0.66 mmol, 1.4 Äquiv.) in trockenem CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und mit BCl_3 (1.0 M in CH_2Cl_2 , 0.7 mL, 0.66 mmol, 1.4 Äquiv.) versetzt. Zügig wurde diese Reaktionsmischung zu ersterer Lösung gegeben. Nach 30 min Rühren bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO_3 -Lösung (100 mL) beendet. Die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Trotz säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 95:5) wurde ein unsauberes, nicht trennbares Gemisch aus *E/Z*-**29** und *E/Z*-**30** (200 mg, 0.48 mmol, 100 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Aufgrund der vier Produktspezies im Gemisch konnte keine Auswertung der NMR-Spektren erfolgen. Eine Bestimmung des Isomerenverhältnisses war ebenfalls nicht möglich.

Mischung aus *E/Z*-29 und *E/Z*-30: $R_f = 0.30\text{--}0.40$ (*i*Hex:EtOAc 9:1, vier eng aufeinanderfolgende Substanzflecken auf der DC-Platte erkennbar); Smp.: 137 °C (Zersetzung); IR: $\tilde{\nu} = 2925_{vw}, 2831_{vw}, 1712_{vw}, 1692_w, 1662_w, 1582_w, 1556_{vw}, 1520_{vs}, 1488_s, 1460_m, 1450_w, 1431_m, 1372_m, 1336_{vw}, 1293_w, 1265_{vs}, 1204_s, 1174_m, 1142_{vw}, 1124_w, 1102_w, 1080_s, 1059_s, 1023_{vw}, 1000_m, 956_w, 921_{vw}, 888_m, 871_{vw}, 856_w, 835_m, 821_{vw}, 796_{vs}, 770_m, 753_{vw}, 719_m, 682_{vw} \text{ cm}^{-1}$; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₂₁H₁₈Cl₂O₃S]⁺: 420.0354, gef.: 420.0356.

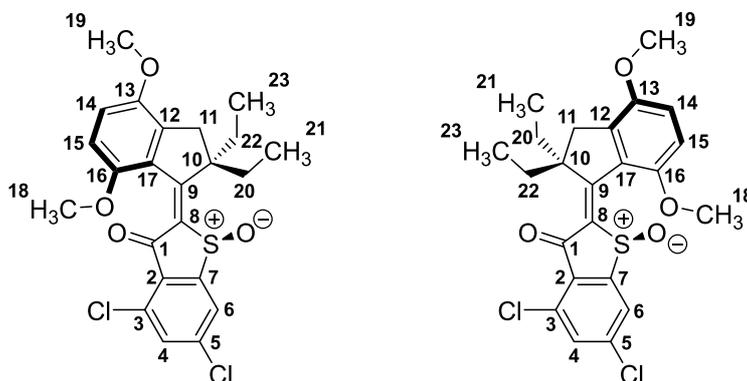
3,4-Bis((3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)amino)cyclobut-3-en-1,2-dion (**35**)^[246,247]



In einem ausgeheizten Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre 3,4-Diethoxy-3-cyclobuten-1,2-dion (0.20 mL, 1.33 mmol, 1.0 Äquiv.) und Scandium(III)trifluormethansulfonat (131 mg, 0.27 mmol, 0.2 Äquiv.) in einem Gemisch aus trockenem Toluol:*N*-Methyl-2-pyrrolidon (19:1, 2 mL) gelöst. Anschließend wurde 3,5-Bis-(trifluoromethyl)benzenamin (0.44 mL, 2.80 mmol, 2.1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 100 °C erhitzt. Nach 19 h Rühren bei 100 °C unter N₂-Atmosphäre wurde die Reaktion auf 23 °C abgekühlt und das Lösemittel durch Filtration entfernt. Der Rückstand wurde mit trockenem Toluol (3 × 3 ml) gewaschen und drei Mal aus 2-Propanol umkristallisiert. Das Lösemittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) konnte so vollständig entfernt werden, sodass reines **35** (353 mg, 0.66 mmol, 50 %) in Form farbloser Kristalle ohne koordiniertes NMP erhalten werden konnte.

$R_f = 0.25$ (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: > 300 °C; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta = 10.62$ (s, 2H, 2 × H-N), 7.88 (s, 4H, 4 × H-C(4)), 7.70 (s, 2H, 2 × H-C(6)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta = 184.3$ (2 × C(1)), 165.8 (2 × C(2)), 140.5 (2 × C(3)), 131.1 (q, ³*J*(C,F) = 33 Hz, 4 × C(5)), 123.0 (q, ²*J*(C,F) = 273 Hz, 4 × C(7)), 119.20 (4 × C(4)), 115.99 (2 × C(6)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 296_{vw}, 2925_{vw}, 2874_{vw}, 1801_{vw}, 1676_m, 1626_{vw}, 1561_m, 1502_w, 1448_s, 1365_{vs}, 1324_w, 1274_{vs}, 1227_{vw}, 1173_s, 1126_{vs}, 1049_m, 1002_{vw}, 934_m, 888_m, 859_w, 842_{vw}, 761_m, 726_s, 697_s, 682_s, 669_m \text{ cm}^{-1}$; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₂₀H₈O₂N₂F₁₂]⁺: 536.0394, gef.: 536.0394; Elementaranalyse (%) ber. für C₂₀H₈O₂N₂F₁₂: C 57.68, H 4.15, S 7.33, gef.: C 57.86, H 4.23, S 7.37.

(E)/(Z)-4,6-Dichloro-2-(2,2-diethyl-4,7-dimethoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on-1-oxid (E/Z-36)^[IX]



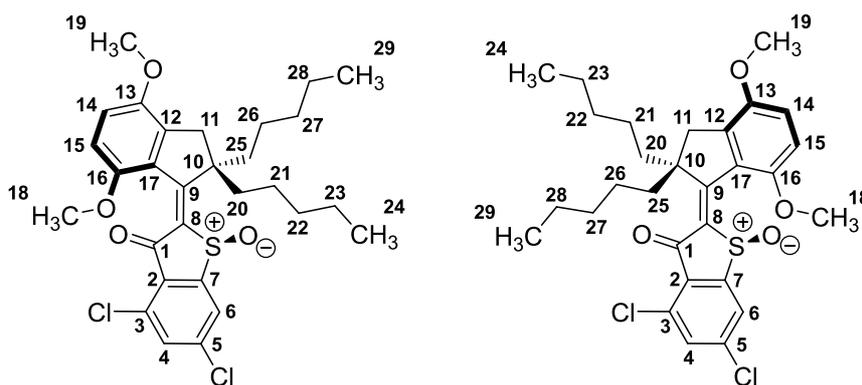
HTI **40** (8.2 mg, 0.018 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in konz. Essigsäure (1.5 mL) und EtOAc (0.5 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (13.4 mg, 0.087 mmol, 4.8 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 7.5 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (15 mL) beendet. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (2 × 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 95:5 → 6:4) wurde racemischer Motor **36** (6.9 mg, 0.015 mmol, 81 %) als *E*- und *Z*-Isomer erhalten. Separates Lyophilisieren der Isomere aus H₂O:MeCN (1:1) lieferte jeweils gelbe Feststoffe.

E-36: R_f = 0.48 (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 175 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.93 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.67 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(4)), 7.00 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.74 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 3.84 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.79 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.13 (d, ²*J*(H,H) = 16.1 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.88 (d, ²*J*(H,H) = 16.6 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.46–2.27 (m, 1H, H₂-C(20/22)), 2.23–2.07 (m, 1H, H₂-C(20/22)), 2.07–1.95 (m, 1H, H₂-C(22/20)), 1.95–1.80 (m, 1H, H₂-C(22/20)), 1.06–0.92 (m, 3H, H₃-C(21/23)), 0.65–0.48 (m, 3H, H₃-C(23/21)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 182.3 (C(1)), 169.0 (C(9)), 152.8 (C(8)), 152.3 (C(16)), 149.2 (C(13)), 145.5 (C(7)), 140.3 (C(5)), 139.2 (C(12)), 133.9 (C(4)), 133.2 (C(3)), 130.0 (C(2)), 129.8 (C(17)), 125.6 (C(6)), 115.8 (C(14)), 109.3 (C(15)), 59.4 (C(10)), 55.9 (C(19)), 55.2 (C(18)), 38.8 (C(11)), 33.5 (C(20/22)), 29.7 (C(22/20)), 9.6 (C(21/23)), 9.5 (C(23/21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2937_{vw}, 1691_m, 1575_s, 1546_s, 1490_s, 1459_m, 1434_m, 1379_w, 1264_s, 1215_m, 1187_m, 1135_w, 1085_s, 1060_{vs}, 1004_w, 960_w, 923_w, 866_m, 828_w, 797_s, 773_w, 717_m, 687_w, 662_m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₃H₂₂Cl₂O₄S]⁺: 464.0616, gef.: 464.0602.

Z-36: R_f = 0.09 (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 181 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.90 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.62 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(4)), 7.05 (d, ³*J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(14)), 6.84 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 4.03 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.84 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.03 (d, ²*J*(H,H) = 17.1 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.85 (d, ²*J*(H,H) = 17.4 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.25 (dq, ²*J*(H,H) = 13.4 Hz,

$^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, H₂-C(20/22)), 2.02 (dq, $^2J(\text{H,H}) = 14.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, H₂-C(22/20)), 1.91 (dq, $^2J(\text{H,H}) = 13.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, H₂-C(20/22)), 1.73 (dq, $^2J(\text{H,H}) = 14.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, H₂-C(22/20)), 0.69 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 3H, H₃-C(21/23)), 0.68 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, H₃-C(23/21)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 182.0$ (C(1)), 168.6 (C(9)), 154.9 (C(8)), 151.3 (C(16)), 150.2 (C(13)), 144.3 (C(7)), 141.4 (C(5)), 140.8 (C(12)), 134.0 (C(4)), 133.6 (C(3)), 130.3 (C(2)), 128.2 (C(17)), 125.7 (C(6)), 116.8 (C(14)), 109.8 (C(15)), 60.1 (C(10)), 56.5 (C(19)), 55.6 (C(18)), 40.4 (C(11)), 34.8 (C(20/22)), 29.0 (C(22/20)), 10.1 (C(21/23)), 10.1 (C(23/21)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3043\text{vw}$, 2958 vw , 2939 vw , 2828 vw , 1668 s , 1573 m , 1537 s , 1491 s , 1464 m , 1454 m , 1435 w , 1417 vw , 1380 vw , 1337 vw , 1299 vw , 1288 w , 1266 vs , 1234 m , 1220 s , 1185 m , 1166 vw , 1132 w , 1094 s , 1067 vs , 1047 s , 997 w , 970 vw , 943 m , 908 vw , 887 m , 871 m , 825 m , 791 s , 751 w , 718 m , 692 m , 662 m cm⁻¹, HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₂₃H₂₂Cl₂O₄S]⁺: 464.0616, gef.: 464.0609.

(E)/(Z)-4,6-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dipentyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on (E/Z-37)^[IX]

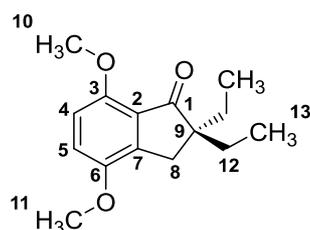


HTI **41** (16.7 mg, 0.0313 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in konz. Essigsäure (2 mL) und EtOAc (0.5 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (19.6 mg, 0.127 mmol, 4.1 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 11.5 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (25 mL) beendet. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 95:5 → 6:4) wurde racemischer Motor **37** (14.5 mg, 0.0264 mmol, 84 %) als *E*- und *Z*-Isomer erhalten. Separates Lyophilisieren der Isomere aus H₂O:MeCN (1:1) lieferte jeweils gelbe Feststoffe.

E-37: $R_f = 0.45$ (*i*Hex:EtOAc 8:2); Smp.: 148 °C; ^1H -NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.93$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, H-C(6)), 7.66 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, H-C(4)), 6.99 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, H-C(14)), 6.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, H-C(15)), 3.84 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.79 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.15 (d, $^2J(\text{H,H}) = 16.8 \text{ Hz}$, 1H, H₂-C(11)), 2.91 (d, $^2J(\text{H,H}) = 16.8 \text{ Hz}$, 1H, H-C(11)), 2.38–2.23 (m, 1H, H₂-C(20/25)),

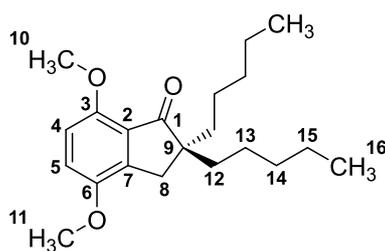
2.13–2.01 (m, 1H, H₂-C(20/25)), 2.00–1.88 (m, 1H, H₂-C(25/20)), 1.87–1.70 (m, 1H, H₂-C(25/20)), 1.43–1.01 (m, 12H, H₂-C(21), H₂-C(22), H₂-C(23), H₂-C(26), H₂-C(27), H₂-C(28)), 0.85 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H, H₃-C(24/29)), 0.75 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H, H₃-C(29/24)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 179.5 (C(1)), 170.00 (C(9)), 153.3 (C(8)), 152.9 (C(16)), 149.7 (C(13)), 140.9 (C(5)), 140.6 (C(7)), 139.7 (C(12)), 134.4 (C(4)), 133.7 (C(3)), 130.6 (C(2)), 130.1 (C(17)), 126.1 (C(6)), 116.3 (C(14)), 109.8 (C(15)), 59.2 (C(10)), 56.5 (C(19)), 55.7 (C(18)), 41.5 (C(20/25)), 40.5 (C(11)), 38.1 (C(25/20)), 33.1 (C(22/27)), 32.9 (C(27/22)), 25.7 (C(23/28)), 25.4 (C(28/23)), 23.1 (C(21/26)), 22.9 (C(26/21)), 14.4 (C(22/27)), 14.3 (C(27/22)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3057_{vw}, 2927_w, 2857_w, 1681_s, 1576_s, 1542_{vs}, 1491_m, 1463_w, 1435_w, 1416_{vw}, 1435_w, 1377_w, 1302_w, 1270_{vs}, 1231_m, 1214_m, 1184_w, 1163_{vw}, 1135_w, 1105_w, 1087_s, 1074_m, 1058_{vs}, 987_{vw}, 975_w, 872_m, 844_w, 794_m, 718_m, 692_{vw}, 665_m cm⁻¹, HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₉H₃₄Cl₂O₄S]⁺: 548.1555, gef.: 548.1568.

Z-37: R_f = 0.05 (*i*Hex:EtOAc 8:2); Smp.: 142 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.89 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.61 (d, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(4)), 7.05 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.83 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 4.03 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.84 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.04 (d, ²J(H,H) = 17.4 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.87 (d, ²J(H,H) = 17.3 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.21–2.09 (m, 1H, H₂-C(20/25)), 2.06–1.94 (m, 1H, H₂-C(25/20)), 1.92–1.80 (m, 1H, H₂-C(20/25)), 1.68–1.58 (m, 1H, H₂-C(25/20)), 1.25–0.98 (m, 12H, H₂-C(21), H₂-C(22), H₂-C(23), H₂-C(26), H₂-C(27), H₂-C(28)), 0.80 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3H, H₃-C(24/29)), 0.65 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 3H, H₃-C(29/24)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 182.0 (C(1)), 168.7 (C(9)), 155.0 (C(8)), 151.3 (C(16)), 150.3 (C(13)), 144.2 (C(7)), 141.4 (C(5)), 140.7 (C(12)), 133.9 (C(4)), 133.6 (C(3)), 130.5 (C(2)), 128.0 (C(17)), 125.7 (C(6)), 116.8 (C(14)), 109.8 (C(15)), 59.2 (C(10)), 56.5 (C(19)), 55.6 (C(18)), 42.6 (C(20/25)), 41.4 (C(11)), 36.7 (C(25/20)), 33.0 (C(22/27)), 32.8 (C(27/22)), 25.4 (C(23/28)), 25.4 (C(28/23)), 23.1 (C(21/26)), 22.8 (C(26/21)), 14.4 (C(24/29)), 14.1 (C(29/24)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2954_w, 2920_w, 2852_w, 1686_s, 1575_m, 1541_{vs}, 1489_s, 1466_m, 1446_w, 1415_w, 1376_{vw}, 1343_{vw}, 1303_w, 1283_w, 1261_{vs}, 1235_w, 1212_s, 1179_m, 1141_m, 1103_w, 1087_{vs}, 1068_{vs}, 1059_{vs}, 1039_m, 984_w, 961_{vw}, 934_{vw}, 885_m, 853_m, 828_m, 799_s, 773_{vw}, 754_w, 719_s, 689_s, 664_{vw} cm⁻¹, HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₉H₃₄Cl₂O₄S]⁺: 548.1555, gef.: 548.1527.

4,7-Dimethoxy-2,2-diethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (38)^{[198] [IX]}

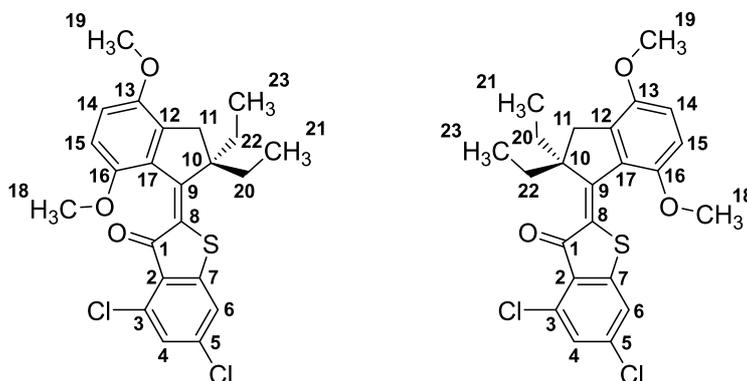
In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre 4,7-Dimethoxy-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (**22**) (671 mg, 3.49 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (30 mL) gelöst. Bei 23 °C wurde portionsweise NaH (60 % auf Mineralöl, 421 mg, 10.47 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben und der Reaktionsansatz für 15 min gerührt, bevor Ethyliodid (0.70 mL, 8.73 mmol, 2.5 Äquiv.) langsam zugetropft wurde. Nach 21 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (100 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 95:5 → 8:2) wurde Produkt **38** (745 mg, 3.00 mmol, 86 %) als farbloser Feststoff erhalten. Umkristallisation aus *n*-Heptan lieferte farblose Nadeln.

R_f = 0.23 (*i*Hex:EtOAc 8:2); Smp.: 78 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.00 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, H-C(5)), 6.74 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 1H, H-C(4)), 3.85 (s, 3H, H₃-C(10)), 3.84 (s, 3H, H₃-C(11)), 2.81 (s, 2H, H₂-C(8)), 1.58 (2 × dq, ²J(H,H) = 13.6 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 4H, 2 × H₂-C(12)), 0.75 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 6H, 2 × H₃-C(13)) ppm; ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ = 209.2 (C(1)), 151.9 (C(3)), 150.9 (C(6)), 144.5 (C(7)), 127.0 (C(2)), 116.9 (C(5)), 110.0 (C(4)), 56.3 (C(10)), 56.3 (C(11)), 53.7 (C(9)), 33.5 (C(8)), 30.4 (2 × C(12)), 8.9 (2 × C(13)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3003_{vw}, 2926_w, 2919_w, 2877_{vw}, 2841_{vw}, 1703_s, 1595_m, 1495_s, 1462_s, 1439_m, 1417_w, 1381_w, 1354_w, 1318_w, 1258_{vs}, 1231_s, 1196_m, 1164_w, 1098_w, 1067_{vs}, 994_{vs}, 968_w, 945_{vw}, 907_m, 809_{vs}, 782_w, 718_m, 672_{vw} cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₅H₂₀O₃]⁺: 248.1412, gef.: 248.1405; Elementaranalyse (%) ber. für C₁₅H₂₀O₃: C 72.55, H 8.12, gef.: C 72.55, H 8.05.

4,7-Dimethoxy-2,2-dipentyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (39)^[IX]

In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre 4,7-Dimethoxy-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (**22**) (752 mg, 3.91 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (30 mL) gelöst. Bei 23 °C wurde portionsweise NaH (60 % auf Mineralöl, 474 mg, 11.73 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben und der Reaktionsansatz für 15 min gerührt, bevor 1-Iodpentan (1.28 mL, 9.78 mmol, 2.5 Äquiv.) langsam zugetropft wurde. Nach 24 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung (100 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 95:5 → 8:2) wurde Produkt **39** (1.21 g, 3.63 mmol, 93 %) als blassgelbes Öl erhalten.

R_f = 0.33 (*i*Hex:EtOAc 8:2); 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.00 (d, $^3J(H,H)$ = 8.7 Hz, 1H, H-C(5)), 6.73 (d, $^3J(H,H)$ = 8.7 Hz, 1H, H-C(4)), 3.85 (s, 3H, H_3 -C(10)), 3.84 (s, 3H, H_3 -C(11)), 2.83 (s, 2H, H_2 -C(8)), 1.59–1.45 (m, 2H, 2 × H_2 -C(12)), 1.30–1.11 (m, 8H, 2 × H_2 -C(14), 2 × H_2 -C(15)), 1.10–0.97 (m, 4H, 2 × H_2 -C(13)), 0.83 (t, $^3J(H,H)$ = 6.9 Hz, 6H, 2 × H_3 -C(16)) ppm; ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2) δ = 209.3 (C(1)), 152.0 (C(3)), 150.9 (C(6)), 144.4 (C(7)), 126.9 (C(2)), 116.9 (C(5)), 110.0 (C(4)), 56.3 (C(11)), 56.3 (C(10)), 53.1 (C(9)), 38.3 (2 × C(12)), 34.4 (C(8)), 33.1 (2 × C(14)), 24.4 (2 × C(13)), 23.1 (2 × C(15)), 14.4 (2 × C(16)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3397 vw , 2954 w , 2930 m , 2857 w , 2361 vw , 1704 s , 1596 m , 1494 s , 1462 m , 1437 m , 1418 w , 1378 vw , 1259 vs , 1232 m , 1195 w , 1101 w , 1069 s , 1025 w , 984 m , 918 w , 806 m , 717 s , 668 w ; HRMS (EI⁺), $[M]^+$: m/z ber. für $[C_{21}H_{32}O_3]^+$: 332.2351, gef.: 332.2346.

(E)/(Z)-4,6-Dichloro-2-(2,2-diethyl-4,7-dimethoxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[b]thiophen-3(2H)-on (E/Z-40)^[IX]

In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Ethylindanon **38** (38.4 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem weiteren ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Benzothiophenonderivat **25** (47.5 mg, 0.22 mmol, 1.4 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und mit BCl₃ (1.0 M in CH₂Cl₂, 0.22 mL, 0.22 mmol, 1.4 Äquiv.) versetzt. Zügig wurde diese Reaktionsmischung zu ersterer Lösung gegeben. Nach 2.5 h Rühren bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (20 mL) beendet. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (5 × 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 98:2) wurde HTI **40** (10.8 mg, 0.024 mmol, 16 %) überwiegend in *E*-Konfiguration (90 %) in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

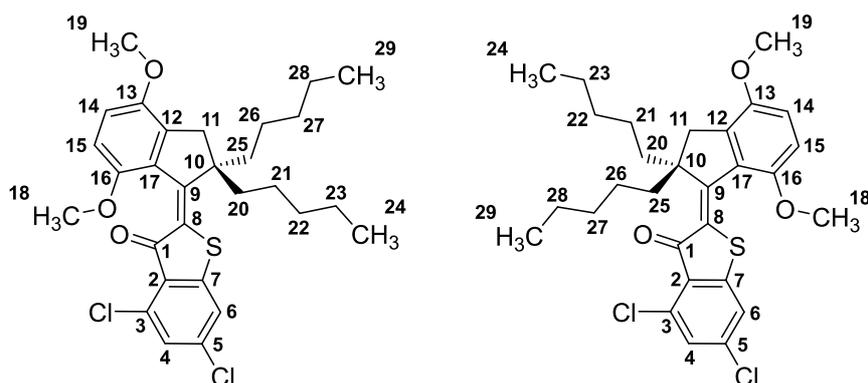
Mischung aus 9:1 *E*:*Z* 40: R_f = 0.29 (*i*Hex:EtOAc 9:1); HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₃H₂₂Cl₂O₃S]⁺: 448.0667, gef.: 448.0663.

***E*-40 (identifiziert aus 9:1 *E*:*Z*):** ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.37 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.23 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(4)), 6.89 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.72 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 3.82 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.80 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.07 (d, ²*J*(H,H) = 16.6 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.76 (d, ²*J*(H,H) = 16.5 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.18–2.10 (m, 1H, H₂-C(20/22)), 1.97–1.89 (m, 1H, H₂-C(20/22)), 1.76–1.67 (m, 1H, H₂-C(22/20)), 1.62–1.54 (m, 1H, H₂-C(22/20)), 0.93 (t, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, 3H, H₃-C(21/23)), 0.71 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 3H, H₃-C(23/21)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 183.7 (C(1)), 156.2 (C(9)), 152.6 (C(16)), 150.0 (C(13)), 147.8 (C(8)), 139.5 (C(5)), 137.7 (C(12)), 134.7 (C(3)), 131.0 (C(17)), 127.2 (C(4)), 126.6 (C(2)), 126.4 (C(7)), 122.3 (C(6)), 114.2 (C(14)), 109.8 (C(15)), 58.3 (C(10)), 56.4 (C(19)), 55.6 (C(18)), 39.5 (C(11)), 32.2 (C(22/20)), 30.2 (C(20/22)), 10.1 (C(21/23)), 9.7 (C(23/21)) ppm.

***Z*-40 (identifiziert aus 9:1 *E*:*Z*):** ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.29 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(6)), 7.16 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(4)), 6.95 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.78 (d,

$^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, H-C(15)), 3.90 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.82 (s, 3H, H₃-C(19)), 2.90 (s, 2H, H₂-C(11)), 2.27–2.20 (m, 2H, H₂-C(20), H₂-C(22)), 1.82–1.75 (m, 2H, H₂-C(20), H₂-C(22)), 0.88 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3H, H₃-C(21/23)), 0.67 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, H₃-C(23/21)) ppm.

(E)/(Z)-4,6-Dichloro-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dipentyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on (E/Z-41)^[IX]

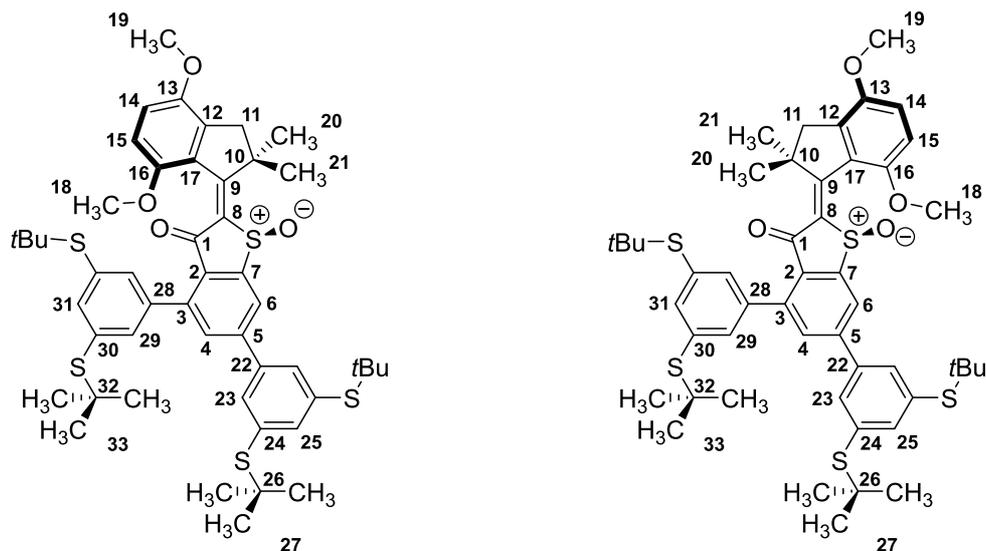


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Pentylindanon **39** (641 mg, 1.93 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. In einem weiteren ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Benzothiophenonderivat **25** (564 mg, 2.57 mmol, 1.4 Äquiv.) in trockenem CH₂Cl₂ (2.5 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und mit BCl₃ (1.0 M in CH₂Cl₂, 2.6 mL, 2.6 mmol, 1.4 Äquiv.) versetzt. Zügig wurde diese Reaktionsmischung zu ersterer Lösung gegeben. Nach 2.5 h Rühren bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (150 mL) beendet. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (4 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 99:1 → 95:5) wurde HTI **41** (82.5 mg, 0.155 mmol, 8 %) überwiegend in *E*-Konfiguration (> 95 %) in Form eines orangen Feststoffs erhalten.

E-41: R_f = 0.29 (*i*Hex:EtOAc 9:1); Smp.: 66 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.38 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, H-C(6)), 7.22 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, H-C(4)), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, H-C(14)), 6.72 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8 \text{ Hz}$, 1H, H-C(15)), 3.82 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.80 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.09 (d, $^2J(\text{H,H}) = 16.6 \text{ Hz}$, 1H, H₂-C(11)), 2.80 (d, $^2J(\text{H,H}) = 16.5 \text{ Hz}$, 1H, H₂-C(11)), 2.14–2.02 (m, 1H, H₂-C(20/25)), 1.92–1.78 (m, 1H, H₂-C(20/25)), 1.73–1.59 (m, 1H, H₂-C(25/20)), 1.58–1.46 (m, 1H, H₂-C(25/20)), 1.39–1.01 (m, 12H, H₂-C(21), H₂-C(22), H₂-C(23), H₂-C(26), H₂-C(27), H₂-C(28)), 0.92–0.71 (m, 6H, H₃-C(24), H₃-C(29)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 183.7 (C(1)), 156.9 (C(9)), 152.8 (C(16)), 150.0 (C(13)), 147.8 (C(8)), 139.5 (C(5)), 137.8 (C(12)), 134.7 (C(3)), 130.9 (C(17)), 127.2 (C(4)), 126.7 (C(2)), 126.2 (C(7)), 122.3 (C(6)), 114.3 (C(14)), 109.8 (C(15)), 57.5 (C(10)), 56.5 (C(19)), 55.7 (C(18)), 40.6 (C(11)), 33.3 (C(21/26)), 32.9 (C(26/21)), 25.3 (C(23/28)), 25.1 (C(28/23)),

23.1 (C(22/27)), 23.1 (C(27/22)), 14.4 (C(24/29)), 14.3 (C(29/24)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2928 m , 2856 w , 1674 m , 1571 vs , 1532 s , 1490 s , 1462 m , 1435 m , 1372 m , 1337 vw , 1263 vs , 1216 m , 1174 w , 1104 m , 1083 vs , 1042 m , 980 w , 926 vw , 846 m , 823 s , 795 s , 750 w , 719 m , 686 w , 665 w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₂₉H₃₄Cl₂O₃S]⁺: 532.1606, gef.: 532.1603.

(E)/(Z)-4,6-Bis(3,5-bis(*tert*-butylthio)phenyl)-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on-1-oxid (E/Z-42)^[169]



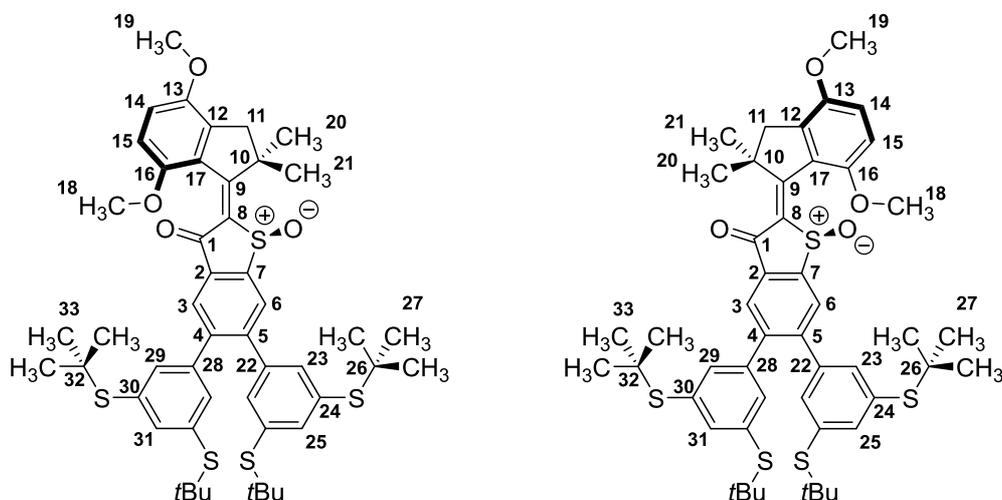
In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Motor **19** (40 mg, 0.09 mmol, 1.0 Äquiv.) in einer Mischung aus H₂O:*N,N*-Dimethylformamid (7:6, 2.6 mL) gelöst. Natriumcarbonat (39 mg, 0.36 mmol, 4.0 Äquiv.), Boronsäurepinakolester **44** (104 mg, 0.27 mmol, 3.0 Äquiv.) und Pd(OAc)₂ (0.5 mg, 0.002 mmol, 0.02 Äquiv.) wurden zugefügt und die Reaktionsmischung für 3 h bei 110 °C ohne zu rühren erhitzt. Zugabe von wässriger, gesättigter NH₄Cl-Lösung (50 mL) beendete die Reaktion. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1) wurde racemischer Motor **42** (36 mg, 0.04 mmol, 45 %) als oranges *E*-Isomer und gelbes *Z*-Isomer erhalten. Zur weiteren Aufreinigung sowie Trennung der *Z*-Isomere wurde chirale HPLC (CHIRALPAK IC, *n*Hept:EtOAc 9:1) verwendet.

E-42: R_f = 0.51 (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 159 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.29 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(6)), 7.93 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 2H, 2 × H-C(23)), 7.85 (t, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(25)), 7.82 (t, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(31)), 7.77 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 2H, 2 × H-C(29)), 7.76 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(4)), 6.95 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.67 (d, ³*J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(15)), 3.82 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.63 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.07 (d, ²*J*(H,H) = 15.5 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.91 (d, ²*J*(H,H) = 15.4 Hz, 1H, H₂-C(11)), 1.97 (s, 3H, H₃-C(20/21)), 1.40 (s, 3H, H₃-C(21/20)), 1.36

(s, 18H, 6 × H₃-C(27)), 1.33 (s, 18H, 6 × H₃-C(33)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 181.8 (C(1)), 169.4 (C(9)), 153.3 (C(16)), 152.4 (C(8)), 150.2 (C(13)), 146.8 (C(25)), 146.2 (C(31)), 146.1 (C(5)), 141.8 (C(3), C(7)), 139.8 (C(22)), 139.3 (2 × C(29)), 138.8 (C(28)), 137.8 (C(12)), 137.1 (2 × C(23)), 134.8 (2 × C(24)), 134.2 (C(4)), 132.9 (2 × C(30)), 131.2 (C(2)), 129.2 (C(17)), 125.2 (C(6)), 116.0 (C(14)), 110.1 (C(15)), 56.5 (C(19)), 56.4 (C(18)), 52.9 (C(10)), 47.0 (2 × C(26)), 46.8 (2 × C(32)), 46.8 (C(11)), 31.4 (6 × C(27), 6 × C(33)), 28.8 (C(20/ 21)), 26.3 (C(21/20)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2958_m, 2896_w, 2860_w, 1685_m, 1597_w, 1572_m, 1544_{vs}, 1493_m, 1456_m, 1392_w, 1362_s, 1311_{vw}, 1265_{vs}, 1118_w, 1077_s, 1058_{vs}, 1002_w, 964_{vw}, 948_{vw}, 874_m, 859_w, 801_w, 749_{vw}, 701_s, 675_w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₄₉H₆₀O₄S₅]⁺: 872.3095, gef.: 872.3111.

Z-42: R_f = 0.10 (iHex:EtOAc 7:3); Smp.: 163 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.21 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(6)), 7.90 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 2H, 2 × H-C(23)), 7.83 (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(31)), 7.82 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(25)), 7.70 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(4)), 7.68 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 2H, 2 × H-C(29)), 7.05 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(14)), 6.86 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(15)), 4.06 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.83 (s, 3H, H₃-C(19)), 2.99 (d, ²J(H,H) = 16.4 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.88 (d, ²J(H,H) = 16.4 Hz, 1H, H₂-C(11)), 1.50 (s, 3H, H₃-C(20/21)), 1.44 (s, 3H, H₃-C(21/20)), 1.35 (s, 18H, 6 × H₃-C(33)), 1.33 (s, 18H, 6 × H₃-C(27)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 184.4 (C(1)), 169.5 (C(9)), 153.7 (C(8)), 151.9 (C(16)), 150.7 (C(13)), 146.8 (C(25)), 146.5 (C(5)), 146.1 (C(31)), 144.3 (C(7)), 141.3 (C(3)), 140.0 (C(22)), 139.1 (C(12)), 139.0 (C(28)), 139.0 (2 × C(29)), 137.1 (2 × C(23)), 134.9 (2 × C(24)), 133.5 (2 × C(30)), 133.3 (C(4)), 131.9 (C(2)), 127.0 (C(17)), 124.7 (C(6)), 116.8 (C(14)), 110.0 (C(15)), 56.5 (C(19)), 55.6 (C(18)), 52.4 (C(10)), 47.6 (C(11)), 47.0 (2 × C(26)), 47.0 (2 × C(32)), 31.5 (6 × C(33)), 31.4 (6 × C(27)), 28.7 (C(21/20)), 26.1 (C(20/21)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2958_m, 2938_w, 2921_w, 2896_w, 2860_w, 1675_m, 1596_w, 1541_{vs}, 1493_s, 1470_w, 1455_m, 1391_w, 1362_s, 1338_{vw}, 1310_{vw}, 1294_w, 1265_{vs}, 1218_s, 1184_m, 1160_{vs}, 1116_{vw}, 1082_{vs}, 1066_{vs}, 1046_m, 993_{vw}, 955_{vw}, 939_{vw}, 913_{vw}, 887_w, 872_m, 798_w, 759_{vw}, 745_{vw}, 720_{vw}, 700_s, 675_{vw} cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₄₉H₆₀O₄S₅]⁺: 872.3095, gef.: 872.3100.

(E)/(Z)-4,6-Bis(3,5-bis(*tert*-butylthio)phenyl)-2-(4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-yliden)benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on-1-oxid (E/Z-43)



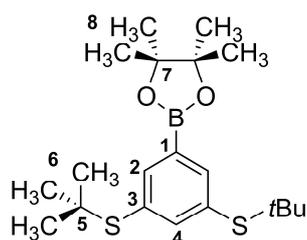
In einem ausgeheizten Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre Motor **21** (28.6 mg, 0.065 mmol, 1.0 Äquiv.), Kaliumcarbonat (40.1 mg, 0.29 mmol, 4.4 Äquiv.) und Pinakolester **44** (74.6 mg, 0.20 mmol, 3.0 Äquiv.) in einer Mischung aus Dioxan:H₂O (9:1, 2.0 mL) gelöst und unter Rühren 30 min mit N₂ entgast. Anschließend wurde Pd(PPh₃)₄ (7.5 mg, 0.007 mmol, 0.1 Äquiv.) zugefügt und die Reaktionsmischung auf 80 °C erhitzt. Nach 20 h Rühren bei 80 °C unter N₂-Atmosphäre wurde erneut Kaliumcarbonat (40.1 mg, 0.29 mmol, 4.4 Äquiv.) und Pd(PPh₃)₄ (7.5 mg, 0.007 mmol, 0.1 Äquiv.) zugefügt. Nach weiteren 10 h Rühren bei 80 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH₄Cl-Lösung (30 mL) beendet. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1) und darauffolgende HPLC (SiO₂, *n*Hept:EtOAc 95:5) wurde racemischer Motor **43** (11.8 mg, 0.014 mmol, 21 %) als *E*-Isomer (10 %) und *Z*-Isomer (90 %) erhalten. Separates Lyophilisieren der Isomere aus H₂O:MeCN (1:1) lieferte gelbe Feststoffe.

E-43: R_f = 0.62 (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 151 °C; ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.08 (s, 1H, H-C(6)), 7.99 (s, 1H, H-C(3)), 7.64 (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(25)), 7.64 (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, H-C(31)), 7.43 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 2H, 2 × H-C(23)), 7.40 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 2H, 2 × H-C(29)), 7.01 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(14)), 6.77 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(15)), 3.84 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.79 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.10 (d, ²J(H,H) = 15.4 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.92 (d, ²J(H,H) = 15.4 Hz, 1H, H₂-C(11)), 1.97 (s, 3H, H₃-C(20/21)), 1.40 (s, 3H, H₃-C(21/20)), 1.22 (s, 18H, 6 × H₃-C(27)), 1.21 (s, 18H, 6 × H₃-C(33)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 182.7 (C(1)), 170.4 (C(9)), 153.7 (C(16)), 150.4 (C(13)), 148.9 (C(7)), 146.6 (C(5)), 146.0 (C(25)), 145.8 (C(31)), 144.5 (C(4)), 140.7 (C(22)), 140.7 (C(8)), 140.7 (C(28)), 139.2 (2 × C(29)), 139.2 (2 × C(23)), 138.1 (C(12)), 135.4 (C(2)), 134.1 (2 × C(24)), 134.1 (2 × C(30)), 129.4 (C(6)), 129.3 (C(17)), 127.3 (C(3)), 116.4 (C(14)), 110.2 (C(15)), 56.6 (C(19)),

55.9 (C(18)), 53.1 (C(10)), 46.8 (C(11)), 46.8 (2 × C(26)), 46.8 (2 × C(32)), 31.4 (6 × C(27), 6 × C(33)), 28.7 (C(20/ 21)), 26.4 (C(21/20)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2959 m , 2897 w , 2860 vw , 1683 m , 1593 w , 1572 s , 1548 s , 1493 m , 1456 m , 1392 vw , 1363 vs , 1293 w , 1265 vs , 1197 vs , 1162 vs , 1119 w , 1088 w , 1074 s , 1052 vs , 1021 w , 1010 vw , 963 vw , 883 m , 853 w , 803 m , 782 vw , 756 vw , 740 vw , 712 w , 701 s , 668 vw cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₄₉H₆₀O₄S₅]⁺: 872.3095, gef.: 872.3134.

Z-42: R_f = 0.32 (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 274 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.02 (s, 1H, H-C(6)), 7.96 (s, 1H, H-C(3)), 7.63 (t, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 2H, H-C(25), H-C(31)), 7.42 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 2H, 2 × H-C(23)), 7.40 (d, ⁴*J*(H,H) = 1.6 Hz, 2H, 2 × H-C(29)), 7.07 (d, ³*J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(14)), 6.87 (d, ³*J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(15)), 4.06 (s, 3H, H₃-C(18)), 3.84 (s, 3H, H₃-C(19)), 3.02 (d, ²*J*(H,H) = 16.5 Hz, 1H, H₂-C(11)), 2.93 (d, ²*J*(H,H) = 16.5 Hz, 1H, H₂-C(11)), 1.56 (br, 6H, H₃-C(20), H₃-C(21)), 1.21 (s, 18H, 6 × H₃-C(27)), 1.21 (s, 18H, 6 × H₃-C(33)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 184.9 (C(1)), 171.2 (C(9)), 152.0 (C(16)), 150.6 (C(13)), 150.2 (C(7)), 146.9 (C(5)), 146.0 (C(25)), 145.8 (C(31)), 144.2 (C(8)), 143.8 (C(4)), 140.8 (C(22)), 140.7 (C(28)), 139.4 (C(12)), 139.3 (2 × C(29)), 139.2 (2 × C(23)), 135.7 (C(2)), 134.1 (2 × C(24)), 134.0 (2 × C(30)), 128.9 (C(6)), 127.0 (C(3)), 126.9 (C(17)), 117.0 (C(14)), 110.0 (C(15)), 56.5 (C(19)), 55.6 (C(18)), 52.5 (C(10)), 47.7 (C(11)), 46.8 (2 × C(32)), 46.8 (2 × C(26)), 31.4 (6 × C(27), 6 × C(33)), 28.7 (C(20/ 21)), 25.7 (C(21/20)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2959 m , 2896 vw , 2860 vw , 1672 m , 1592 w , 1570 w , 1539 s , 1493 m , 1456 m , 1399 vw , 1363 s , 1339 vw , 1294 w , 1264 vs , 1194 s , 1162 s , 1116 w , 1078 vs , 1062 s , 1052 s , 1022 w , 1003 w , 959 vw , 933 vw , 911 vw , 883 m , 860 w , 802 m , 775 vw , 757 vw , 720 w , 712 w , 699 m , 673 vw cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₄₉H₆₀O₄S₅]⁺: 872.3095, gef.: 872.3097.

3,5-Bis(*tert*-butylthio)phenylboronsäurepinakolester (**44**)^[169]



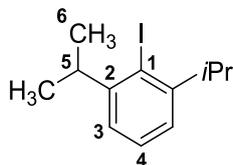
In einem ausgeheizten Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre 3,5-Bis(*tert*-butylthio)-1-chlorbenzol (1.00 g, 3.47 mmol, 1.0 Äquiv.), Natriumacetat (568 mg, 6.82 mmol, 2.0 Äquiv.), Bis(pinakolato)diboron (889 mg, 3.50 mmol, 1.0 Äquiv.), Bis(dibenzylideneaceton)palladium (20 mg, 0.04 mmol, 0.01 Äquiv.) und XPhos (33 mg, 0.07 mmol, 0.02 Äquiv.) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde ohne Lösemittel für 18 h bei 110 °C gerührt, bevor dest. Wasser (300 mL) zugegeben wurde. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Produkt **44** (1.30 g, 3.43 mmol, 99 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. Umkristallisation aus EtOAc lieferte farblose Kristalle.

$R_f = 0.01$ (*i*Hex); Smp.: 122 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.89$ (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 2H, $2 \times \text{H-C}(2)$), 7.81 (t, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 1H, $\text{H-C}(4)$), 1.34 (s, 12H, $4 \times \text{H}_3\text{-C}(8)$), 1.28 (s, 18H, $6 \times \text{H}_3\text{-C}(6)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = (\text{C}(1)$ ist aufgrund der starken Signalverbreiterung verursacht durch benachbartes Bor nicht sichtbar)^[321], 149.2 ($\text{C}(4)$), 144.2 ($2 \times \text{C}(2)$), 133.2 ($2 \times \text{C}(3)$), 84.7 ($2 \times \text{C}(7)$), 46.5 ($2 \times \text{C}(5)$), 31.4 ($6 \times \text{C}(6)$), 25.2 ($4 \times \text{C}(8)$) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3013_{vw}$, 2972 w , 2925 vw , 2899 vw , 2862 vw , 1877 vw , 1576 vw , 1546 vw , 1472 vw , 1460 vw , 1446 vw , 1428 vw , 1412 w , 1387 s , 1369 m , 1361 s , 1339 vs , 1311 s , 1283 vw , 1271 w , 1212 w , 1160 s , 1141 s , 1124 s , 1112 m , 1028 vw , 998 vw , 962 w , 948 vw , 932 vw , 896 w , 870 m , 842 m , 829 vw , 799 w , 722 w , 713 vs , 676 vw , 663 vw cm^{-1} ; HRMS (EI^+), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BO}_2\text{S}_2]^+$: 380.2015, gef.: 380.2012; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BO}_2\text{S}_2$: C 63.15, H 8.74, S 16.86, gef.: C 63.35, H 8.65, S 17.02.

7.3.2 Andere erfolgreiche Synthesen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Charakterisierungen der Verbindungen **45–56** vervollständigt und die Ergebnisse des zugehörigen Projektes erfolgreich publiziert.^[68] Die ersten Synthesen und grundlegenden Untersuchungen dazu erfolgten bereits im Zuge meines Forschungspraktikums in der Arbeitsgruppe *Dube* im Jahre 2015 und wurden von *Dr. Manuel Güntner*^[XIII] fortgeführt. Nachfolgend sind die Synthesevorschriften und analytischen Daten zusammengefasst. Auf eine wiederholte Diskussion der Ergebnisse im Hauptteil der Arbeit wurde verzichtet, nachdem diese neben der Publikation auch im zugehörigen Forschungsbericht sowie in *Güntners* Dissertation zu finden sind.^[68,153,322,323] Weiterhin werden Produkte (**57–84**) gelistet, die im Zuge kleinerer Nebenprojekte erfolgreich hergestellt werden konnten. Aus zeitlichen Gründen war eine umfassende Untersuchung dieser Verbindungen im Rahmen der Dissertation nicht möglich. Im Hauptteil der Abhandlung wurde daher auf eine Beschreibung der Ziele und Hintergründe dieser Nebenprojekte verzichtet. Hinsichtlich weiterführender Untersuchungen oder künftiger Anschlussprojekte sollen die Synthesevorschriften und analytischen Daten der Moleküle jedoch festgehalten werden.

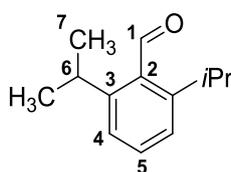
2-Iod-1,3-diisopropylbenzen (**45**)^[324]



p-Toluolsulfonsäure Monohydrat (19.28 g, 101.38 mmol, 4.8 Äquiv.) wurde in einer Mischung aus *t*BuOH:H₂O (43:2, 135 mL) gelöst. Anschließend wurde 2,6-Diisopropylanilin (4.0 mL, 21.21 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus NaNO₂ (4.68 g, 67.87 mmol, 3.2 Äquiv.) und KI (14.08 g, 84.83 mmol, 4.0 Äquiv.) in dest. H₂O (30 mL) wurde vorbereitet und über einen Zeitraum von 30 min langsam zur Reaktionsmischung getropft, sodass eine Temperatur von 10–15 °C nicht überstiegen wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion für 20 min bei 0 °C und weitere 2 h bei 23 °C gerührt, bevor mit wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (250 mL) ein pH-Wert von 9 eingestellt wurde. Na₂S₂O₃-Lösung (200 mL) wurde zugefügt, die Mischung 10 min kräftig gerührt und im Anschluss auf dest. H₂O (500 mL) gegeben. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit dest. H₂O (2 × 300 mL) sowie gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (300 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt und der dunkelrote Rückstand fraktioniert destilliert (1.7 × 10⁻¹ mbar, Sdp.: 75 °C). Produkt **45** (4.20 g, 14.57 mmol, 69 %) wurde in Form eines schwach gelben Öls erhalten.

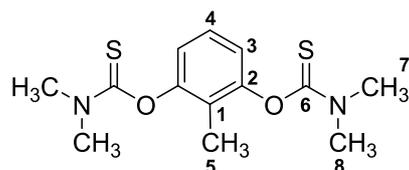
Sdp.: 75 °C (1.7×10^{-1} mbar), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.25$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.09 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2H, $2 \times$ H-C(3)), 3.41 (hept, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2H, $2 \times$ H-C(5)), 1.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 12H, $4 \times$ H₃-C(6)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 151.8$ ($2 \times$ C(2)), 128.9 (C(4)), 124.4 ($2 \times$ C(3)), 109.5 (C(1)), 40.0 ($2 \times$ C(5)), 23.7 ($4 \times$ C(6)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2958\text{vs}$, 2927s, 2869m, 1581vw, 1498vw, 1459s, 1382m, 1362m, 1302vw, 1250vw, 1179vw, 1104vw, 1050vw, 1011vw, 945vw, 920vw, 822vw, 801m, 748vs cm^{-1} ; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{I}]^+$: 288.0375, gef.: 288.0361.

2,6-Diisopropylbenzaldehyd (**46**)^[68]



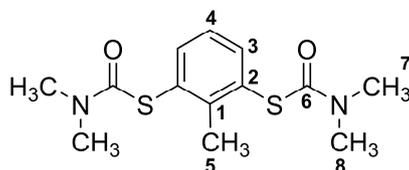
In einem ausgeheizten Kolben wurden unter N_2 -Atmosphäre 2-Iod-1,3-diisopropylbenzen (**45**) (4.17 g, 14.46 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (60 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. $n\text{BuLi}$ (2.0 M in Hexane, 10.84 mL, 21.70 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 1 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde N,N -Dimethylformamid (2.24 mL, 28.93 mmol, 2.0 Äquiv.) zugefügt, die Lösung auf 23 °C erwärmt und für 17 h gerührt. Zugabe von wässriger, gesättigter NH_4Cl -Lösung (250 ml) beendete die Reaktion. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3×150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , $i\text{Hex}:\text{EtOAc}$ 99:1) wurde Produkt **46** (1.26 g, 6.65 mmol, 46 %) in Form eines schwach gelben Öls erhalten.

$R_f = 0.46$ ($i\text{Hex}:\text{EtOAc}$ 99:1); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 10.69$ (s, 1H, H-C(1)), 7.44 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.27 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2H, $2 \times$ H-C(4)), 3.49 (hept, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2H, $2 \times$ H-C(6)), 1.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 12H, $4 \times$ H₃-C(7)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 196.4$ (C(1)), 150.1 ($2 \times$ C(3)), 133.8 (C(2)), 132.7 (C(5)), 124.0 ($2 \times$ C(4)), 29.4 ($2 \times$ C(6)), 24.4 ($4 \times$ C(7)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2962\text{vs}$, 2929m, 12870w, 1696vs, 1593m, 1460vs, 1385m, 1363m, 1254m, 1230m, 1182m, 1149w, 1127w, 1083vw, 1057w, 1039vw, 937w, 869w, 843m, 802s, 765s, 747vs, 694s cm^{-1} ; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}]^+$: 190.2860, gef.: 190.1352.

***O,O'*-(2-Methyl-1,3-phenylen)bis(dimethylcarbamothioat) (47)**^[68]

2-Methylresorcinol (1.40 g, 11.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid (4.17 g, 33.76 mmol, 3.0 Äquiv.) wurden bei 23 °C in 1,4-Dioxan (20 mL) gelöst und 5 min gerührt. Im Anschluss wurden Triethylamin (6.24 mL, 45.00 mmol, 4.0 Äquiv.) und 4-Dimethylaminopyridin (2.75 g, 22.50 mmol, 2.0 Äquiv.) zugefügt. Die Reaktion wurde 19 h bei 23 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH₄Cl-Lösung (150 ml) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1) und Umkristallisation aus *n*-Heptan wurde Produkt **47** (3.21 g, 10.76 mmol, 96 %) als farblose Nadeln erhalten.

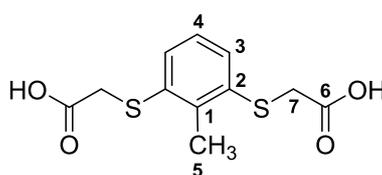
$R_f = 0.40$ (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 129 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.22$ (t, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 1H, H-C(4)), 6.91 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2H, 2 × H-C(3)), 3.45 (s, 6H, 2 × H₃-C(7/8)), 3.34 (s, 6H, 2 × H₃-C(8/7)), 2.00 (s, 3H, H₃-C(5)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) $\delta = 187.2$ (2 × C(6)), 153.3 (2 × C(2)), 126.2 (C(4)), 125.5 (C(1)), 121.2 (2 × C(3)), 43.5 (2 × C(7/8)), 38.9 (2 × C(8/7)), 10.6 (C(5)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2936_{vw}$, 1617_{vw}, 1581_{vw}, 1528_m, 1465_m, 1392_m, 1281_m, 1245_m, 1230_m, 1190_w, 1165_m, 1133_{vs}, 1071_m, 1050_m, 891_w, 796_m, 750_w, 711_m, 676_{vw} cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₃H₁₈N₂O₂S₂]⁺: 298.0810, gef.: 298.0810; Elementaranalyse (%) ber. für C₁₃H₁₈N₂O₂S₂: C 52.32, H 6.08, N 9.39, S 21.49, gef.: C 52.58, H 6.01, N 9.46, S 21.31.

***S,S'*-(2-Methyl-1,3-phenylen)bis(dimethylcarbamothioat) (48)**^[68]

O,O'-Carbamothioat **47** (2.71 g, 9.09 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Tetradecan (13 mL) suspendiert und die Reaktionsmischung unter Rühren auf 250–300 °C erhitzt. Der Fortschritt der Umlagerung wurde mittels DC (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 1:1) in regelmäßigen Intervallen kontrolliert und die Reaktion nach 9 h beendet. Säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 8:2) und Umkristallisation aus *n*-Heptan lieferte *S,S'*-Carbamothioat **48** (2.49 g, 8.35 mmol, 92 %) in Form von farblosen Nadeln.

$R_f = 0.28$ (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp.: 109 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.54$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2H, 2 \times H-C(3)), 7.20 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1H, H-C(4)), 3.15–2.92 (m, 12H, 2 \times $\text{H}_3\text{-C}(7)$, 2 \times $\text{H}_3\text{-C}(8)$), 2.50 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(5)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 166.1$ (2 \times C(6)), 148.7 (C(1)), 139.4 (2 \times C(3)), 130.7 (2 \times C(2)), 126.6 (C(4)), 37.4 (2 \times C(7), 2 \times C(8)), 20.0 (C(5)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2924_{vw}$, 1652.5 vs , 1424 w , 1405 w , 1361 s , 1252 m , 1086 s , 994 w , 903 m , 798 m , 770 w , 709 m , 684 s , 655 m cm^{-1} ; HRMS (EI^+), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2]^+$: 298.0810, gef.: 298.0809; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C 52.32, H 6.08, N 9.39, S 21.49, gef.: C 52.43, H 5.96, N 9.30, S 21.48.

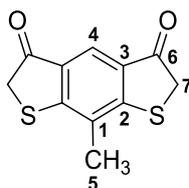
2,2'-((2-Methyl-1,3-phenylen)bis(sulfandiyl))diessigsäure (**50**)^[68]



In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre *S,S'*-Carbamothioat **48** (2.46 g, 8.23 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem Methanol (20 mL) gelöst und mit NaOMe (25 % in Methanol, 3.82 mL, 16.7 mmol, 2.0 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 65 °C gerührt, bevor mit konz. HCl ein pH-Wert von 2 eingestellt wurde. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 \times 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. 2-Methyl-1,3-dithiophenol **49** wurde in Form eines schwach gelben Öls mit starkem Geruch erhalten.

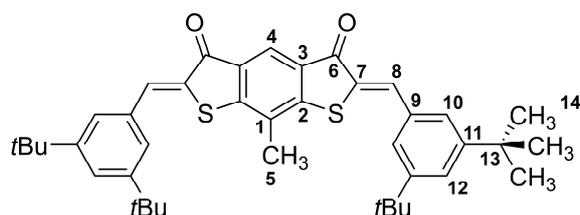
Ohne weitere Aufreinigung wurde Zwischenprodukt **49** in dest. H_2O (50 mL) gelöst und mit NaOH (1.65 g, 41.2 mmol, 5.0 Äquiv.) versetzt. Anschließend wurde Bromessigsäure (2.55 g, 18.4 mmol, 2.2 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 150 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe von konz. HCl wurde ein pH-Wert von 2 eingestellt und die Reaktion beendet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit heißem *n*-Heptan (3 \times 15 mL) gewaschen, sodass Produkt **50** (1.29 g, 4.72 mmol, 57 %) als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Smp.: 203 °C; $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CD_3OD) $\delta = 7.30$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 2H, 2 \times H-C(3)), 7.16 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1H, H-C(4)), 3.68 (s, 4H, 2 \times $\text{H}_2\text{-C}(7)$), 2.54 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(5)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD) $\delta = 173.2$ (2 \times C(6)), 138.3 (C(1)), 137.3 (2 \times C(2)), 128.5 (2 \times C(3)), 127.8 (C(4)), 36.8 (2 \times C(7)), 17.6 (C(5)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2914_{w}$, 2684 vw , 2575 vw , 1699 vs , 1563 w , 1424 m , 1390 w , 1367 w , 1305 m , 1192 vs , 1099 vw , 999 w , 909 m , 888 s , 817 w , 789 w , 763 vs , 700 w , 663 s cm^{-1} ; HRMS (EI^+), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2]^+$: 272.0177, gef.: 272.0172; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$: C 48.51, H 4.44, S 23.54, gef.: C 48.31, H 4.44, S 23.24.

8-Methylbenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-3,5(2*H*,6*H*)-dion (51)^[68]

In einem ausgeheizten Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre Diessigsäure **50** (20.0 mg; 0.074 mmol, 1.0 Äquiv.), Thionylchlorid (50 µL, 0.689 mmol, 9.3 Äquiv.) und *N,N*-Dimethylformamid (3 Tropfen, kat.) auf 75 °C erhitzt. Nach 2 h Rühren bei 75 °C wurden die flüchtigen Stoffe *in vacuo* entfernt und der Rückstand unter N₂-Atmosphäre in 1,2-Dichlorethan (1 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und AlCl₃ (100 mg, 0.414 mmol, 5.6 Äquiv.) langsam zugegeben. Nach 15 min Rühren bei 0 °C wurde die Reaktionsmischung auf 23 °C erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zugabe von Eiswasser (5 mL) beendete die Reaktion. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Rohprodukt **51**, stellt den symmetrischen Bisthioindigo-Grundbaustein dar und wurde ohne Aufreinigung sofort für weitere Synthesen verwendet. Eine Aufreinigung und damit Analytik des reinen Produkts konnte aufgrund des instabilen Charakters von **51** nicht erfolgen.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.94 (s, 1H, H-C(4)), 3.90 (s, 4H, 2 × H₂-C(7)), 2.31 (s, 3H, H₃-C(5)) ppm.

(*Z,Z*)-2,6-Bis(3,5-di-*tert*-butylbenzyliden)-8-methylbenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-3,5(2*H*,6*H*)-dion (52)^[68]

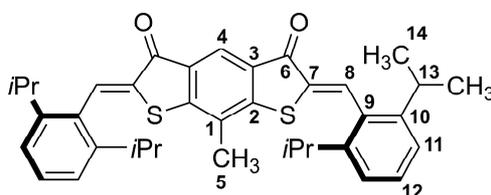
Ausgehend von Diessigsäure **50** (20.0 mg; 0.074 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde der symmetrische Bisthioindigo-Grundbaustein **51** synthetisiert (siehe Synthesevorschrift für **51**).

Ohne weitere Aufreinigung wurde das gesamte Rohprodukt **51** in Benzol (1 mL) gelöst und mit 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyde (161 mg, 0.74 mmol, 1.0 Äquiv.) und Piperidin (2 Tropfen, kat.) versetzt. Die Reaktion wurde 12 h bei 85 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH₄Cl-Lösung (50 ml) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (2 × 300 mL) gewaschen und

über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 95:5). Nach Umkristallisation aus *n*-Heptan wurde Bis-HTI **52** (16.0 mg, 0.025 mmol, 34 %) ausschließlich in *Z,Z*-Konfiguration als dunkelgelbe Nadeln erhalten.

Z,Z-52: $R_f = 0.63$ (*i*Hex:EtOAc 8:2); Smp.: 306 °C (Zersetzung); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.27$ (s, 1H, H-C(4)), 8.02 (s, 2H, 2 \times H-C(8)), 7.63 (d, $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, 4H, 4 \times H-C(10)), 7.57 (t, $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, 2H, 2 \times H-C(12)), 2.51 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(5)$), 1.40 (s, 36H, 12 \times $\text{H}_3\text{-C}(14)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 187.8$ (2 \times C(6)), 152.9 (2 \times C(2)), 152.5 (4 \times C(11)), 136.1 (2 \times C(8)), 133.9 (2 \times C(9)), 129.6 (2 \times C(3)), 127.8 (C(1)), 126.0 (4 \times C(10)), 125.9 (2 \times C(12)), 122.9 (C(4)), 35.5 (4 \times C(13)), 31.7 (12 \times C(14)), 16.3 (C(5)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2951m, 2902w, 2866w, 1685m, 1585vs, 1477w, 1450w, 1422w, 1362m, 1318vw, 1269w, 1247m, 1174vs, 1099s, 1012m, 921w, 898w, 860w, 821w, 785w, 762m, 698m, 681m$ cm^{-1} ; HRMS (EI⁺), $[\text{M}]^{+}$: m/z ber. für $[\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{S}_2]^{+}$: 636.3096, gef.: 636.3086; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{S}_2$: C 77.31, H 7.60, S 10.07, gef.: C 77.56, H 7.67, S 10.16.

(Z,Z)-2,6-Bis(2,6-diisopropylbenzyliden)-8-methylbenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-3,5(2*H*,6*H*)-dion (53)^[68]

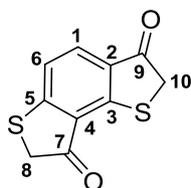


Ausgehend von Diessigsäure **50** (277 mg; 1.02 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde der symmetrische Bisthioindigo-Grundbaustein **51** synthetisiert (siehe Synthesevorschrift für **51**).

Ohne weitere Aufreinigung wurde das gesamte Rohprodukt **51** in Benzol (15 mL) gelöst und mit 2,6-Diisopropylbenzaldehyd (**46**) (581 mg, 3.05 mmol, 3.0 Äquiv.) und Piperidin (4 Tropfen, kat.) versetzt. Die Reaktion wurde 12 h bei 85 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH_4Cl -Lösung (300 ml) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 \times 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung (2 \times 300 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 99:1). Nach Umkristallisation aus *n*-Heptan wurde Bis-HTI **53** (280 mg, 0.48 mmol, 47 %) ausschließlich in *Z,Z*-Konfiguration als gelbe Kristalle erhalten.

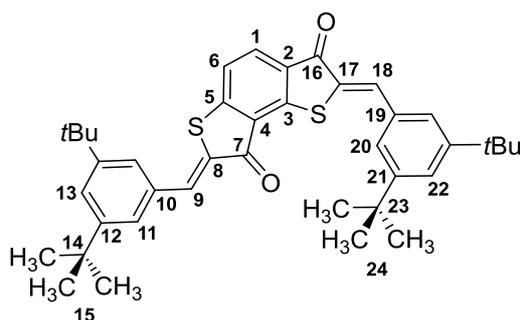
Z,Z-53: $R_f = 0.73$ (*i*Hex:EtOAc 8:2); Smp.: 293 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.27$ (s, 1H, H-C(4)), 8.15 (s, 2H, 2 \times H-C(8)), 7.38 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2H, 2 \times H-C(12)), 7.23 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 4H, 4 \times H-C(11)), 3.99 (hept, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 4H, 4 \times H-C(13)), 2.17 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(5)$), 1.18 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 24H, 8 \times $\text{H}_3\text{-C}(14)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 186.4$ (2 \times C(6)), 153.5 (2 \times C(2)), 147.2 (4 \times C(10)), 138.4 (2 \times C(7)), 135.8 (2 \times C(8)), 132.5 (2 \times C(9)), 130.0 (2 \times C(3)), 129.9 (2 \times C(12)), 127.9 (C(1)), 123.6 (4 \times C(11)), 123.1 (C(4)), 31.6 (4 \times C(13)), 24.3 (8 \times C(14)), 16.2 (C(5)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2960_w, 2866_{vw}, 1694_s, 1612_{vs}, 1577_{vs}, 1458_m, 1375_w, 1330_w, 1288_{vw}, 1249_w, 1196_s, 1172_s, 1103_s, 1076_w, 1055_w, 1043_w, 1008_w, 934_w, 923_w, 889_{vw}, 848_w, 800_{vs}, 760_s, 754_s, 680_m \text{ cm}^{-1}$; HRMS (EI⁺), $[\text{M}]^{+}$: m/z ber. für $[\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S}_2]^{+}$: 580.2470, gef.: 580.2465^[XIII]; Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{S}_2$: C 76.51, H 6.94, S 11.04, gef.: C 76.30, H 6.97, S 10.86.

Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (54)^[153,325]



In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre 2,2'-(1,3-Phenylenbis(sulfandiyl))diessigsäure (238 mg; 0.92 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem CH_2Cl_2 (10 mL) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Oxalylchlorid (190 μL , 2.21 mmol, 2.4 Äquiv.) und *N,N*-Dimethylformamid (4 Tropfen, kat.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung auf 23 °C erwärmt. Nach 4 h Rühren bei 23 °C wurden die flüchtigen Stoffe *in vacuo* entfernt und der Rückstand unter N_2 -Atmosphäre in 1,2-Dichlorethan (10 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und AlCl_3 (614 mg, 4.61 mmol, 5.0 Äquiv.) langsam zugegeben. Die Reaktion wurde auf 23 °C erwärmt und 3.5 h gerührt, bevor sie durch Zugabe von HCl-Lösung (1 M, 300 mL) beendet wurde. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (6 \times 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das erhaltene Rohprodukt **54**, stellt den unsymmetrischen Bisthioindigo-Grundbaustein dar und wurde ohne Aufreinigung sofort für weitere Synthesen verwendet. Eine Aufreinigung und damit Analytik des reinen Produkts konnte aufgrund des instabilen Charakters von **54** nicht erfolgen.

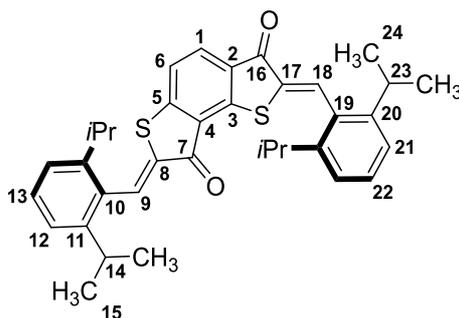
$R_f = 0.44$ (*i*Hex:EtOAc 7:3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.82$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1H, H-C(1)), 7.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 1H, H-C(6)), 3.93 (s, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(10)$), 3.79 (s, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(8)$) ppm.

(Z,Z)-2,7-Bis(3,5-di-tert-butylbenzyliden)benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen-3,8(2H,7H)-dion (55)^[68]


Ausgehend von 2,2'-(1,3-Phenylenbis(sulfandiyl))diessigsäure (478 mg; 1.85 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde der unsymmetrische Bisthioindigo-Grundbaustein **54** synthetisiert (siehe Synthesevorschrift für **54**).

Ohne weitere Aufreinigung wurde das gesamte Rohprodukt **54** in Benzol (20 mL) gelöst und mit 3,5-Di-tert-butylbenzaldehyde (1.62 g, 7.40 mmol, 4.0 Äquiv.) und Piperidin (2 Tropfen, kat.) versetzt. Die Reaktion wurde 18 h bei 23 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH₄Cl-Lösung (300 ml) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (2 × 200 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 95:5). Nach Umkristallisation aus *n*-Heptan wurde Bis-HTI **55** (340 mg, 0.55 mmol, 30 %) ausschließlich in *Z,Z*-Konfiguration als dunkelgelbe Nadeln erhalten.^[XIV]

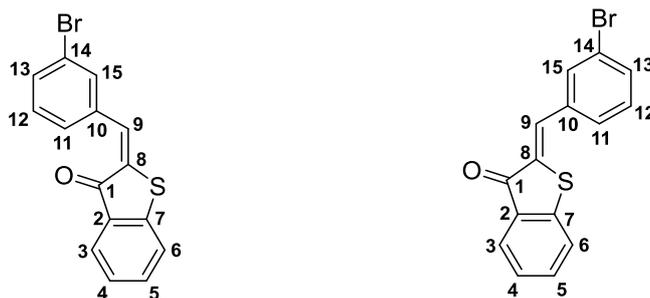
Z,Z-55: $R_f = 0.56$ (*i*Hex:EtOAc 8:2); Smp.: 292 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8.06$ (s, 1H, H-C(9)), 8.05 (d, ³ J (H,H) = 8.0 Hz, 1H, H-C(1)), 8.04 (s, 1H, H-C(18)), 7.67 (d, ⁴ J (H,H) = 1.7 Hz, 2H, 2 × H-C(20)), 7.61 (d, ⁴ J (H,H) = 1.7 Hz, 2H, 2 × H-C(11)), 7.58 (t, ⁴ J (H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(13)), 7.58 (t, ⁴ J (H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(22)), 7.47 (d, ³ J (H,H) = 8.0 Hz, 1H, H-C(6)), 1.42 (s, 18H, 6 × H₃-C(24)), 1.40 (s, 18H, 6 × H₃-C(15)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 187.5$ (C(7)), 186.8 (C(16)), 155.1 (C(3)), 152.6 (2 × C(12)), 152.5 (2 × C(21)), 148.2 (C(5)), 137.1 (C(18)), 136.7 (C(9)), 134.0 (C(17/19)), 133.7 (C(8/10)), 132.3 (C(1)), 130.3 (C(19/17)), 129.9 (C(2/4)), 129.6 (C(10/8)), 126.2 (C(13)), 126.1 (2 × C(20)), 126.1 (2 × C(11)), 125.9 (C(22)), 125.9 (C(4/2)), 121.1 (C(6)), 35.5 (2 × C(23)), 35.5 (2 × C(14)), 31.7 (6 × C(24)), 31.6 (6 × C(15)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3058_{vw}$, 2952 m , 2904 w , 2868 w , 1923 vw , 1782 vw , 1668 vs , 1587 vs , 1560 vs , 1477 w , 1424 m , 1392 w , 1361 m , 1328 s , 1301 vw , 1269 w , 1247 w , 1202 w , 1192 w , 1146 s , 1120 m , 1086 vs , 1057 s , 990 vw , 944 vw , 912 w , 893 w , 865 w , 831 vw , 818 w , 796 w , 781 w , 746 vw , 698 m , 671 m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₄₁H₄₈O₂S₂]⁺: 622.2939, gef.: 622.2926.

2,7-Bis(2,6-diisopropylbenzyliden)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-3,8(2*H*,7*H*)-dion (56)^[68]


Ausgehend von 2,2'-(1,3-Phenylenbis(sulfandiyl))diessigsäure wurde der unsymmetrische Bisthioindigo-Grundbaustein **54** synthetisiert (siehe Synthesevorschrift für **54**).

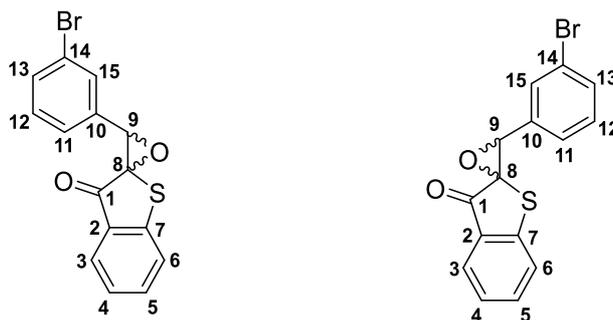
Ohne weitere Aufreinigung wurde das gesamte Rohprodukt **54** (71 mg, 0.32 mmol, 1.0 Äquiv.) in Benzol (10 mL) gelöst und mit 2,6-Diisopropylbenzaldehyd (**46**) (122 mg, 0.64 mmol, 2.0 Äquiv.) und Piperidin (3 Tropfen, kat.) versetzt. Die Reaktion wurde 20 h bei 23 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH₄Cl-Lösung (200 ml) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (2 × 200 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 99:1), sodass Bis-HTI **56** (78 mg, 0.14 mmol, 43 %) in *Z,Z*-Konfiguration als gelber Feststoff erhalten wurde. Umkristallisation aus *n*-Heptan lieferte *Z,E*-**56** in Form von gelben Nadeln.^[XIII]

***Z,Z*-56**: $R_f = 0.53$ (*i*Hex:EtOAc 8:2); Smp.: 255–258 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8.19$ (s, 1H, H-C(18)), 8.14 (s, 1H, H-C(9)), 8.00 (d, ³ J (H,H) = 8.1 Hz, 1H, H-C(1)), 7.41 (t, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 1H, H-C(22)), 7.37 (t, ³ J (H,H) = 7.9 Hz, 1H, H-C(13)), 7.29 (d, ³ J (H,H) = 8.1 Hz, 1H, H-C(6)), 7.26 (d, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 2H, 2 × H-C(21)), 7.22 (d, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, 2H, 2 × H-C(12)), 3.00 (hept, ³ J (H,H) = 6.8 Hz, 2H, 2 × H-C(23)), 2.96 (hept, ³ J (H,H) = 6.8 Hz, 2H, 2 × H-C(14)), 1.20 (d, ³ J (H,H) = 6.8 Hz, 12H, 4 × H-C(24)), 1.16 (d, ³ J (H,H) = 6.8 Hz, 12H, 4 × H-C(15)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 185.9$ (C(7)), 185.2 (C(16)), 155.8 (C(3/5)), 148.6 (C(5/3)), 147.1 (2 × C(11)), 147.1 (2 × C(20)), 138.2 (C(17)), 137.9 (C(8)), 137.0 (C(18)), 136.7 (C(9)), 132.6 (C(1)), 132.4 (C(19)), 132.2 (C(10)), 130.3 (C(2/4)), 130.0 (C(13)), 129.9 (C(22)), 126.3 (C(4/2)), 123.6 (2 × C(21)), 123.6 (2 × C(12)), 121.2 (C(6)), 31.6 (2 × C(23)), 31.6 (2 × C(14)), 24.3 (4 × C(24)), 24.3 (4 × C(15)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 2960m, 2926w, 2867vw, 1676s, 1605m, 1572vs, 1558s, 1462m, 1426w, 1412w, 1383w, 1362vw, 1322s, 1262w, 1197w, 1180vw, 1144m, 1122m, 1109w, 1088s, 1056m, 967w, 871vw, 823m, 780vs, 779m, 753m, 740w, 673m$ cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₃₆H₃₈O₂S₂]⁺: 566.2313, gef.: 566.2314^[XIII].

(E)/(Z)-2-(3-Bromobenzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (E/Z-57)


Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**3**) (1.05 g, 7.00 mmol; 1.1 Äquiv.) und 3-Brombenzaldehyd (0.74 mL, 6.36 mmol, 1.0 Äquiv.) wurden in Benzol (20 mL) gelöst und mit Piperidin (2 Tropfen, kat.) versetzt. Die Reaktion wurde 23 h bei 23 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von wässriger, gesättigter NH₄Cl-Lösung (200 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 97:3) und Lyophilisieren aus MeCN:H₂O (1:1) wurde HTI **57** (1.30 g, 4.10 mmol, 59 %) ausschließlich als *Z*-Isomer (> 95 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten. Aus Produkteluat der säulenchromatographischen Reinigung (*i*Hex:EtOAc 97:3) konnten Kristalle von *Z*-**57** isoliert werden.

Z-57: $R_f = 0.43$ (*i*Hex:EtOAc 9:1); Smp.: 174 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7.91$ (ddd, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.86 (tt, ⁴*J*(H,H) = 1.8, 0.5 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.5 Hz, 1H, H-C(15)), 7.83 (s, 1H, H-C(9)), 7.67 (dddd, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.7, 1.0, 0.5 Hz, 1H, H-C(11)), 7.63 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.9, 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H-C(5)), 7.57 (ddd, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.9, 1.0 Hz, 1H, H-C(13)), 7.55 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.39 (t, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, 1H, H-C(12)), 7.34 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.7, 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(4)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 188.7$ (C(1)), 146.3 (C(7)), 137.1 (C(10)), 136.2 (C(5)), 133.9 (C(15)), 133.3 (C(13)), 132.4 (C(8)), 131.6 (C(9)), 131.1 (C(12)), 130.7 (C(2)), 129.9 (C(11)), 127.5 (C(3)), 126.5 (C(4)), 124.6 (C(6)), 123.6 (C(14)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3056_{vw}$, 2180_{vw}, 1930_{vw}, 1683_{vs}, 1592_m, 1571_m, 1555_w, 1476_w, 1449_w, 1410_w, 1311_{vw}, 1279_m, 1223_{vw}, 1204_w, 1156_{vw}, 1069_s, 1057_m, 1019_w, 954_{vw}, 923_m, 891_{vw}, 866_{vw}, 833_{vw}, 790_{vw}, 765_m, 739_{vs}, 724_w, 693_w, 683_{vw}, 666_{vs} cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₅H₉BrOS]⁺: 315.9557, gef.: 315.9533; Elementaranalyse (%) ber. für C₁₅H₉BrOS: C 56.80, H 2.86, S 10.11, gef.: C 56.87, H 2.93, S 10.50.

3'-(3-Bromophenyl)-3*H*-spiro[benzo[*b*]thiophen-2,2'-oxiran]-3-on (58)


HTI **57** (67.5 mg, 0.213 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in konz. Essigsäure (25 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (131 mg, 0.851 mmol, 4.0 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 6 h Rühren bei 23 °C wurde H₂O₂ (30 %ige wässrige Lösung, 1.08 mL, 10.64 mmol, 50.0 Äquiv.) zugesetzt und weitere 3 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (250 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1 → 1:9) wurde das Racemat des Epoxids **58** (8.4 mg, 0.025 mmol, 12 %) als Mischung aus *cis*- (70 %) und *trans*-Isomer (30 %) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

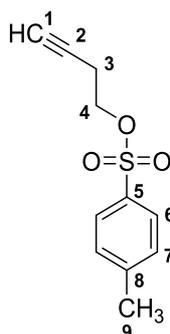
58 cis:trans 7:3: R_f = 0.36 (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp.: 132 °C; IR: $\tilde{\nu}$ = 2360*m*, 2340*w*, 1868*vw*, 1844*vw*, 1792*vw*, 1772*vw*, 1732*s*, 1717*vs*, 1700*s*, 1684*m*, 1653*m*, 1636*vw*, 1576*m*, 1558*s*, 1540*s*, 1521*m*, 1507*m*, 1489*vw*, 1473*w*, 1457*m*, 1449*m*, 1437*m*, 1419*w*, 1374*m*, 1286*m*, 1223*w*, 1196*w*, 1136*vw*, 1071*w*, 1012*w*, 894*s*, 780*s*, 768*vs*, 745*vs*, 714*s*, 687*vs*, 669*vs*, 657*vs* cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₅H₉BrO₂S]⁺: 331.9507, gef.: 331.9508.

cis-58 (identifiziert aus 7:3 cis:trans): ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.08 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.6 Hz, 1H, H-C(3)), 8.06 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.6 Hz, 1H, H-C(6)), 8.00 (td, ³*J*(H,H) = 7.3 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.84 (td, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.70 (t, ⁴*J*(H,H) = 1.9 Hz, 1H, H-C(15)), 7.55 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, ⁴*J*(H,H) = 2.0, 1.0 Hz, 1H, H-C(13)), 7.50 (dt, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H-C(11)), 7.33 (t, ³*J*(H,H) = 7.9 Hz, 1H, H-C(12)), 4.84 (s, 1H, H-C(9)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 190.1(C(1)), 152.8 (C(7)), 138.1 (C(5)), 134.2 (C(10)), 133.9 (C(4)), 133.5 (C(2)), 133.0 (C(13)), 130.7 (C(12)), 130.2 (C(15)), 128.6 (C(6)), 126.4 (C(3)), 126.3 (C(11)), 123.1 (C(14)), 82.4 (C(8)), 63.8 (C(9)) ppm.

trans-58 (identifiziert aus 7:3 cis:trans): ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.07 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.6 Hz, 1H, H-C(3)), 8.04 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.6 Hz, 1H, H-C(6)), 7.97 (td, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.84 (td, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.0 Hz, 1H, H-C(4)), 7.67 (t, ⁴*J*(H,H) = 1.9 Hz, 1H, H-C(15)), 7.60 (ddd,

$^3J(\text{H,H}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.0, 1.1 \text{ Hz}$, 1H, H-C(13)), 7.48 (dt, $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, H-C(11)), 7.38 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H-C(12)), 4.82 (s, 1H, H-C(9)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 191.9(\text{C}(1))$, 152.5 (C(7)), 138.2 (C(5)), 135.4 (C(10)), 134.4 (C(4)), 133.5 (C(13)), 132.4 (C(2)), 131.2 (C(12)), 130.0 (C(15)), 129.4 (C(6)), 126.8 (C(3)), 125.6 (C(11)), 123.5 (C(14)), 80.9 (C(8)), 64.7 (C(9)) ppm.

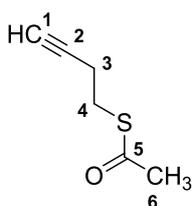
4-(4-Methylbenzol-1-sulfonyl)but-1-in (**59**)^[326,327]



But-3-in-1-ol (1.0 mL, 13.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (3.77 g, 20.00 mmol, 1.5 Äquiv.) wurden in trockenem CH_2Cl_2 (12 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt, bevor langsam Pyridin (2.2 mL, 28.40 mmol, 2.2 Äquiv.) zugetropft wurde. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 0 °C gerührt, auf 23 °C erwärmt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wurde Diethylether (35 mL) zugegeben und mit dest. H_2O (30 mL), HCl-Lösung (1 M, 30 mL), wässriger, gesättigter NaHCO_3 -Lösung (30 mL) und wässriger, gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 9:1) wurde Produkt **59** (2.95 g, 13.14 mmol, 99 %) als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.32$ (*i*Hex:EtOAc 9:1); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.78$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, $2 \times \text{H-C}(6)$), 7.38 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, $2 \times \text{H-C}(7)$), 4.07 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(4)$), 2.54 (td, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_2\text{-C}(3)$), 2.45 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(9)$), 2.03 (t, $^4J(\text{H,H}) = 2.8 \text{ Hz}$, 1H, H-C(1)) ppm; HRMS (EI^+), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}]^+$: 224.0507, gef.: 224.0498.

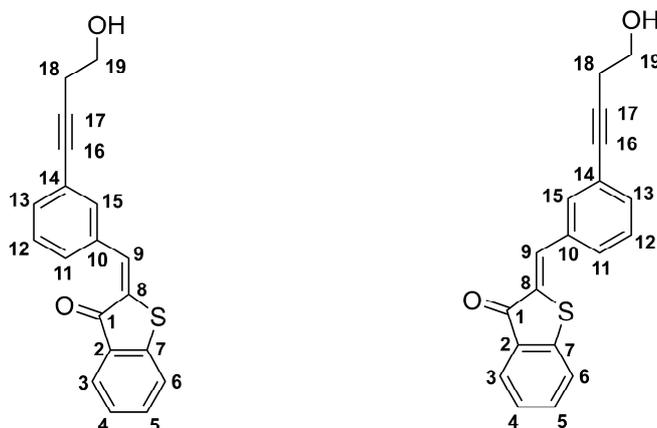
Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[327,328]

S-(But-3-in-1-yl)thioacetat (60)


Tosylbutin **59** (2.70 g, 12.04 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in Aceton (60 mL) gelöst und mit Kaliumthioacetat (2.06 g, 18.06 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktion wurde 30 h bei 23 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von dest. H₂O (200 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (6 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 98:2) und angeschlossener fraktionierter Destillation (1.6 × 10⁻¹ mbar, Sdp.: 61 °C) wurde Produkt **60** (1.19 g, 9.25 mmol, 77 %) als schwach gelbes Öl erhalten.

R_f = 0.42 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Sdp.: 61 °C (1.6 × 10⁻¹ mbar); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 3.01 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2H, H₂-C(4)), 2.46 (td, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 2H, H₂-C(3)), 2.33 (s, 3H, H₃-C(6)), 2.05 (t, ⁴J(H,H) = 2.6 Hz, 1H, H-C(1)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 195.6 (C(5)), 82.7 (C(2)), 69.8 (C(1)), 31.0 (C(6)), 28.7 (C(4)), 20.0 (C(3)) ppm; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₆H₈OS]⁺: 128.0296, gef.: 128.0244.

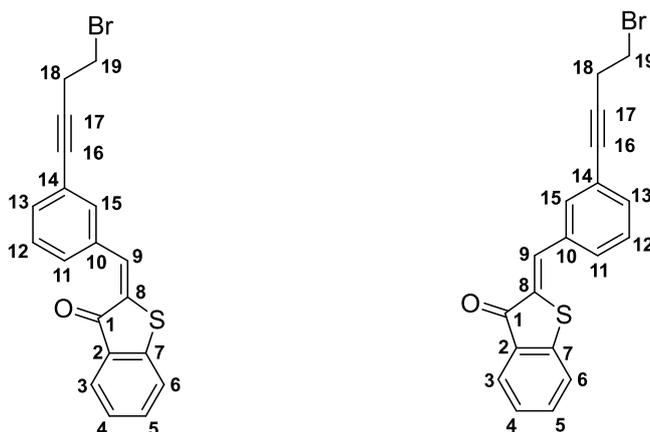
Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[329–332]

(E)/(Z)-2-(3-(4-Hydroxybut-1-in-1-yl)benzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2H)-on (E/Z-61)


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre HTI **57** (1.22 g, 3.85 mmol, 1.0 Äquiv.) und CuI (59 mg, 0.31 mmol, 0.08 Äquiv.) in einer Mischung aus THF:Et₃N (2:1, 45 mL) gelöst und unter Rühren 10 min mit N₂ entgast. Anschließend wurde Pd(PPh₃)₂Cl₂ (81 mg, 0.12 mmol, 0.03 Äquiv.) zugesetzt und weitere 10 min mit N₂ entgast, bevor But-3-in-1-ol (338 µL, 4.64 mmol, 1.2 Äquiv.)

zugetropft wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C erhitzt und 12 h unter N₂-Atmosphäre refluxiert. Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung (150 mL) beendete die Reaktion. Das Gemisch wurde mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 95:5 → 4:6) wurde Produkt **61** (796 mg, 2.60 mmol, 68 %) ausschließlich in *Z*-Konfiguration (> 95 °C) als gelber Feststoff erhalten. Zudem konnten aus dem Produkteluat (*i*Hex:EtOAc 4:6) nach säulenchromatographischer Reinigung gelbe Kristalle gewonnen werden.

Z-61: R_f = 0.19 (*i*Hex:EtOAc 7:3); Smp.: 143 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.91 (ddd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, ⁵J(H,H) = 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.86 (t, ⁴J(H,H) = 0.6 Hz, 1H, H-C(9)), 7.76 (ddd, ⁴J(H,H) = 1.9, 1.3 Hz, ⁵J(H,H) = 0.6 Hz, 1H, H-C(15)), 7.66 (dddd, ³J(H,H) = 7.0 Hz, ⁴J(H,H) = 1.9, 1.0, 0.4 Hz, 1H, H-C(11)), 7.62 (ddd, ³J(H,H) = 7.9, 7.1 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(5)), 7.56 (ddd, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, ⁵J(H,H) = 0.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.47 (dt, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(13)), 7.44 (td, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁵J(H,H) = 0.5 Hz, 1H, H-C(12)), 7.33 (ddd, ³J(H,H) = 7.7, 7.1 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1H, H-C(4)), 3.82 (q, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 2H, H₂-C(19)), 2.71 (t, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 2H, H₂-C(18)), 1.87 (t, ³J(H,H) = 6.0 Hz, 1H, H-O) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 188.8 (C(1)), 146.4 (C(7)), 136.0 (C(5)), 135.1 (C(10)), 134.2 (C(15)), 133.5 (C(13)), 132.6 (C(9)), 131.7 (C(8)), 130.8 (C(2)), 130.8 (C(11)), 129.6 (C(12)), 127.4 (C(3)), 126.4 (C(4)), 125.1 (C(14)), 124.6 (C(6)), 88.6 (C(17)), 81.7 (C(16)), 61.6 (C(19)), 24.4 (C(18)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3467w, 2869vw, 1953vw, 1665s, 1598m, 1587w, 1558s, 1567m, 1476w, 1460vw, 1450w, 1428vw, 1404w, 1329vw, 1316vw, 1284m, 1222vw, 1186vw, 1164vw, 1101vw, 1070m, 1060m, 1051s, 1024w, 996w, 928vw, 905vw, 863w, 798m, 780m, 736vs, 704vw, 686vw, 673vs, 658w cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₉H₁₄O₂S]⁺: 306.0715, gef.: 306.0703; Elementaranalyse (%) ber. für C₁₉H₁₄O₂S: C 74.49, H 4.61, S 10.46, gef.: C 74.25, H 4.59, S 10.50.

(E)/(Z)-2-(3-(4-Bromobut-1-in-1-yl)benzyliden)benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (E/Z-62)


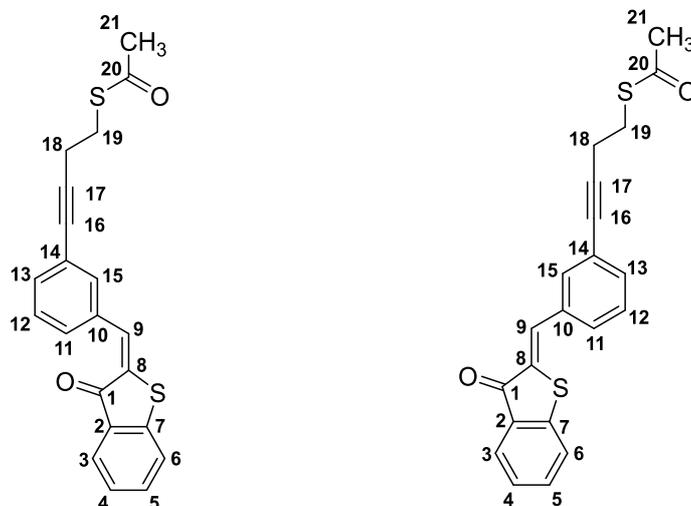
In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre HTI **61** (420 mg, 1.37 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem CH_2Cl_2 (60 mL) gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden Tetrabrommethan (681 mg, 2.05 mmol, 1.5 Äquiv.) und Triphenylphosphin (539 mg, 2.05 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach 5 h Rühren bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktion durch Zugabe von dest. H_2O (200 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc ($3 \times 150\text{ mL}$) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen sowie über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 98:2 \rightarrow 96:4) wurde Produkt **62** (432 mg, 1.17 mmol, 85 %) ausschließlich als *Z*-Isomer ($> 95\text{ }^\circ\text{C}$) in Form eines gelben Feststoffs erhalten. Zudem konnten aus dem Produkteluat (*i*Hex:EtOAc 96:4) nach säulenchromatographischer Reinigung gelbe Kristalle von *Z*-**62** isoliert werden.

Abhängig vom Diederwinkel C(17)-C(18)-C(19)-Br kann *Z/E*-**62** zwei mögliche Konformationen, *anti* oder *gauche*, einnehmen. Die Rotamere zeigen im 1H - und ^{13}C -NMR für H_2 -C(18) und H_2 -C(19) sowie C(16), C(17), C(18) und C(19) unterschiedliche Signalsätze, die im Folgenden durch Kennzeichnung mit ' differenziert werden. Alle übrigen Signale zeigen keine Verdopplung durch die unterschiedlichen Konformationen. Das Verhältnis der beiden Signalsätze zueinander beträgt 2:1. Eine eindeutige Zuordnung von *anti* und *gauche* zu den jeweiligen Signalsätzen konnte jedoch nicht erfolgen.

Z-62: $R_f = 0.21$ (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: $117\text{ }^\circ\text{C}$; 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.91$ (ddd, $^3J(H,H) = 7.8\text{ Hz}$, $^4J(H,H) = 1.4\text{ Hz}$, $^5J(H,H) = 0.7\text{ Hz}$, 1H, H-C(3)), 7.86 (s, 1H, H-C(9)), 7.77–7.75 (m, 1H, H-C(15)), 7.67 (dtd, $^3J(H,H) = 6.9\text{ Hz}$, $^4J(H,H) = 1.9, 0.6\text{ Hz}$, 1H, H-C(11)), 7.62 (ddd, $^3J(H,H) = 7.9, 7.1\text{ Hz}$, $^4J(H,H) = 1.4\text{ Hz}$, 1H, H-C(5)), 7.55 (ddd, $^3J(H,H) = 7.9\text{ Hz}$, $^4J(H,H) = 1.0\text{ Hz}$, $^5J(H,H) = 0.6\text{ Hz}$, 1H, H-C(6)), 7.48 (dt, $^3J(H,H) = 7.7\text{ Hz}$, $^4J(H,H) = 1.4\text{ Hz}$, 1H, H-C(13)), 7.44 (td, $^3J(H,H) = 7.6\text{ Hz}$, $^5J(H,H) = 0.5\text{ Hz}$, 1H, H-C(12)), 7.33 (ddd, $^3J(H,H) = 7.6, 7.1\text{ Hz}$, $^4J(H,H) = 1.1\text{ Hz}$, 1H, H-C(4)), 3.74 (t, $^3J(H,H) = 7.1\text{ Hz}$, 2H, H_2 -C(19')), 3.58 (t, $^3J(H,H) = 7.1\text{ Hz}$, 2H, H_2 -C(19)), 3.03 (t, $^3J(H,H) = 7.1\text{ Hz}$, 2H, H_2 -C(18)), 2.93 (t, $^3J(H,H) = 7.1\text{ Hz}$, 2H, H_2 -C(18')) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 188.8$ (C(1)), 146.4 (C(7)), 136.1 (C(5)), 135.2 (C(10)), 134.2 (C(15)), 133.5 (C(13)), 132.5 (C(9)), 131.8

(C(8)), 130.9 (C(11)), 130.9 (C(2)), 129.7 (C(12)), 127.4 (C(3)), 126.4 (C(4)), 124.8 (C(14)), 124.6 (C(6)), 88.5 (C(17)), 87.6 (C(17')), 81.9 (C(16')), 81.9 (C(16)), 42.9 (C(19')), 30.4 (C(19)), 24.4 (C(18)), 24.4 (C(18')) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2971_{vw}, 1673_s, 11601_m, 1591_m, 1569_m, 1476_w, 1488_m, 1425_{vw}, 1410_{vw}, 1324_{vw}, 1281_m, 1268_m, 1219_w, 1184_{vw}, 1161_{vw}, 1104_{vw}, 1068_m, 1055_s, 1019_w, 998_{vw}, 954_{vw}, 921_{vw}, 894_w, 864_w, 800_m, 778_m, 736_{vs} cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₉H₁₃BrOS]⁺: 367.9870, gef.: 367.9848.

**(E)/(Z)-S-(4-(3-((3-Oxobenzob[*b*]thiophen-2(3*H*)-yliden)methyl)phenyl)but-3-in-1-yl)ethanthioat
(E/Z-63)**



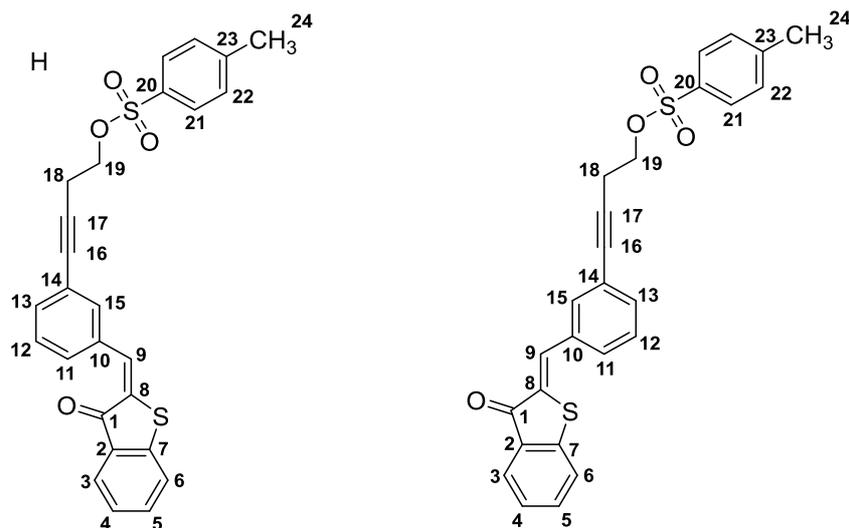
HTI **62** (302 mg, 0.82 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) gelöst und mit Kaliumthioacetat (140 mg, 1.23 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktion wurde 2 h bei 23 °C gerührt und anschließend durch Zugabe von dest. H₂O (100 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 96:4 → 9:1) wurde Produkt **63** (215 mg, 0.59 mmol, 72 %) ausschließlich als *Z*-Isomer (> 95 %) in Form eines dunkelgelben Feststoffs erhalten. Zudem konnten aus dem Produkteluat (*i*Hex:EtOAc 9:1) nach säulenchromatographischer Reinigung gelbe Kristalle von *Z*-**63** isoliert werden.

Wurde die Reaktion ausgehend von HTI **64** analog jedoch mit 60 h Reaktionszeit bei 23 °C durchgeführt, konnte nur eine Ausbeute von 32 % **63** erzielt werden.

Z-63: *R_f* = 0.27 (*i*Hex:EtOAc 9:1); Smp.: 105 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.90 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.7 Hz, 1H, H-C(3)), 7.86 (t, ⁴*J*(H,H) = 0.7 Hz, 1H, H-C(9)), 7.75–7.73 (m, 1H, H-C(15)), 7.67–7.64 (m, 1H, H-C(11)), 7.62 (ddd, ³*J*(H,H) = 8.3, 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.2 Hz, 1H, H-C(5)), 7.55 (ddd, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, ⁴*J*(H,H) = 0.9 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.6 Hz, 1H, H-C(6)),

7.45 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H-C(13)), 7.44 (td, $^3J(\text{H,H}) = 7.7 \text{ Hz}$, $^5J(\text{H,H}) = 0.6 \text{ Hz}$, 1H, H-C(12)), 7.33 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$, 7.2 Hz , $^4J(\text{H,H}) = 1.1 \text{ Hz}$, 1H, H-C(4)), 3.14 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H₂-C(19)), 2.73 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H₂-C(18)), 2.36 (s, 3H, H₃-C(21)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 195.7$ (C(20)), 188.8 (C(1)), 146.4 (C(7)), 136.0 (C(5)), 135.1 (C(10)), 134.2 (C(15)), 133.5 (C(13)), 132.6 (C(9)), 131.7 (C(8)), 130.8 (C(2)), 130.8 (C(11)), 129.6 (C(12)), 127.4 (C(3)), 126.4 (C(4)), 125.0 (C(14)), 124.6 (C(6)), 89.5 (C(17)), 81.2 (C(16)), 31.0 (C(21)), 28.8 (C(19)), 21.0 (C(18)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3052_{vw}$, 2923_w , 2853_{vw} , 1678_{vs} , 1592_m , 1587_w , 1574_w , 1567_w , 1484_w , 1449_w , 1427_w , 1408_w , 1351_w , 1333_{vw} , 1312_{vw} , 1282_m , 1221_w , 1138_m , 1109_w , 1068_m , 1059_m , 1021_w , 954_m , 944_m , 934_s , 893_w , 873_{vw} , 813_{vw} , 789_m , 776_m , 728_{vs} , 701_w , 682_m , 671_{vs} cm^{-1} ; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₂₁H₁₆O₂S₂]⁺: 364.0592, gef.: 364.0587; Elementaranalyse (%) ber. für C₂₁H₁₆O₂S₂: C 69.20, H 4.42, S 17.59, gef.: C 69.28, H 4.51, S 17.81.

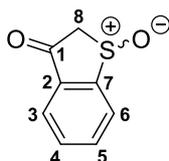
(E)/(Z)-4-(3-((3-Oxobenzo[*b*]thiophen-2(3*H*)-yliden)methyl)phenyl)but-3-in-1-yl-4-methylbenzensulfonat (E/Z-64)



HTI **61** (18.8 mg, 0.061 mmol, 1.0 Äquiv.) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (12.9 mg, 0.068 mmol, 1.1 Äquiv.) wurden in trockenem CH₂Cl₂ (1 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt, bevor langsam Pyridin (10.8 μL , 0.135 mmol, 2.2 Äquiv.) zugetropft wurde. Die Reaktionsmischung wurde auf 23 °C erwärmt und 38 h gerührt. Anschließend wurde CH₂Cl₂ (30 mL) zugegeben und mit dest. H₂O (30 mL), HCl-Lösung (1 M, 30 mL), wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (30 mL) und wässriger, gesättigter NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1 → 8:2) wurde Produkt **64** (9.1 mg, 0.020 mmol, 32 %) als Gemisch aus *E*- (40 %) und *Z*-Isomer (60 %) in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Mischung aus 6:4 Z:E 64: $R_f = 0.39, 0.43$ (*i*Hex:EtOAc 7:3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.04\text{--}7.19$ (m, 13H, H-C(3), H-C(4), H-C(5), H-C(6), H-C(9), H-C(11), H-C(12), H-C(13), H-C(15), $2 \times$ H-C(21), $2 \times$ H-C(22)), 4.22–4.15 (m, 2H, H₂-C(19)), 2.84–2.77 (m, 2H, H₂-C(18)), 2.24 (s, 3H, H₃-C(24)) ppm; HRMS (ESI), $[\text{M} + \text{H}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2 + \text{H}]^+$: 461.0881, gef.: 461.0874.

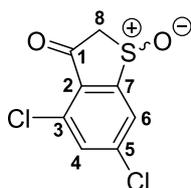
Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (65)



Verbindung **3** (570 mg, 3.80 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in konz. Essigsäure (30 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (590 mg, 3.80 mmol, 1.0 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 22 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO_3 -Lösung (750 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3×350 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 1:1) wurde das racemische Produkt **65** (260 mg, 1.70 mmol, 45 %) als farbloser, leicht gelber Feststoff erhalten.

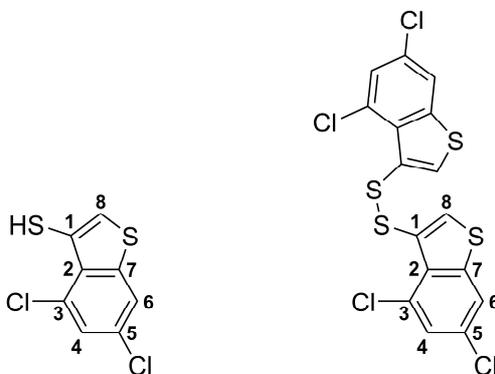
$R_f = 0.09$ (*i*Hex:EtOAc 1:1); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.08$ (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, $^5J(\text{H,H}) = 0.8$ Hz, 1H, H-C(6)), 7.97 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, $^5J(\text{H,H}) = 0.7$ Hz, 1H, H-C(3)), 7.93 (td, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.78 (td, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.0$ Hz, 1H, H-C(4)), 4.32 (d, $^2J(\text{H,H}) = 17.6$ Hz, 1H, H₂-C(8)), 3.62 (d, $^2J(\text{H,H}) = 17.6$ Hz, 1H, H₂-C(8)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 194.5$ (C(1)), 154.6 (C(7)), 137.1 (C(5)), 133.9 (C(2)), 133.4 (C(4)), 128.3 (C(6)), 126.2 (C(3)), 61.9 (C(8)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3853w, 2360w, 1699vs, 1685s, 1653m, 1586m, 1558m, 1540m, 1507w, 1493w, 1448m, 1369m, 1282s, 1222m, 1188w, 1071vw, 1022vs, 1011vs, 870m, 772vs, 683m$ cm^{-1} ; HRMS (EI⁺), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{S}]^+$: 166.0089, gef.: 166.0070.

Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[333]

4,6-Dichlorobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-1-oxid (66)


Verbindung **25** (96.6 mg, 0.441 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in konz. Essigsäure (3 mL) gelöst und Natriumperborat-Tetrahydrat (238 mg, 1.543 mmol, 3.5 Äquiv.) bei 23 °C zugegeben. Nach 2.5 h Rühren bei 23 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (50 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 95:5 → 6:4) wurde das racemische Produkt **66** (58.4 mg, 0.248 mmol, 56 %) als farbloser Feststoff erhalten. Umkristallisation aus *n*-Heptan lieferte farblose Kristalle.

R_f = 0.26 (*i*Hex:EtOAc 1:1); Smp.: 209 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.98 (d, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(6)), 7.72 (d, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H-C(4)), 4.34 (d, ²J(H,H) = 17.3 Hz, 1H, H₂-C(8)), 3.75 (d, ²J(H,H) = 17.3 Hz, 1H, H₂-C(8)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 190.3 (C(1)), 158.0 (C(7)), 143.4 (C(5)), 135.3 (C(4)), 135.2 (C(3)), 128.2 (C(2)), 127.3 (C(6)), 62.7 (C(8)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3048_w, 3010_{vw}, 2988_{vw}, 2920_{vw}, 1716_s, 1684_w, 1572_s, 1550_m, 1428_w, 1372_w, 1364_m, 1306_w, 1294_{vw}, 1224_m, 1204_m, 1184_m, 1132_w, 1118_w, 1084_s, 1028_{vs}, 1016_{vs}, 926_s, 864_{vs}, 834_{vs}, 798_w, 722_s cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₈H₄Cl₂O₂S]⁺: 233.9309, gef.: 233.9310.

4,6-Dichlorobenzo[*b*]thiophen-3-thiol (67) und 1,2-Bis(4,6-dichlorobenzo[*b*]thiophen-3-yl)disulfan (68)


In einem ausgeheizten Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre 4,6-Dichlorobenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**25**) (673 mg, 3.07 mmol, 2.0 Äquiv.) und Lawessons Reagenz (1.24 g, 3.07 mmol, 2.0 Äquiv.) in

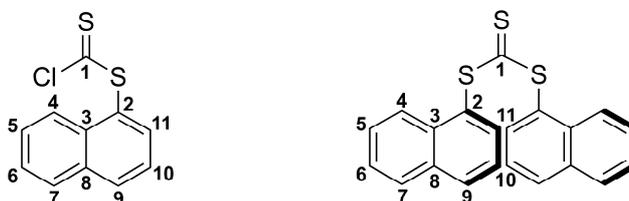
trockenem Toluol (100 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter N₂-Atmosphäre 23 h bei 120 °C refluxiert. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (300 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 99:1) wurden **67** (167 mg, 0.71 mmol, 23 %) und **68** (145 mg, 0.31 mmol, 20 %) als farblose Feststoffe erhalten. Bei separater Umkristallisation von **67** und **68** aus Heptan wurden in beiden Fällen nur farblose Nadeln von **68** generiert.

Eine ausführlichere Analyse von **67** war aufgrund der Instabilität und Dimerisierung zu **68** nicht möglich.

67: R_f = 0.72 (*i*Hex:EtOAc 95:5); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.75 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, H-C(6)), 7.38 (d, ⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 1H, H-C(4)), 7.26 (d, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(8)), 4.09 (d, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-S) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143.5 (C(7)), 133.1 (C(2)), 131.2 (C(3/5)), 130.0 (C(5/3)), 127.0 (C(4)), 124.5 (C(8)), 122.0 (C(6)), 121.6 (C(1)) ppm; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₈H₄Cl₂S₂]⁺: 233.9131, gef.: 233.9109.

68: R_f = 0.70, 0.43 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 157 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.78 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 2H, 2 × H-C(6)), 7.53 (s, 2H, 2 × H-C(8)), 7.44 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 2H, 2 × H-C(4)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144.2 (C(7)), 132.8 (C(2)), 131.5 (C(1)), 131.4 (C(3/5)), 130.3 (C(8)), 127.4 (C(4)), 127.3 (C(5/3)), 122.0 (C(6)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3082_{vw}, 1722_{vw}, 1643_{vw}, 1577_w, 1532_m, 1421_w, 1360_w, 1301_{vw}, 1279_m, 1191_m, 1162_{vw}, 1131_w, 1070_w, 960_{vw}, 941_w, 847_{vs}, 833_s, 811_m, 761_s, 727_m, 660_m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₆H₆Cl₄S₄]⁺: 465.8106, gef.: 465.8103.

Naphthalen-1-yl-carbonochloridodithioat (**69**) und Di(naphthalen-1-yl)-carbonotrithioat (**70**)^[334]



In einem ausgeheizten Kolben wurden unter N₂-Atmosphäre 1-Naphthylthiol (1.8 mL, 13.05 mmol, 1.0 Äquiv.) und Thiophosgen (1.0 mL, 13.05 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (10 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde unter Rühren langsam NaOH-Lösung (2 M, 6.5 mL, 13.05 mmol, 1.0 Äquiv.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 23 °C erwärmt und für 3 h gerührt, bevor sie mit dest. H₂O (300 mL) verdünnt wurde. Das Gemisch wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit dest. H₂O (2 × 300 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Produkt **69** (2.98 g, 12.50 mmol, 96 %) und Nebenprodukt **70**

(0.20 g, 0.55 mmol, 4 %) wurden als Gemisch in Form eines orangen Feststoffs erhalten. Umkristallisation aus *n*-Heptan lieferte ausschließlich gelbe Kristalle von **70**.

Zudem dimerisiert **69** zu **70** während säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 99:1 → 95:5) oder Lagerung ohne Luftausschluss.

Rohprodukt **69** wurde daher möglichst zügig und ohne säulenchromatographische Reinigung weiter umgesetzt.

69: $R_f = 0.55$ (*i*Hex); Smp.: 84–86 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8.20$ (ddd, ³ J (H,H) = 7.4 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.5 Hz, ⁵ J (H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(4)), 8.09 (dt, ³ J (H,H) = 8.2 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.2 Hz, 1H, H-C(9)), 7.97 (ddd, ³ J (H,H) = 7.8 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.7, 1.2 Hz, 1H, H-C(7)), 7.82 (dd, ³ J (H,H) = 7.2 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.2 Hz, 1H, H-C(11)), 7.65–7.61 (m, 1H, H-C(5)), 7.63–7.57 (m, 1H, H-C(6)), 7.58 (dd, ³ J (H,H) = 8.3, 7.2 Hz, 1H, H-C(10)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 196.7$ (C(1)), 135.5 (C(11)), 134.9 (C(8)), 133.4 (C(3)), 133.3 (C(9)), 129.8 (C(2)), 129.5 (C(7)), 128.6 (C(5)), 127.6 (C(6)), 126.5 (C(10)), 125.1 (C(4)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3049_{vw}$, 1588 $_{vw}$, 1500 $_w$, 1368 $_{vw}$, 1340 $_{vw}$, 1256 $_{vw}$, 1214 $_{vw}$, 1146 $_{vw}$, 1106 $_s$, 1072 $_m$, 970 $_{vw}$, 954 $_{vw}$, 914 $_{vw}$, 864 $_{vw}$, 842 $_w$, 811 $_{vw}$, 796 $_s$, 764 $_{vs}$, 741 $_m$, 666 $_m$ cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₁₁H₇ClS₂]⁺: 237.9678, gef.: 237.9674.

70: $R_f = 0.35$ (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 169 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8.23$ (ddd, ³ J (H,H) = 8.3 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.7 Hz, ⁵ J (H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(4)), 8.06 (dt, ³ J (H,H) = 8.3 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.2 Hz, 1H, H-C(9)), 7.95 (ddd, ³ J (H,H) = 7.9 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.5, 1.2 Hz, 1H, H-C(7)), 7.83 (dd, ³ J (H,H) = 7.2 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.3 Hz, 1H, H-C(11)), 7.65 (ddd, ³ J (H,H) = 8.4, 6.9 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(5)), 7.59 (ddd, ³ J (H,H) = 8.1, 6.9 Hz, ⁴ J (H,H) = 1.2 Hz, 1H, H-C(6)), 7.56 (dd, ³ J (H,H) = 8.2, 7.2 Hz, 1H, H-C(10)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 224.2$ (C(1)), 136.4 (C(11)), 134.8 (C(8)), 134.6 (C(3)), 132.8 (C(9)), 129.4 (C(7)), 128.8 (C(2)), 128.3 (C(5)), 127.4 (C(6)), 126.4 (C(10)), 125.6 (C(4)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 1724_{vw}$, 1588 $_{vw}$, 1499 $_w$, 1378 $_{vw}$, 1369 $_{vw}$, 1336 $_{vw}$, 1253 $_{vw}$, 1199 $_{vw}$, 1145 $_{vw}$, 1136 $_{vw}$, 1064 $_m$, 1055 $_w$, 1017 $_{vw}$, 970 $_{vw}$, 912 $_w$, 868 $_{vw}$, 842 $_s$, 794 $_m$, 768 $_{vs}$, 665 $_w$ cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: m/z ber. für [C₂₁H₁₄S₃]⁺: 362.0258, gef.: 362.0255.

Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[334–336]

2H-Naphtho[1,8-*bc*]thiophen-2-thion (71) und Naphtho[1,2-*d*][1,3]dithiol-2-thion (72)^[334]


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Rohprodukt **69** (310 mg, 1.30 mmol, 1.0 Äquiv.) in 1,2-Dichloroethan (3 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt, bevor portionsweise AlCl₃ (227 mg, 1.70 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde 8 h bei 23 °C gerührt. Zugabe von wässriger, gesättigter NaHCO₃-Lösung (100 mL) beendete die Reaktion. Die Mischung wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1) wurden Produkt **71** (31 mg, 0.153 mmol, 12 %) und Nebenprodukt **72** (18 mg, 0.076 mmol, 7 %) in Form eines orangen bzw. gelben Feststoffs erhalten. Zudem wurde auch hier Dimer **70** (86 mg, 0.237 mmol, 18 %) als Nebenprodukt isoliert.

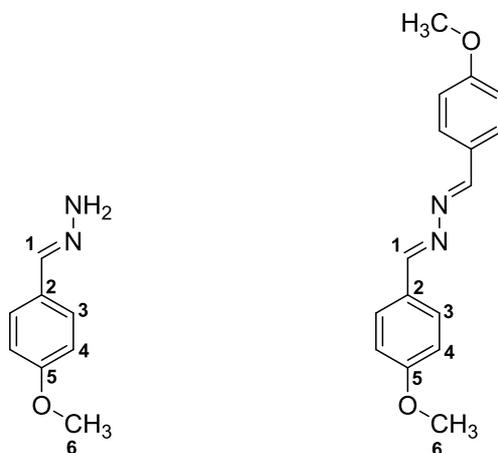
Alternativ kann auch CS₂ als Lösemittel für die Reaktion verwendet werden.

71: R_f = 0.23 (*i*Hex); Smp.: 89 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.36 (dd, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(5)), 8.25 (dd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(7)), 7.92 (dd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(9)), 7.77 (dd, ³J(H,H) = 8.0, 7.4 Hz, 1H, H-C(6)), 7.70 (dd, ³J(H,H) = 7.2 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(11)), 7.65 (dd, ³J(H,H) = 8.2, 7.2 Hz, 1H, H-C(10)), ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 219.4 (C(1)), 141.4 (C(4)), 138.2 (C(2)), 134.1 (C(3)), 133.2 (C(7)), 131.6 (C(8)), 128.8 (C(6)), 128.6 (C(10)), 125.4 (C(9)), 124.9 (C(5)), 120.9 (C(11)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3051_{vw}, 1938_{vw}, 1785_w, 1610_{vw}, 1584_w, 1487_m, 1448_w, 1406_m, 1341_w, 1265_m, 1229_w, 1206_m, 1186_s, 1149_w, 1133_s, 1034_m, 990_s, 972_w, 909_s, 844_m, 814_{vs}, 755_{vs}, 682_m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₁H₆S₂]⁺: 201.9911, gef.: 201.9902.

72: R_f = 0.16 (*i*Hex); Smp.: 145 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.95 (ddd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, ⁵J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(7)), 7.90 (d, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 1H, H-C(9)), 7.73 (ddd, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, ⁵J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, H-C(4)), 7.64 (ddd, ³J(H,H) = 8.2, 6.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, H-C(5)), 7.61 (ddd, ³J(H,H) = 8.2, 6.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H-C(6)), 7.55 (d, ³J(H,H) = 8.7, Hz, 1H, H-C(10)) ppm; ¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ = 211.4 (C(1)), 139.1 (C(11)), 138.0 (C(2)), 132.2 (C(8)), 129.5 (C(7)), 128.9 (C(9)), 128.8 (C(5)), 127.8 (C(3)), 127.7 (C(6)), 125.0 (C(4)), 119.2 (C(10)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3048_{vw}, 2919_w, 2850_{vw}, 1574_{vw}, 1552_{vw}, 1499_w, 1377_{vw}, 1330_w, 1255_w, 1208_{vw}, 1169_{vw}, 1151_{vw}, 1138_{vw}, 1052_m, 1019_m, 982_m, 955_m, 901_w, 863_m, 854_m, 830_w, 804_{vs}, 761_{vs}, 736_{vs}, 677_m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₁H₆S₃]⁺: 233.9632, gef.: 233.9632.

Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[334,337]

(4-Methoxybenzyliden)hydrazin (73) und 1,2-Bis(4-Methoxybenzyliden)hydrazin (74)



Unter N₂-Atmosphäre wurde EtOH (10 mL) 10 min mit N₂ entgast und mit Hydrazin Monohydrat (37 %ige wässrige Lösung, 7.82 mL, 60.00 mmol, 6.0 Äquiv.) versetzt. Anschließend wurde langsam 4-Methoxybenzaldehyd (865 µL, 10.00 mmol, 1.0 Äquiv.) zugetropft und die Reaktionsmischung 3.5 h bei 95 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von dest. H₂O (50 mL) beendet und EtOH *in vacuo* entfernt. Der wässrige Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (4 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Rohprodukt **73** (864 mg, 5.76 mmol, 58 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten und aus Stabilitätsgründen sofort weiter umgesetzt.

Bei Lagerung, auch unter N₂-Atmosphäre bei –30 °C, oder versuchter säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1) von **73** wurde stets quantitativ **74** erhalten. Umkristallisieren aus *n*-Heptan lieferte farblose Nadeln von **74**. Durch erneutes Refluxieren von **74** mit Hydrazin Monohydrat Überschuss in EtOH konnte wieder **73** generiert werden.

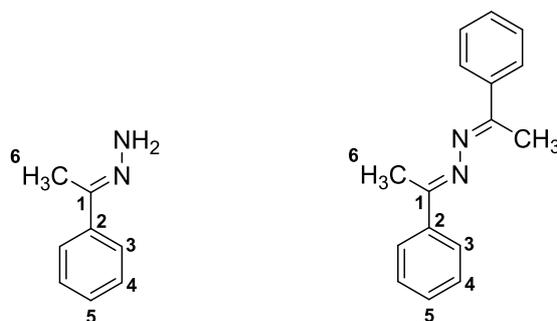
73: R_f = 0.06 (*i*Hex:EtOAc 9:1); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.68 (s, 1H, H-C(1)), 7.47 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H-C(3)), 6.88 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, H-C(4)), 5.42 (br, 2H, H₂-N), 3.80 (s, 3H, H₃-C(6)) ppm.

74: R_f = 0.14 (*i*Hex:EtOAc 9:1); Smp.: 172 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.58 (s, 2H, 2 × H-C(1)), 7.78 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 4H, 4 × H-C(3)), 6.97 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 4H, 4 × H-C(4)), 3.86 (s, 6H, 2 × H₃-C(6)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 162.6 (2 × C(5)), 161.3 (2 × C(1)), 130.6 (4 × C(3)), 127.7 (2 × C(2)), 114.7 (4 × C(4)), 56.0 (2 × C(6)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2967_{vw}, 2925_{vw}, 2837_{vw}, 2034_{vw}, 1906_{vw}, 1618_{vw}, 1601_m, 1506_m, 1461_w, 1443_{vw}, 1420_{vw}, 1321_{vw}, 1301_m, 1249_s, 1214_w,

1179_w, 1165_m, 1108_w, 1023_s, 982_{vw}, 970_m, 942_{vw}, 867_w, 830_{vs}, 780_w, 722_{vw} cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₆H₁₆O₂N₂]⁺: 268.1212, gef.: 268.1203.

Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[338–341]

(1-Phenylethyliden)hydrazin (75) und 1,2-Bis(1-Phenylethyliden)hydrazin (76)



Unter N₂-Atmosphäre wurde EtOH (10 mL) 10 min mit N₂ entgast und mit Hydrazin Monohydrat (37 %ige wässrige Lösung, 7.82 mL, 60.00 mmol, 6.0 Äquiv.) versetzt. Anschließend wurde langsam Acetophenon (1.17 mL, 10.00 mmol, 1.0 Äquiv.) zutropft und die Reaktionsmischung 3.5 h bei 95 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von dest. H₂O (50 mL) beendet und EtOH *in vacuo* entfernt. Der wässrige Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Rohprodukt **75** (1.11 g, 8.30 mmol, 83 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten und aus Stabilitätsgründen sofort weiter umgesetzt.

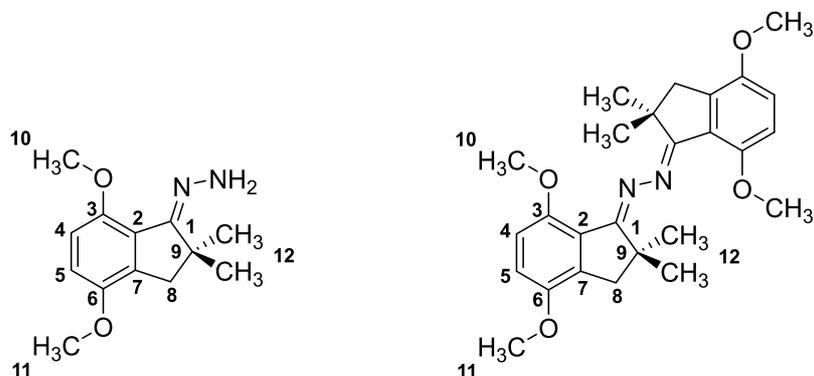
Bei Lagerung, auch unter N₂-Atmosphäre bei –30 °C, oder versuchter säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1 → 6:4) von **75** wurde stets quantitativ **76** erhalten. Umkristallisieren aus *n*-Heptan lieferte farblose Nadeln von **76**. Durch erneutes Refluxieren von **76** mit Hydrazin Monohydrat Überschuss in EtOH konnte wieder **75** generiert werden.

75: R_f = 0.19 (*i*Hex:EtOAc 9:1); ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.68–7.61 (m, 2H, H-C(3)), 7.37–7.25 (m, 3H, 2 × H-C(4), H-C(5)), 5.37 (br, 2H, H₂-N), 2.10 (s, 3H, H₃-C(6)) ppm.

76: R_f = 0.35 (*i*Hex:EtOAc 9:1); Smp.: 124 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.94–7.89 (m, 4H, 4 × H-C(3)), 7.46–7.40 (m, 6H, 4 × H-C(4), 2 × H-C(5)), 2.30 (s, 6H, 2 × H₃-C(6)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 158.0 (2 × C(1)), 139.1 (2 × C(2)), 130.1 (2 × C(5)), 128.8 (4 × C(4)), 127.1 (4 × C(3)), 15.3 (2 × C(6)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 2918_{vw}, 1667_{vw}, 1603_w, 1566_w, 1492_{vw}, 1443_w, 1360_w, 1309_{vw}, 1283_w, 1178_{vw}, 1162_{vw}, 1074_w, 1023_w, 998_w, 966_{vw}, 915_{vw}, 851_{vw}, 758_{vs}, 687_{vs} cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₆H₁₆N₂]⁺: 236.1313 gef.: 236.1305; Elementaranalyse (%) ber. für C₁₆H₁₆N₂: C 81.32, H 6.82, N 11.85, gef.: C 81.14, H 6.70, N 11.75.

Analytik stimmt mit bekannter Literatur überein.^[339,342,343]

(4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)hydrazin (77) und 1,2-Bis(4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)hydrazin (78)



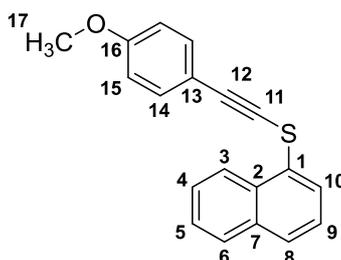
Unter N₂-Atmosphäre wurde 4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (**2**) (413 mg, 1.88 mmol, 1.0 Äquiv.) in EtOH (10 mL) gelöst und 10 min mit N₂ entgast. Hydrazin Monohydrat (37 %ige wässrige Lösung, 1.22 mL, 9.38 mmol, 5.0 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung 21 h bei 95 °C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von dest. H₂O (50 mL) beendet und EtOH *in vacuo* entfernt. Der wässrige Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Rohprodukt **77** (433 mg, 1.85 mmol, 98 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten und ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Bei versuchter säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 9:1 → 1:1) von **77** wurde stets quantitativ **78** erhalten. Umkristallisieren aus *n*-Heptan lieferte farblose Nadeln von **78**. Durch erneutes Refluxieren von **78** mit Hydrazin Monohydrat Überschuss in EtOH konnte wieder **77** generiert werden. Eine Lagerung von **77** unter N₂-Atmosphäre –30 °C ist ohne Bildung von **78** möglich.

77: *R_f* = 0.25 (*i*Hex:EtOAc 6:4); Smp.: 89 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6.86 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(5)), 6.79 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(4)), 6.41 (s, 2H, H₂-N), 3.88 (s, 3H, H₃-C(10)), 3.80 (s, 3H, H₃-C(11)), 2.64 (s, 2H, H₂-C(8)), 1.17 (s, 6H, 2 × H₃-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 154.2 (C(1)), 151.8 (C(6)), 148.6 (C(3)), 135.6 (C(7)), 124.8 (C(2)), 113.0 (C(5)), 111.0 (C(4)), 56.9 (C(10)), 56.3 (C(11)), 45.0 (C(9)), 41.7 (C(8)), 27.7 (2 × C(12)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3364_w, 3287_{vw}, 3003_{vw}, 2964_w, 2926_{vw}, 2898_{vw}, 2838_{vw}, 1589_{vw}, 1492_s, 1460_m, 1439_m, 1379_{vw}, 1359_{vw}, 1295_{vw}, 1255_{vs}, 1195_w, 1164_{vw}, 1097_w, 1055_s, 1018_m, 1005_m, 957_{vw}, 877_{vw}, 827_{vw}, 807_s, 716_s, 654_m cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₃H₁₈N₂O₂]⁺: 234.1368 gef.: 234.1361.

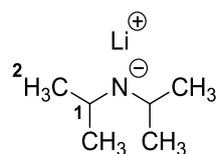
78: $R_f = 0.30$ (*i*Hex:EtOAc 6:4); $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 6.81$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2H, 2 \times H-C(5)), 6.75 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2H, 2 \times H-C(4)), 3.85 (s, 6H, 2 \times $\text{H}_3\text{-C}(10)$), 3.80 (s, 6H, 2 \times $\text{H}_3\text{-C}(11)$), 2.81 (s, 4H, 2 \times $\text{H}_2\text{-C}(8)$), 1.53 (s, 12H, 4 \times $\text{H}_3\text{-C}(12)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (201 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 171.4$ (2 \times C(1)), 152.2 (2 \times C(3)), 150.6 (2 \times C(6)), 137.7 (2 \times C(7)), 127.8 (2 \times C(2)), 112.6 (2 \times C(5)), 110.6 (2 \times C(4)), 56.3 (2 \times C(10)), 56.1 (2 \times C(11)), 45.1 (2 \times C(8)), 44.1 (2 \times C(9)), 26.2 (4 \times C(12)) ppm; HRMS (EI⁺), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4]^+$: 436.2362 gef.: 436.2356.

((4-Methoxyphenyl)ethinyl)(naphthalen-1-yl)sulfan (79)



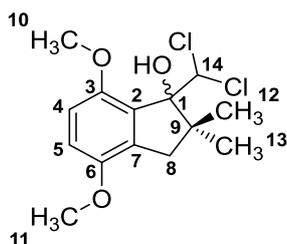
In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre 1-Naphthylthiol (233 μL , 1.69 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem *N,N*-Dimethylformamid (3 mL) gelöst und mit NaH (60 % auf Mineralöl, 203 mg, 5.07 mmol, 3.0 Äquiv.) versetzt. Nach 1 h Rühren bei 23 °C wurde 1-(2,2-Dibromovinyl)-4-methoxybenzol^[III] (493 mg, 1.69 mmol, 1.0 Äquiv.) hinzugefügt und die Reaktionsmischung weitere 90 h bei 23 °C gerührt. Zugabe von wässriger, gesättigter NH_4Cl -Lösung (50 ml) beendete die Reaktion. Die Mischung wurde mit CH_2Cl_2 (3 \times 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit wässriger, gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 99:1) wurde Produkt **79** (305 mg, 1.05 mmol, 62 %) als schwach gelber Feststoff erhalten. Umkristallisieren aus *n*-Heptan lieferte farblose Kristalle.

$R_f = 0.26$ (*i*Hex); Smp.: 94–97 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8.12$ (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, $^5J(\text{H,H}) = 0.7$ Hz, 1H, H-C(3)), 7.93 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.1$ Hz, 1H, H-C(10)), 7.91 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 1H, H-C(6)), 7.79 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 1H, H-C(8)), 7.60 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$, 6.9 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, 1H, H-C(4)), 7.56 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$, 6.9 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 1H, H-C(5)), 7.51 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1H, H-C(9)), 7.49 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, 2 \times H-C(14)), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H, 2 \times H-C(15)), 3.83 (s, 3H, $\text{H}_3\text{-C}(17)$) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 160.9$ (C(16)), 134.4 (C(7)), 134.3 (2 \times C(14)), 131.1 (C(2)), 130.6 (C(1)), 129.2 (C(6)), 127.9 (C(8)), 127.2 (C(4)), 127.1 (C(5)), 126.5 (C(9)), 125.8 (C(10)), 123.8 (C(3)), 115.3 (C(13)), 114.7 (2 \times C(15)), 98.5 (C(12)), 73.8 (C(11)), 55.9 (C(17)) ppm; IR: $\tilde{\nu} = 3051_{vw}$, 2019_{vw}, 1600_m, 1562_w, 1504_m, 1452_w, 1437_w, 1375_w, 1335_{vw}, 1293_m, 1252_s, 1202_w, 1182_w, 1167_m, 1105_w, 1031_m, 963_w, 847_w, 831_s, 811_m, 781_{vs}, 762_{vs}, 726_m, 659_m cm^{-1} ; HRMS (EI⁺), $[\text{M}]^+$: m/z ber. für $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{OS}]^+$: 290.0765, gef.: 290.0762.

Lithiumdiisopropylamid (LDA) (80)

In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Diisopropylamin (1.10 mL, 7.82 mmol, 1.1 Äquiv.) in trockenem THF (3 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*BuLi (2.5 M in Hexan, 2.9 mL, 7.11 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung innerhalb von 15 min auf 0 °C erwärmt. Die erhaltene LDA-Lösung **80** (1.2 M in Hexan:THF 1:1, 5.9 mL, 7.11 mmol) wurde bei 0 °C gelagert und schnellstmöglich weiter umgesetzt.

Eine Analyse von **80** war aus Stabilitätsgründen nicht möglich.

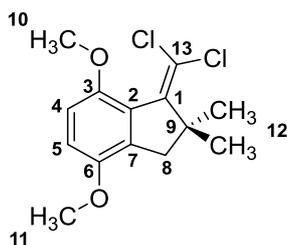
1-(Dichloromethyl)-4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-ol (81)

In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre 4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-on (**2**) (522 mg, 2.37 mmol, 1.0 Äquiv.) in trockenem THF (3 mL) gelöst, mit trockenem CH₂Cl₂ (0.46 mL, 7.11 mmol, 3.0 Äquiv.) versetzt und auf –50 °C gekühlt. Über 5 min wurde langsam LDA-Lösung (**80**) (1.2 M in Hexan:THF 1:1, 5.9 mL, 7.11 mmol, 3.0 Äquiv.) zugetropft und anschließend die Reaktionsmischung für 3 h gerührt, wobei die Temperatur stets unter –20 °C gehalten wurde. Nach erneutem Kühlen auf –50 °C wurde langsam ein Gemisch aus konz. Essigsäure:THF (1:1; 20 mL) zugetropft, wobei auch hier die Temperatur der Reaktionsmischung nie –20 °C überschritt. Nach vollständiger Zugabe wurde das Gemisch auf wässrige HCl-Lösung (2 M, 80 mL) gegeben und mit EtOAc (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels *in vacuo* und säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 95:5 → 8:2) wurde Produkt **81** (723 mg, 2.37 mmol, 100 %) als farbloses, zähes Öl erhalten.

R_f = 0.44 (*i*Hex:EtOAc 9:1); ¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6.78 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(5)), 6.76 (d, ³J(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(4)), 6.06 (br, 1H, H-C(14)), 3.82 (s, 3H, H₃-C(10)), 3.78 (s, 3H, H₃-C(11)), 2.96 (d, ²J(H,H) = 16.0 Hz, 1H, H₂-C(8)), 2.60 (d, ²J(H,H) = 16.0 Hz, 1H, H₂-C(8)), 1.40 (s,

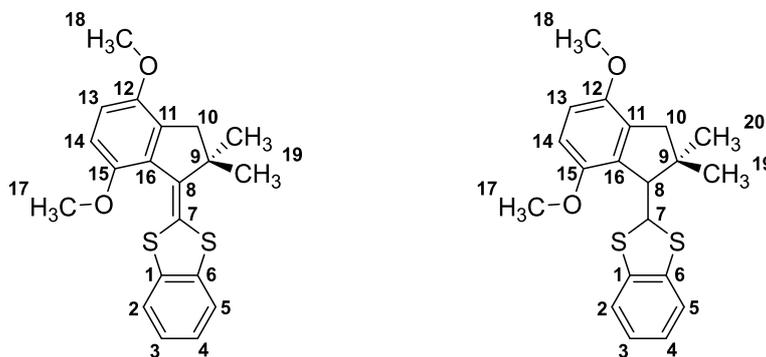
3H, H₃-C(13)), 1.06 (s, 3H, H₃-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂) δ = 151.7 (C(3)), 150.9 (C(6)), 133.2 (C(7)), 129.5 (C(2)), 111.7 (C(5)), 110.2 (C(4)), 89.5 (C(1)), 78.1 (C(14)), 56.1 (C(11)), 56.0 (C(10)), 48.4 (C(9)), 44.2 (C(8)), 28.0 (C(12)), 22.3 (C(13)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3530_{vw}, 2938_w, 2835_{vw}, 1986_{vw}, 1603_{vw}, 1494_{vs}, 1462_m, 1437_m, 1386_w, 1368_w, 1325_w, 1271_m, 1249_{vs}, 1184_m, 1162_w, 1124_w, 1098_m, 1081_s, 1061_s, 1041_s, 997_w, 980_m, 957_w, 904_w, 867_w, 816_m, 784_{vs}, 759_m, 749_m, 733_m, 712_s cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₄H₁₈Cl₂O₃]⁺: 304.0633, gef.: 304.0616.

1-(Dichloromethylen)-4,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden (82)



In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N₂-Atmosphäre Verbindung **81** (590 mg, 1.93 mmol, 1.0 Äquiv.) in dest. Pyridin (6 mL) gelöst und mit Thionylchlorid (0.42 mL, 5.80 mmol, 3.0 Äquiv.) versetzt. Anschließend wurde trockenes *N,N*-Dimethylformamid (3 Tropfen, kat.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 90 °C erhitzt. Nach 23 h Rühren bei 90 °C unter N₂-Atmosphäre wurde die Reaktion durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (2 M, 300 mL) beendet. Die Mischung wurde mit EtOAc (3 × 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, *i*Hex:EtOAc 99:1 → 95:5) wurde Produkt **82** (264 mg, 0.92 mmol, 48 %) als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.65 (*i*Hex:EtOAc 95:5); Smp.: 73–74 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6.83 (d, ³*J*(H,H) = 8.9 Hz, 1H, H-C(5)), 6.75 (d, ³*J*(H,H) = 8.8 Hz, 1H, H-C(4)), 3.82 (s, 3H, H₃-C(10)), 3.78 (s, 3H, H₃-C(11)), 2.77 (s, 2H, H₂-C(8)), 1.36 (s, 6H, 2 × H₃-C(12)) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150.8 (C(3)), 150.4 (C(6)), 146.0 (C(1)), 134.0 (C(7)), 128.6 (C(2)), 113.7 (C(13)), 112.9 (C(5)), 111.5 (C(4)), 56.3 (C(11)), 55.8 (C(10)), 50.3 (C(9)), 46.6 (C(8)), 27.0 (2 × C(12)) ppm; IR: $\tilde{\nu}$ = 3002_{vw}, 2957_w, 2933_w, 2902_{vw}, 2833_{vw}, 1990_{vw}, 1585_{vw}, 1490_s, 1465_m, 1449_m, 1437_w, 1416_{vw}, 1386_{vw}, 1362_{vw}, 1329_w, 1291_{vw}, 1275_w, 1260_{vs}, 1187_w, 1174_w, 1161_w, 1115_w, 1096_s, 1068_{vs}, 1022_w, 1003_w, 961_w, 930_w, 920_m, 903_w, 871_s, 791_{vs}, 752_s, 719_s, 664_{vw} cm⁻¹; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₁₄H₁₆Cl₂O₂]⁺: 286.0527, gef.: 286.0525.

2-(4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yliden)benzo[*d*][1,3]dithiol (83) und 2-(4,7-Dimethoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-1-yl)benzo[*d*][1,3]dithiol (84)


In einem ausgeheizten Kolben wurde unter N_2 -Atmosphäre Verbindung **82** (126 mg, 0.44 mmol, 1.0 Äquiv.) in Hexadecan gelöst (3 mL) und 20 min mit N_2 entgast. Anschließend wurde Benzen-1,2-dithiol (1.52 mL, 1.32 mmol, 3.0 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf 220 °C erhitzt. Nach 18 h Rühren bei 220 °C unter N_2 -Atmosphäre wurde die Reaktion auf 23 °C abgekühlt und ohne Aufarbeitung oder Entfernen des Lösemittels säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , *i*Hex:EtOAc 99:1). Es wurde ein Produktgemisch im Verhältnis 1:2 aus **83** (33 mg, 0.093 mmol, 21 %) und **84** (67 mg, 0.187 mmol, 42 %) in Form eines farblosen Öls erhalten.

83 (identifiziert aus 1:2 83:84): $R_f = 0.31$ (*i*Hex:EtOAc 97:3); 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.30$ – 7.25 (m, 2H, H-C(2), H-C(5)), 7.09 – 7.04 (m, 2H, H-C(3), H-C(4)), 6.77 (d, $^3J(H,H) = 8.9$ Hz, 1H, H-C(14)), 6.74 (d, $^3J(H,H) = 9.1$ Hz, 1H, H-C(13)), 3.88 (s, 3H, H_3 -C(17)), 3.78 (s, 3H, H_3 -C(18)), 2.77 (s, 2H, H_2 -C(10)), 1.43 (s, 6H, $2 \times H_3$ -C(19)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 150.7$ (C(12)), 149.6 (C(15)), 139.2 (C(1/6)), 137.0 (C(6/1)), 134.9 (C(8)), 133.3 (C(11)), 130.3 (C(16)), 125.6 (C(3/4)), 125.5 (C(4/3)), 124.8 (C(7)), 121.4 (C(2/5)), 120.8 (C(5/2)), 111.2 (C(13/14)), 111.2 (C(14/13)), 56.3 (C(18)), 55.6 (C(17)), 49.7 (C(9)), 46.5 (C(10)), 27.0 ($2 \times C(19)$) ppm; HRMS (EI⁺), $[M]^+$: m/z ber. für $[C_{20}H_{20}O_2S_2]^+$: 356.0905, gef.: 356.0920.

84 (identifiziert aus 1:2 83:84): $R_f = 0.31$ (*i*Hex:EtOAc 97:3); 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.16$ (dd, $^3J(H,H) = 7.0$ Hz, $^4J(H,H) = 1.9$ Hz, 1H, H-C(2/5)), 7.07 (dd, $^3J(H,H) = 7.0$ Hz, $^4J(H,H) = 1.9$ Hz, 1H, H-C(5/2)), 6.97 (td, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, $^4J(H,H) = 1.6$ Hz, 1H, H-C(3/4)), 6.94 (td, $^3J(H,H) = 7.3$ Hz, $^4J(H,H) = 1.6$ Hz, 1H, H-C(4/3)), 6.69 (d, $^3J(H,H) = 8.7$ Hz, 1H, H-C(13)), 6.61 (d, $^3J(H,H) = 8.7$ Hz, 1H, H-C(14)), 5.48 (d, $^3J(H,H) = 5.3$ Hz, 1H, H-C(7)), 3.77 (s, 3H, H_3 -C(18)), 3.71 (s, 3H, H_3 -C(17)), 3.34 (d, $^3J(H,H) = 5.2$ Hz, 1H, H-C(8)), 2.89 (d, $^2J(H,H) = 16.1$ Hz, 1H, H_2 -C(10)), 2.53 (d, $^2J(H,H) = 16.2$ Hz, 1H, H_2 -C(10)), 1.36 (s, 3H, H_3 -C(19/20)), 1.00 (s, 3H, H_3 -C(20/19)) ppm; ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 152.1$ (C(15)), 150.8 (C(12)), 139.4 (C(1/6)), 139.1 (C(6/1)), 133.1 (C(16)), 132.9 (C(11)), 125.6 (C(3/4)), 125.5 (C(4/3)), 122.4 (C(2/5)), 122.4 (C(5/2)), 110.6 (C(13)), 109.2

(C(14)), 57.6 (C(7)), 57.4 (C(8)), 56.1 (C(18)), 55.6 (C(17)), 44.5 (C(9)), 43.6 (C(10)), 31.5 (C(20/19)), 24.3 (C(19/20)) ppm; HRMS (EI⁺), [M]⁺: *m/z* ber. für [C₂₀H₂₂O₂S₂]⁺: 358.1061, gef.: 358.1057.

8 Röntgenkristallstrukturdaten

Die Erhebung aller angegebenen kristallographischen Daten sowie zugehörigen Strukturlösungen erfolgte durch *Herrn Dr. Peter Mayer*^[V1].

Tabelle 17 Kristallstrukturdaten von (*S*)-**C-5** und einer racemischen Mischung aus **A-** und **C-5** (beispielhaft sind nur die (*S*)-Isomere gezeigt).^[170]

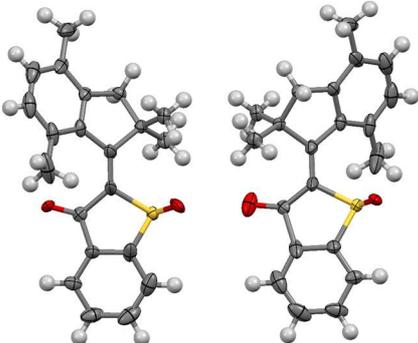
	(<i>S</i>)- C-5 (CCDC 1545723)	A/C-5 (CCDC 1545724)
		
	[<i>Z</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)]	[<i>E</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)/ <i>E</i> -(<i>R</i>)-(<i>M</i>)/ <i>Z</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)/ <i>Z</i> -(<i>R</i>)-(<i>M</i>)]
net formula	C ₂₁ H ₂₀ O ₂ S	C ₂₁ H ₂₀ O ₂ S
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	336.43	336.43
crystal size/mm	0.100 × 0.080 × 0.050	0.090 × 0.080 × 0.040
<i>T</i> /K	100.(2)	100.(2)
radiation	MoK α	MoK α
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	orthorhombic	monoclinic
space group	'P 21 21 21'	'P 1 21/c 1'
<i>a</i> /Å	9.3504(4)	10.5699(4)
<i>b</i> /Å	9.8001(4)	9.6640(3)
<i>c</i> /Å	18.8502(7)	16.2770(7)
α /°	90	90
β /°	90	95.301(2)
γ /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1727.34(12)	1655.54(11)
<i>Z</i>	4	4
calc. density/g cm ⁻³	1.294	1.350
μ /mm ⁻¹	0.197	0.206
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.9293–0.9705	0.9232–0.9705
refls. measured	27834	16680
<i>R</i> _{int}	0.0529	0.0517
mean $\sigma(I)/I$	0.0345	0.0377
θ range	3.199–27.481	3.197–26.371
observed refls.	3657	2680
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0686, 0.9114	0.0608, 3.4360
hydrogen refinement	constr	constr
Flack parameter	0.03(3)	
refls in refinement	3964	3363
parameters	221	258
restraints	0	48
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0445	0.0711
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1228	0.1845
<i>S</i>	1.065	1.071
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	1.238	0.660
min electron density/e Å ⁻³	-0.356	-0.446

Tabelle 18 Kristallstrukturdaten von Z-11^[11] und einer Mischung aus E- und Z-13.^[170]

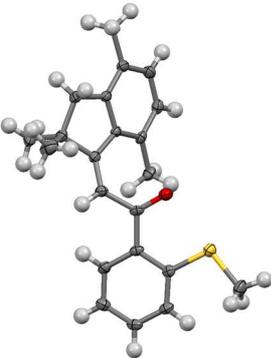
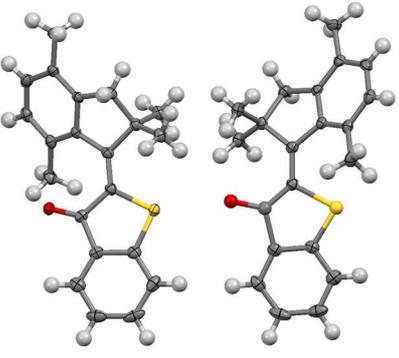
	Z-11 (CCDC 15455969)	E/Z-13 (CCDC 1545719)
		
net formula	C ₂₂ H ₂₄ OS	C ₂₁ H ₂₀ OS
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	336.47	320.43
crystal size/mm	0.410 × 0.330 × 0.240	0.100 × 0.090 × 0.070
<i>T</i> /K	123(2)	100.(2)
radiation	MoKα	MoKα
diffractometer	'Oxford XCalibur'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	'C c'	'P 1 21/c 1'
<i>a</i> /Å	9.7733(4)	9.9711(7)
<i>b</i> /Å	12.8417(7)	9.8287(6)
<i>c</i> /Å	14.5554(7)	16.6668(11)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	96.016(4)	93.741(3)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1816.72(15)	1629.92(19)
<i>Z</i>	4	4
calc. density/g cm ⁻³	1.230	1.306
μ/mm ⁻¹	0.183	0.201
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.96808–1.00000	0.8181–0.9705
refls. measured	5995	9884
<i>R</i> _{int}	0.0261	0.0618
mean σ(<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0421	0.0720
θ range	4.243–27.478	3.209–26.357
observed refls.	3434	2311
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0331, 0.6775	0.0470, 0.6779
hydrogen refinement	constr	constr
Flack parameter	0.07(4)	
refls in refinement	3675	3318
parameters	222	223
restraints	2	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0353	0.0521
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0825	0.1310
<i>S</i>	1.040	1.045
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.231	0.265
min electron density/e Å ⁻³	-0.162	-0.307

Tabelle 19 Kristallstrukturdaten von *E*-16 und einer Mischung aus *E*- und *Z*-18. 18 ist teils fehlgeordnet (C7, S1, Br1 und O1). Mit einem Splittmodell (Verhältnis der Besetzungszahlen 0.13/0.87) wurde der geringer besetzte Anteil isotrop verfeinert.

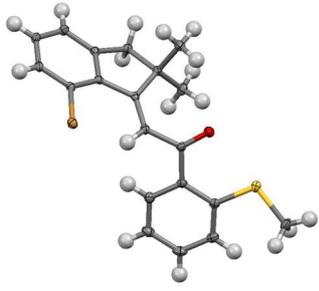
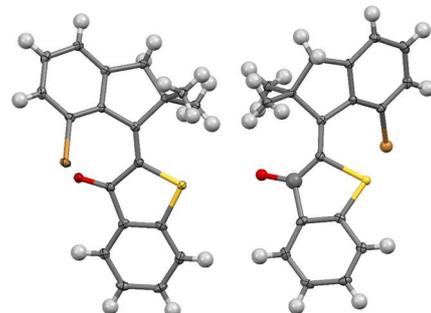
	<i>E</i> -16	<i>E/Z</i> -18
		
net formula	C ₂₀ H ₁₉ BrOS	C ₁₉ H ₁₅ BrOS
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	387.32	371.28
crystal size/mm	0.090 × 0.060 × 0.040	0.080 × 0.070 × 0.050
<i>T</i> /K	100.(2)	100.(2)
radiation	MoKα	MoKα
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	'C 1 2/c 1'	'P 1 21/n 1'
<i>a</i> /Å	23.0768(5)	12.8233(4)
<i>b</i> /Å	9.4809(2)	9.3963(2)
<i>c</i> /Å	17.2927(4)	13.6951(4)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	116.4620(10)	111.4710(10)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	3387.06(13)	1535.63(7)
<i>Z</i>	8	4
calc. density/g cm ⁻³	1.519	1.606
<i>μ</i> /mm ⁻¹	2.552	2.811
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.6852–0.7457	0.6701–0.7456
refls. measured	19404	18348
<i>R</i> _{int}	0.0308	0.0308
mean <i>σ</i> (<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0260	0.0249
<i>θ</i> range	3.194–28.281	3.197–27.483
observed refls.	3761	3195
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0220, 4.1843	0.0154, 1.7295
hydrogen refinement	constr	constr
refls in refinement	4202	3530
parameters	211	218
restraints	0	2
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0227	0.0260
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0555	0.0580
<i>S</i>	1.036	1.077
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.386	0.358
min electron density/e Å ⁻³	-0.295	-0.458

Tabelle 20 Kristallstrukturdaten von **23** und **24**.^[169]

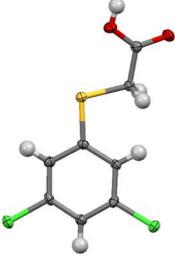
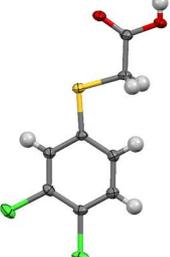
	23 (CCDC 1869283)	24
		
net formula	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₂ S	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₂ S
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	237.09	237.09
crystal size/mm	0.264 × 0.247 × 0.068	0.100 × 0.090 × 0.030
<i>T</i> /K	143(2)	173.(2)
radiation	MoK α	MoK α
diffractometer	'Oxford XCalibur'	'Bruker D8Quest'
crystal system	triclinic	triclinic
space group	'P -1'	'P -1'
<i>a</i> /Å	4.9268(4)	7.4425(5)
<i>b</i> /Å	7.7000(7)	7.7167(6)
<i>c</i> /Å	12.5316(10)	16.5230(11)
α /°	89.531(7)	91.248(2)
β /°	82.298(7)	90.128(2)
γ /°	77.518(7)	100.726(3)
<i>V</i> /Å ³	459.87(7)	932.12(11)
<i>Z</i>	2	4
calc. density/g cm ⁻³	1.712	1.689
μ /mm ⁻¹	0.891	0.879
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.94560–1.00000	0.85–0.97
refls. measured	2551	3795
<i>R</i> _{int}	0.0205	0.0552
mean $\sigma(I)/I$	0.0493	0.0396
θ range	4.212–26.356	3.493–26.371
observed refls.	1555	3547
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0300, 0.0147	0.0390, 0.1675
hydrogen refinement	H(C) constr, H(O) restr	H(C) constr, H(O) refxyz
refls in refinement	1853	3795
parameters	122	242
restraints	1	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0361	0.0322
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0828	0.0867
<i>S</i>	1.069	1.195
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.326	0.300
min electron density/e Å ⁻³	-0.288	-0.278

Tabelle 21 Kristallstrukturdaten von **25** und **27**.^[169]

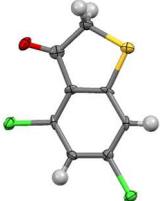
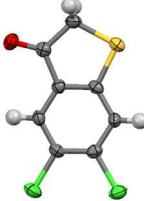
	25 (CCDC 1873825)	27
		
net formula	C ₈ H ₄ Cl ₂ OS	C ₈ H ₄ Cl ₂ OS
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	219.07	219.07
crystal size/mm	0.100 × 0.010 × 0.010	0.100 × 0.060 × 0.030
<i>T</i> /K	107.(2)	296.(2)
radiation	MoKα	MoKα
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8Quest'
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	'P 1 21/c 1'	'P 1 21 1'
<i>a</i> /Å	26.058(2)	4.0370(3)
<i>b</i> /Å	3.9096(4)	17.4278(12)
<i>c</i> /Å	16.8317(18)	5.8597(4)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	108.831(6)	90.076(2)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1623.0(3)	412.26(5)
<i>Z</i>	8	2
calc. density/g cm ⁻³	1.793	1.765
μ/mm ⁻¹	0.993	0.978
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.87–0.99	0.82–0.97
refls. measured	9503	6882
<i>R</i> _{int}	0.0773	0.0326
mean σ(<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0949	0.0277
θ range	2.393–25.026	3.477–26.372
observed refls.	2136	1615
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0480,	0.0300, 0.1890
hydrogen refinement	constr	constr
Flack parameter	-	0.03(3)
refls in refinement	2831	1651
parameters	218	109
restraints	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0550	0.0314
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1099	0.0746
<i>S</i>	1.029	1.176
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.528	0.359
min electron density/e Å ⁻³	-0.602	-0.218

Tabelle 22 Kristallstrukturdaten von *E*-28 und *Z*-28.^[169]

	<i>E</i> -28 (CCDC 1869285)	<i>Z</i> -28 (CCDC 1869284)
		
net formula	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₃ S	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₃ S
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	421.31	421.31
crystal size/mm	0.090 × 0.080 × 0.020	0.100 × 0.060 × 0.010
<i>T</i> /K	106.(2)	123.(2)
radiation	MoKα	MoKα
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	orthorhombic	monoclinic
space group	'P c a 21'	'P 1 21/n 1'
<i>a</i> /Å	16.0174(11)	12.7042(13)
<i>b</i> /Å	15.9817(10)	7.6415(7)
<i>c</i> /Å	7.3482(6)	19.807(2)
α /°	90	90
β /°	90	102.369(4)
γ /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1881.0(2)	1878.2(3)
<i>Z</i>	4	4
calc. density/g cm ⁻³	1.488	1.490
μ /mm ⁻¹	0.476	0.477
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.86–0.99	0.8585–0.9705
refls. measured	8980	3318
<i>R</i> _{int}	0.0328	0.0593
mean $\sigma(I)/I$	0.0377	0.0542
θ range	3.306–26.372	3.189–25.339
observed refls.	2871	2804
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0160, 2.1696	0.0326, 1.0426
hydrogen refinement	constr	constr
Flack parameter	0.07(4)	-
refls in refinement	3025	3318
parameters	248	249
restraints	1	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0374	0.0417
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0829	0.0928
<i>S</i>	1.156	1.152
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.340	0.320
min electron density/e Å ⁻³	-0.270	-0.345

Tabelle 23 Kristallstrukturdaten von Racemat **A-19** und **C-19**.^[169] Beispielhaft sind nur die (*S*)-Isomere abgebildet.

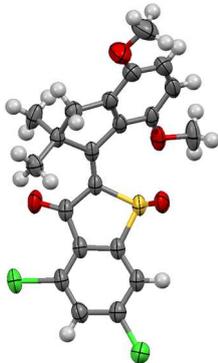
	A-19 (CCDC 1869287)	C-19 (CCDC 1869286)
		
	[<i>E</i> -(<i>S</i>)-(P)/ <i>E</i> -(<i>R</i>)-(M)]	[<i>Z</i> -(<i>S</i>)-(P)/ <i>Z</i> -(<i>R</i>)-(M)]
net formula	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	437.31	437.31
crystal size/mm	0.100 × 0.050 × 0.040	0.100 × 0.020 × 0.020
<i>T</i> /K	103.(2)	293.(2)
radiation	MoK α	MoK α
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	'P 1 21/c 1'	'P 1 21/n 1'
<i>a</i> /Å	12.7347(14)	9.3294(2)
<i>b</i> /Å	14.3201(15)	21.9444(6)
<i>c</i> /Å	22.210(2)	10.2119(3)
α /°	90	90
β /°	106.007(3)	104.3420(10)
γ /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	3893.2(7)	2025.51(9)
<i>Z</i>	8	4
calc. density/g cm ⁻³	1.492	1.434
μ /mm ⁻¹	0.467	0.448
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.8927–0.9705	0.92–0.99
refls. measured	22336	19899
<i>R</i> _{int}	0.0442	0.0378
mean $\sigma(I)/I$	0.0468	0.0270
θ range	3.192–24.999	3.235–25.350
observed refls.	5757	2832
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0359, 2.0380	0.0406, 1.2983
hydrogen refinement	constr	constr
refls in refinement	6798	3697
parameters	513	257
restraints	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0339	0.0429
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0932	0.1068
<i>S</i>	1.076	1.037
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.243	0.478
min electron density/e Å ⁻³	-0.402	-0.451

Tabelle 24 Kristallstrukturdaten von *E*-**29** (kristallisiert aus einer Mischung aus *E/Z*-**29** und *E/Z*-**30**) und Racemat **C-20** (beispielhaft ist nur das (*S*)-Isomer abgebildet).

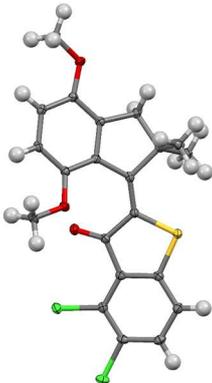
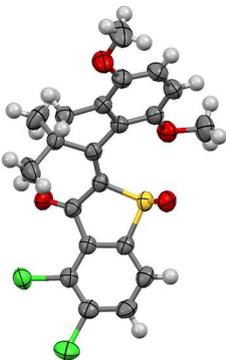
	<i>E</i> - 29	C-20
		
		[<i>Z</i> -(<i>S</i>)-(<i>P</i>)/ <i>Z</i> -(<i>R</i>)-(<i>M</i>)]
net formula	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₃ S	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	421.31	437.31
crystal size/mm	0.070 × 0.050 × 0.030	0.100 × 0.060 × 0.050
<i>T</i> /K	110.(2)	296.(2)
radiation	MoKα	MoKα
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'	'Bruker D8Quest'
crystal system	triclinic	orthorhombic
space group	'P -1'	'P n a 21'
<i>a</i> /Å	8.3042(3)	10.9194(4)
<i>b</i> /Å	9.7276(3)	18.2988(5)
<i>c</i> /Å	11.7951(4)	10.4214(3)
α/°	88.1490(10)	90
β/°	85.2600(10)	90
γ/°	78.2600(10)	90
<i>V</i> /Å ³	929.57(5)	2082.32(11)
<i>Z</i>	2	4
calc. density/g cm ⁻³	1.505	1.395
μ/mm ⁻¹	0.482	0.436
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.95–0.99	0.91–0.98
refls. measured	15287	22185
<i>R</i> _{int}	0.0336	0.0454
mean σ(<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0344	0.0312
θ range	2.940–28.272	2.905–25.348
observed refls.	4120	3114
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0446, 0.6306	0.0312, 0.3670
hydrogen refinement	constr	constr
Flack parameter	-	-0.06(3)
refls in refinement	4586	3779
parameters	248	257
restraints	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0339	0.0321
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0960	0.0794
<i>S</i>	1.063	1.086
shift/error _{max}	0.002	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.617	0.144
min electron density/e Å ⁻³	-0.323	-0.209

Tabelle 25 Kristallstrukturdaten von Racemat **A-21** und **C-22**. Beispihaft sind nur die (*S*)-Isomere abgebildet.

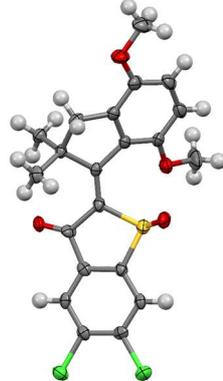
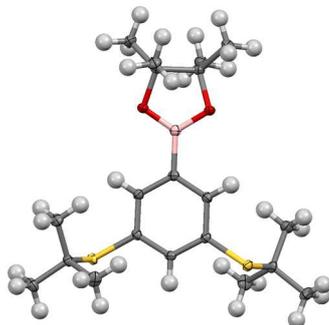
	A-21	C-21
		
	[<i>E</i> -(<i>S</i>)-(P)/ <i>E</i> -(<i>R</i>)-(M)]	[<i>Z</i> -(<i>S</i>)-(P)/ <i>Z</i> -(<i>R</i>)-(M)]
net formula	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ O ₄ S
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	437.31	437.31
crystal size/mm	0.100 × 0.020 × 0.020	0.379 × 0.191 × 0.022
<i>T</i> /K	296.(2)	143(2)
radiation	MoKα	MoKα
diffractometer	'Bruker D8Quest'	'Oxford XCalibur'
crystal system	triclinic	monoclinic
space group	'P -1'	'P 21/c'
<i>a</i> /Å	5.5641(3)	9.5349(5)
<i>b</i> /Å	9.9119(7)	26.3044(14)
<i>c</i> /Å	18.6268(13)	8.1820(7)
<i>α</i> /°	78.995(2)	90
<i>β</i> /°	88.820(2)	110.778(8)
<i>γ</i> /°	76.624(2)	90
<i>V</i> /Å ³	980.74(11)	1918.6(2)
<i>Z</i>	2	4
calc. density/g cm ⁻³	1.481	1.514
μ/mm ⁻¹	0.463	0.473
absorption correction	multi-scan	multi-scan
transmission factor range	0.9172–0.9705	0.97524–1.00000
refls. measured	3586	5993
<i>R</i> _{int}	0.0601	0.0488
mean σ(<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0376	0.1095
θ range	2.606–25.349	4.196–25.344
observed refls.	3133	2096
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0269, 1.8000	0.0527, 1.2885
hydrogen refinement	constr	constr
refls in refinement	3586	3463
parameters	258	257
restraints	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0754	0.0691
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1518	0.1681
<i>S</i>	1.252	1.038
shift/error _{max}	0.001	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.412	0.854
min electron density/e Å ⁻³	-0.353	-0.556

Tabelle 26 Kristallstrukturdaten des Ankerbausteins 44.

44 (CCDC 1869288)

net formula	C ₂₀ H ₃₃ BO ₂ S ₂
<i>M_r</i> /g mol ⁻¹	380.39
crystal size/mm	0.090 × 0.070 × 0.050
<i>T</i> /K	103.(2)
radiation	MoKα
diffractometer	'Bruker D8 Venture TXS'
crystal system	monoclinic
space group	'C 1 2/c 1'
<i>a</i> /Å	19.3829(7)
<i>b</i> /Å	11.6584(4)
<i>c</i> /Å	12.0827(4)
α/°	90
β/°	127.8800(10)
γ/°	90
<i>V</i> /Å ³	2155.08(13)
<i>Z</i>	4
calc. density/g cm ⁻³	1.172
μ/mm ⁻¹	0.257
absorption correction	multi-scan
transmission factor range	0.8971–0.9705
refls. measured	14630
<i>R</i> _{int}	0.0307
mean σ(<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0204
θ range	3.495–27.103
observed refls.	2110
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0257, 2.2115
hydrogen refinement	constr
refls in refinement	2368
parameters	120
restraints	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0282
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0719
<i>S</i>	1.079
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.317
min electron density/e Å ⁻³	-0.223

9 xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

Tabelle 27 xyz-Daten der optimierten Grundzustände (MPW1K/6-311G(d,p)) von **A-5** und **B-5**.^[IV]

A-5 [E-(S)-(P)]				B-5 [Z-(S)-(M)]			
C	3.1260	0.3560	-0.0515	C	-2.7470	-0.7257	-0.5552
O	0.7063	-1.9646	-1.1185	O	-1.7862	1.9173	1.5515
C	4.4463	0.6271	0.2446	C	-3.7308	-1.3448	-1.2947
C	3.6348	-1.9145	-0.6286	C	-4.1970	1.1074	-0.0159
C	4.9595	-1.6598	-0.3376	C	-5.1865	0.5091	-0.7730
C	5.3587	-0.4027	0.1054	C	-4.9540	-0.7043	-1.4074
C	2.7149	-0.8926	-0.4647	C	-2.9703	0.4778	0.0792
C	1.2547	-1.0057	-0.6431	C	-1.7856	0.9760	0.8051
C	0.6075	0.2523	-0.2203	C	-0.6225	0.1215	0.4828
C	-0.7103	0.4886	-0.0517	C	0.6635	0.5168	0.3799
C	-1.3994	1.8496	-0.0591	C	1.1673	1.9550	0.2426
C	-4.1342	-1.9105	0.2103	C	4.2180	-1.4959	-0.5505
C	-4.1677	-0.6245	-0.3095	C	3.9722	-0.1963	-0.9731
C	-2.9705	0.0659	-0.3213	C	2.7736	0.3628	-0.5730
C	-2.7471	1.4840	-0.7159	C	2.3013	1.7570	-0.7914
C	-1.7628	-1.7719	0.7114	C	2.1318	-1.6128	0.6877
C	-2.9733	-2.4496	0.7324	C	3.3392	-2.1656	0.2795
C	-1.6250	2.2959	1.3885	C	0.1990	3.0000	-0.2854
C	-1.7705	-0.5087	0.1081	C	1.8297	-0.3481	0.1713
C	-0.7282	2.9657	-0.8419	C	1.7478	2.4097	1.5815
H	-5.0459	-2.4892	0.2468	H	5.1421	-1.9775	-0.8362
H	-3.0101	-3.4259	1.1926	H	3.6122	-3.1407	0.6547
H	-2.6672	1.5806	-1.8004	H	3.0895	2.4976	-0.6653
H	-3.5450	2.1484	-0.3884	H	1.9005	1.8806	-1.7992
H	-2.1771	3.2344	1.3972	H	0.7767	3.8546	-0.6347
H	-2.1975	1.5565	1.9436	H	-0.3733	2.6222	-1.1314
H	-0.6692	2.4465	1.8825	H	-0.4906	3.3481	0.4721
H	0.1063	3.4039	-0.3033	H	0.9594	2.4653	2.3270
H	-0.3900	2.6303	-1.8199	H	2.5167	1.7271	1.9360
H	-1.4562	3.7609	-0.9957	H	2.1900	3.3986	1.4737
H	3.2982	-2.8833	-0.9624	H	-4.3565	2.0439	0.4949
H	5.6945	-2.4417	-0.4466	H	-6.1498	0.9842	-0.8717
H	6.3973	-0.2269	0.3386	H	-5.7400	-1.1593	-1.9898
H	4.7515	1.6051	0.5811	H	-3.5588	-2.2997	-1.7655
S	1.8223	1.5698	-0.0557	S	-1.1719	-1.4864	-0.1360
O	1.7179	2.2102	1.2877	O	-1.5186	-2.4547	0.9438
C	-0.5882	-2.3799	1.4011	C	4.9618	0.5688	-1.7925
H	-0.0588	-3.0589	0.7375	H	4.5213	0.9186	-2.7246
H	0.1199	-1.6255	1.7331	H	5.3241	1.4463	-1.2583
H	-0.9219	-2.9397	2.2708	H	5.8219	-0.0462	-2.0400
C	-5.4364	-0.0047	-0.8022	C	1.3279	-2.3247	1.7279
H	-5.7091	0.8668	-0.2083	H	0.6339	-1.6632	2.2341
H	-5.3424	0.3259	-1.8352	H	0.7306	-3.1331	1.3177
H	-6.2602	-0.7104	-0.7515	H	2.0032	-2.7471	2.4682

Tabelle 28 xyz-Daten der optimierten Grundzustände (MPW1K/6-311G(d,p)) von **C-5** und **D-5**.^[IV]

C-5 [Z-(S)-(P)]			D-5 [E-(S)-(M)]				
C	2.8742	-0.8184	-0.2715	C	-3.1073	0.3164	0.1776
O	1.7313	2.1798	1.1738	O	-0.6861	-1.8237	-1.1994
C	3.9337	-1.5610	-0.7527	C	-4.4266	0.5383	0.5090
C	4.3090	1.0268	0.2662	C	-3.5804	-1.9245	-0.5318
C	5.3783	0.2958	-0.2091	C	-4.9031	-1.7234	-0.1860
C	5.1898	-0.9837	-0.7223	C	-5.3213	-0.5034	0.3306
C	3.0467	0.4595	0.2143	C	-2.6850	-0.8894	-0.3381
C	1.7882	1.1141	0.6128	C	-1.2353	-0.9296	-0.6177
C	0.6507	0.2317	0.3078	C	-0.6007	0.3053	-0.0985
C	-0.6579	0.5626	0.2463	C	0.7146	0.5059	0.1216
C	-1.2123	1.9579	-0.0355	C	1.4259	1.8443	0.3125
C	-4.2308	-1.6115	0.0267	C	4.1313	-1.9220	-0.0465
C	-4.0841	-0.3698	-0.5737	C	4.1552	-0.5791	-0.3936
C	-2.8586	0.2501	-0.4149	C	2.9637	0.1106	-0.2678
C	-2.4630	1.6078	-0.8746	C	2.7401	1.5718	-0.4484
C	-1.9843	-1.5645	0.9430	C	1.7817	-1.8410	0.5589
C	-3.2205	-2.1728	0.7856	C	2.9868	-2.5197	0.4467
C	-1.6313	2.6109	1.2819	C	0.7588	3.0922	-0.2380
C	-1.7985	-0.3522	0.2658	C	1.7752	-0.5119	0.1227
C	-0.3215	2.8958	-0.8327	C	1.7206	2.0336	1.8024
H	-5.1713	-2.1351	-0.0659	H	5.0388	-2.5036	-0.1216
H	-3.4061	-3.1066	1.2953	H	3.0327	-3.5474	0.7754
H	-2.1983	1.5912	-1.9330	H	3.5588	2.1789	-0.0654
H	-3.2508	2.3485	-0.7482	H	2.6096	1.8258	-1.5017
H	-2.1029	3.5712	1.0801	H	1.5021	3.8875	-0.2759
H	-2.3399	1.9895	1.8253	H	0.3575	2.9434	-1.2351
H	-0.7587	2.7797	1.9058	H	-0.0497	3.4469	0.3943
H	0.4660	3.3270	-0.2287	H	0.7937	2.1253	2.3644
H	0.1258	2.3827	-1.6819	H	2.2883	1.2009	2.2100
H	-0.9342	3.7088	-1.2199	H	2.2942	2.9469	1.9489
H	4.4265	2.0242	0.6596	H	-3.2333	-2.8589	-0.9441
H	6.3705	0.7185	-0.1896	H	-5.6208	-2.5175	-0.3195
H	6.0373	-1.5357	-1.0977	H	-6.3592	-0.3629	0.5892
H	3.7837	-2.5540	-1.1459	H	-4.7547	1.4936	0.8872
S	1.1998	-1.4254	-0.1535	S	-1.8435	1.5874	0.1699
O	0.6962	-1.7642	-1.5121	O	-2.0900	2.3777	-1.0711
C	-5.1967	0.2760	-1.3354	C	5.4091	0.0969	-0.8486
H	-5.4978	1.2168	-0.8763	H	5.7128	0.8798	-0.1546
H	-4.8988	0.4973	-2.3588	H	6.2279	-0.6122	-0.9261
H	-6.0694	-0.3690	-1.3736	H	5.2775	0.5636	-1.8232
C	-1.0016	-2.1785	1.8882	C	0.6324	-2.5328	1.2142
H	-0.3802	-2.9250	1.3998	H	-0.0794	-1.8281	1.6352
H	-0.3396	-1.4354	2.3226	H	0.0969	-3.1557	0.5026
H	-1.5359	-2.6725	2.6954	H	0.9967	-3.1669	2.0183

Tabelle 29 xyz-Daten der berechneten $\ddot{U}Z$ (MPW1K/6-311G(d,p)) bei Umwandlung von **B-5** nach **C-5** und **D-5** nach **A-5**.^[IV]

$\ddot{U}Z$ B-5 \rightarrow C-5				$\ddot{U}Z$ D-5 \rightarrow A-5			
[Z-(S)-(M) \rightarrow Z-(S)-(P)]				[E-(S)-(M) \rightarrow E-(S)-(P)]			
C	-3.0082	-0.7526	-0.1442	C	-3.0129	-0.3465	-0.4959
O	-1.6557	2.4077	0.4725	O	-1.2779	1.8308	1.5555
C	-4.1466	-1.5104	-0.3235	C	-4.1717	-0.6457	-1.1796
C	-4.2631	1.2849	-0.1041	C	-3.6574	1.9460	-0.2339
C	-5.4121	0.5452	-0.3013	C	-4.8119	1.6689	-0.9420
C	-5.3542	-0.8403	-0.4073	C	-5.0667	0.3857	-1.4095
C	-3.0564	0.6125	-0.0278	C	-2.7536	0.9209	-0.0309
C	-1.7399	1.2407	0.1944	C	-1.4844	0.9965	0.7231
C	-0.6475	0.2331	0.0310	C	-0.6426	-0.1920	0.4046
C	0.6945	0.4563	-0.0771	C	0.6927	-0.3962	0.3280
C	1.2560	1.8969	-0.0424	C	1.3436	-1.7955	0.3386
C	4.4526	-1.5626	-0.0068	C	4.2290	1.7327	-0.7216
C	4.3216	-0.1945	-0.0803	C	4.0606	0.3783	-0.9189
C	3.0305	0.3047	-0.1598	C	2.8759	-0.1762	-0.4620
C	2.7458	1.7404	-0.3255	C	2.5585	-1.6189	-0.5574
C	2.0361	-1.8898	-0.1722	C	2.0665	1.9255	0.3958
C	3.3345	-2.3684	-0.0743	C	3.2619	2.4634	-0.0626
C	0.6898	2.8347	-1.1069	C	1.7812	-1.9840	1.8005
C	1.8620	-0.4774	-0.1504	C	1.8423	0.5541	0.1464
C	1.1315	2.4490	1.3824	C	0.6086	-3.0581	-0.0857
H	5.4315	-2.0125	0.0704	H	5.1321	2.2210	-1.0576
H	3.4740	-3.4379	-0.0673	H	3.4440	3.5108	0.1234
H	3.3436	2.3711	0.3292	H	2.3155	-1.8974	-1.5851
H	2.9877	2.0358	-1.3481	H	3.3879	-2.2513	-0.2436
H	1.3019	3.7357	-1.1220	H	2.3302	-2.9194	1.8939
H	0.7643	2.3735	-2.0904	H	2.4209	-1.1743	2.1414
H	-0.3307	3.1349	-0.9303	H	0.9098	-2.0320	2.4486
H	0.1054	2.5148	1.7129	H	-0.1970	-3.3376	0.5873
H	1.6890	1.8189	2.0736	H	0.2286	-3.0005	-1.1003
H	1.5637	3.4481	1.4132	H	1.3395	-3.8662	-0.0540
H	-4.2813	2.3585	-0.0044	H	-3.4523	2.9301	0.1571
H	-6.3668	1.0426	-0.3698	H	-5.5281	2.4534	-1.1294
H	-6.2643	-1.4007	-0.5535	H	-5.9783	0.1885	-1.9517
H	-4.0990	-2.5857	-0.3908	H	-4.3788	-1.6487	-1.5178
S	-1.3755	-1.4141	0.0726	S	-1.7891	-1.5472	0.0145
O	-1.3085	-1.9558	1.4657	O	-2.2919	-2.1800	1.2697
C	1.0101	-2.9652	-0.3431	C	1.1978	2.8746	1.1553
H	0.3556	-3.0503	0.5221	H	0.3703	3.2405	0.5555
H	0.4013	-2.8069	-1.2255	H	0.7690	2.4243	2.0391
H	1.5174	-3.9169	-0.4627	H	1.7920	3.7335	1.4524
C	5.5075	0.7156	-0.0870	C	5.1052	-0.4621	-1.5807
H	5.5370	1.3248	-0.9892	H	5.5123	-1.2044	-0.8950
H	5.4916	1.3986	0.7612	H	4.7011	-1.0022	-2.4354
H	6.4310	0.1467	-0.0387	H	5.9295	0.1509	-1.9324

Tabelle 30 xyz-Daten der optimierten Grundzustände (MPW1K/6-311G(d,p)) von **A-19** und **B-19**.

A-19 [E-(S)-(P)]			B-19 [Z-(S)-(M)]				
Cl	-6.4915290	-0.5974200	0.5831770	Cl	5.7570470	-1.8070830	1.8036730
Cl	-2.8791420	3.0307300	-0.9902330	Cl	4.1112860	2.6657180	-0.6433270
S	-1.2667230	-2.0701080	-0.2417080	S	0.6869430	-1.5087630	-0.3275580
O	-1.1773130	-2.8140140	1.0627310	O	1.0250220	-2.2096680	-1.6159610
O	-0.2304430	1.4860800	-1.2758780	O	1.2263790	2.0831400	-1.5596060
O	0.8970510	1.8191150	1.1476730	O	-1.7127710	-2.1279580	-1.2708390
O	5.8067290	-0.1145500	-0.4939790	O	-5.4528210	0.8177530	1.5079270
C	-2.6070250	-0.8723880	-0.1460620	C	2.2843590	-0.8036960	0.1773210
C	-3.8959200	-1.2352320	0.1916330	C	3.2577530	-1.5488220	0.8083720
H	-4.1471610	-2.2466620	0.4822870	H	3.0802950	-2.5628680	1.1415010
C	-4.8520410	-0.2295990	0.1566660	C	4.4941330	-0.9388920	0.9928700
C	-4.5337910	1.0728670	-0.2173390	C	4.7492810	0.3507900	0.5434170
H	-5.3005280	1.8347130	-0.2412960	H	5.7195710	0.8013670	0.6994460
C	-3.2254250	1.3942330	-0.5532040	C	3.7485060	1.0635200	-0.1082540
C	-2.2312050	0.4151290	-0.5048980	C	2.4927260	0.4880090	-0.2912970
C	-0.7669760	0.5462540	-0.7382250	C	1.2656780	1.0732600	-0.8965720
C	-0.0860690	-0.7027510	-0.3173350	C	0.1035690	0.2020180	-0.5819520
C	1.2414260	-0.8839640	-0.1086490	C	-1.1601380	0.6138210	-0.3031690
C	2.2291050	0.1711180	0.1070110	C	-2.3537260	-0.2121370	-0.0911000
C	2.1015920	1.4547670	0.6756430	C	-2.6586700	-1.5096950	-0.5479630
C	3.2466980	2.2358970	0.7764050	C	-3.9127590	-2.0351960	-0.2725540
H	3.1923040	3.2330360	1.1903960	H	-4.1742240	-3.0272900	-0.6143050
C	4.4925380	1.7553650	0.3690610	C	-4.8644720	-1.2927370	0.4306120
H	5.3510350	2.4066090	0.4679900	H	-5.8287390	-1.7437220	0.6246110
C	4.6336130	0.4610750	-0.1179480	C	-4.5877900	0.0032780	0.8479490
C	3.4918060	-0.3243430	-0.2227690	C	-3.3323640	0.5331510	0.5632960
C	3.4002410	-1.7524810	-0.6392350	C	-2.8419990	1.9069520	0.8497890
H	4.2152840	-2.3600100	-0.2403070	H	-3.5984380	2.6714890	0.6597580
H	3.4348580	-1.8406110	-1.7310140	H	-2.5555420	1.9973790	1.9035770
C	2.0134620	-2.2088260	-0.1094220	C	-1.5984710	2.0749210	-0.0632150
C	0.7427050	3.1199750	1.6726410	C	-1.9455960	-3.4192630	-1.7954070
H	-0.3030890	3.2045070	1.9592940	H	-1.0199890	-3.6861840	-2.2991620
H	0.9713250	3.8787290	0.9188100	H	-2.1542800	-4.1373950	-0.9962420
H	1.3728600	3.2708750	2.5551900	H	-2.7759880	-3.4064760	-2.5078160
C	6.9832060	0.6513500	-0.3695020	C	-6.7458680	0.3243820	1.7756710
H	7.7966300	0.0135990	-0.7095510	H	-7.2735010	1.1238360	2.2917370
H	7.1645060	0.9420400	0.6709010	H	-7.2800460	0.0780550	0.8517800
H	6.9454260	1.5491230	-0.9957430	H	-6.7120130	-0.5590810	2.4221240
C	2.1556950	-2.7097740	1.3392220	C	-0.5930120	2.9902150	0.6349720
H	2.7730930	-3.6121850	1.3513300	H	-1.1274770	3.8677290	1.0094240
H	1.1763260	-2.9474430	1.7561850	H	-0.1329250	2.4942030	1.4940130
H	2.6354710	-1.9582310	1.9701080	H	0.1906850	3.3419580	-0.0302610
C	1.4537410	-3.3204190	-0.9926810	C	-2.0310340	2.6812530	-1.4087510
H	2.2215900	-4.0897380	-1.1132920	H	-2.4206020	3.6899100	-1.2461220
H	1.1891440	-2.9549040	-1.9876810	H	-1.1803780	2.7401280	-2.0874420
H	0.5874590	-3.8105500	-0.5467600	H	-2.8162640	2.0834490	-1.8779480

Tabelle 31 xyz-Daten der optimierten Grundzustände (MPW1K/6-311G(d,p)) von **C-19** und **D-19**.

C-19 [Z-(S)-(P)]				D-19 [E-(S)-(M)]			
Cl	5.8443500	-2.0333820	-1.3897040	Cl	6.4359010	-0.5035010	0.8624500
Cl	4.2126890	2.6683620	0.5878330	Cl	2.8299610	2.9640150	-1.0553520
S	0.6802380	-1.4088060	0.3851300	S	1.2580550	-2.1202730	-0.0557110
O	0.0968620	-2.1034090	-0.8106740	O	1.5164900	-2.8680240	-1.3356890
O	1.2441040	2.2836910	1.2895530	O	0.2412760	1.3272480	-1.4216840
O	-1.6375020	-1.9221570	1.6164490	O	-0.8597960	1.9133470	0.9670760
O	-5.5011440	0.6211730	-1.3973280	O	-5.8183230	-0.1486460	-0.3298880
C	2.3271710	-0.8098490	-0.0360090	C	2.5731590	-0.8744620	0.0539350
C	3.3050720	-1.6318790	-0.5601090	C	3.8576550	-1.1954210	0.4409080
H	3.0980400	-2.6553600	-0.8433630	H	4.1249250	-2.1876390	0.7798810
C	4.5654080	-1.0724680	-0.7208850	C	4.8058390	-0.1811440	0.3684950
C	4.8391460	0.2423250	-0.3545180	C	4.4827470	1.0899910	-0.0908670
H	5.8323750	0.6485180	-0.4858480	H	5.2382510	1.8620760	-0.1358780
C	3.8288870	1.0362200	0.1717930	C	3.1810550	1.3664730	-0.4937160
C	2.5411170	0.5157410	0.3214230	C	2.2027140	0.3774280	-0.4197070
C	1.2942990	1.1977680	0.7523520	C	0.7557380	0.4512600	-0.7728850
C	0.1288810	0.3219350	0.4936550	C	0.0721950	-0.7702650	-0.2733770
C	-1.1571090	0.6980760	0.2745140	C	-1.2461370	-0.9086780	0.0084300
C	-2.3406170	-0.1585290	0.2240650	C	-2.2242490	0.1732000	0.1358890
C	-2.5988930	-1.4064160	0.8231400	C	-2.0759540	1.5108470	0.5547220
C	-3.8363920	-1.9969650	0.6151130	C	-3.2118600	2.3104430	0.5888730
H	-4.0624200	-2.9614220	1.0479390	H	-3.1401420	3.3479350	0.8840250
C	-4.8226230	-1.3572400	-0.1380910	C	-4.4707500	1.7989700	0.2683490
H	-5.7723330	-1.8578560	-0.2727280	H	-5.3217730	2.4660080	0.3096130
C	-4.5982590	-0.0972550	-0.6795330	C	-4.6326830	0.4574100	-0.0565230
C	-3.3548780	0.4921010	-0.4780060	C	-3.4986020	-0.3457150	-0.0963020
C	-2.9016010	1.8325420	-0.9353090	C	-3.4299820	-1.8148320	-0.3374820
H	-2.6592500	1.8059440	-2.0033700	H	-3.5041050	-2.0382180	-1.4074360
H	-3.6634470	2.6034310	-0.7999000	H	-4.2341560	-2.3597840	0.1618630
C	-1.6235660	2.1177770	-0.1022100	C	-2.0271270	-2.2177750	0.1912680
C	-1.7985630	-3.2368970	2.1094930	C	-0.6771950	3.2727320	1.3023640
H	-0.8832640	-3.4663640	2.6508600	H	0.3762930	3.3813100	1.5498090
H	-2.6483260	-3.2982710	2.7960030	H	-1.2839140	3.5541780	2.1692260
H	-1.9255330	-3.9483990	1.2892330	H	-0.9152370	3.9220080	0.4552910
C	-6.7742940	0.0540820	-1.6077360	C	-6.9853120	0.6404530	-0.2831520
H	-7.3360740	0.7807090	-2.1911020	H	-7.8104480	-0.0253810	-0.5275700
H	-6.7073510	-0.8833210	-2.1700950	H	-6.9495350	1.4522250	-1.0174260
H	-7.2943140	-0.1266230	-0.6608120	H	-7.1456830	1.0609780	0.7154740
C	-2.0084670	2.8670740	1.1846160	C	-1.5167260	-3.4378730	-0.5702670
H	-2.4164060	3.8481370	0.9263480	H	-2.3008210	-4.2005420	-0.5688030
H	-2.7674730	2.3197920	1.7490280	H	-0.6357580	-3.8893480	-0.1139920
H	-1.1317480	3.0090260	1.8161750	H	-1.2700750	-3.2002800	-1.6056550
C	-0.6559180	2.9534390	-0.9378960	C	-2.1165810	-2.5331950	1.6940170
H	-1.2065990	3.7940730	-1.3692900	H	-2.7307740	-3.4243970	1.8466800
H	0.1613010	3.3605620	-0.3483250	H	-2.5647910	-1.7068950	2.2500410
H	-0.2420240	2.3697890	-1.7641990	H	-1.1256360	-2.7291060	2.1092070

Tabelle 32 xyz-Daten der berechneten ÜZ (MPW1K/6-311G(d,p)) bei Umwandlung von **B-19** nach **C-19** und **D-19** nach **A-19**.

ÜZ B-19 → C-19				ÜZ D-19 → A-19			
[Z-(S)-(M) → Z-(S)-(P)]				[E-(S)-(M) → E-(S)-(P)]			
C	-2.4658890	-0.7337280	-0.0224690	C	-2.5783190	-0.8277430	0.0853460
O	-1.1255330	2.4729880	0.4749740	O	-0.7919600	1.6825940	1.6324470
O	1.4606810	-2.4802470	-0.3550100	O	1.6718500	2.1637880	1.3263080
C	-3.5661360	-1.5652260	-0.0968920	C	-3.7525760	-1.2936930	-0.4708170
C	-3.8109170	1.2361100	-0.0437590	C	-3.1568990	1.4506230	-0.3182350
C	-4.9413480	0.4349410	-0.1384350	C	-4.3384750	1.0227600	-0.9128000
C	-4.8087230	-0.9498630	-0.1549030	C	-4.6253970	-0.3365670	-0.9757610
C	-2.5457500	0.6451700	0.0248210	C	-2.2588480	0.5151260	0.1858220
C	-1.2233010	1.2983680	0.2002650	C	-0.9791630	0.7277830	0.9317330
C	-0.1081540	0.3144690	0.0271410	C	-0.1494450	-0.5266250	0.8003270
C	1.2300770	0.6005110	-0.0913010	C	1.1650090	-0.7670000	0.5626680
C	1.7950370	2.0519520	-0.0508310	C	1.8484990	-2.1595920	0.5067020
C	4.9628050	-1.4772330	-0.0167230	C	4.4902840	1.4609320	-0.9160130
C	4.8487600	-0.1003390	-0.1151280	C	4.3154610	0.1013970	-1.1231420
C	3.5755110	0.4557540	-0.1953180	C	3.2103290	-0.5168490	-0.5458380
C	3.3002090	1.8986130	-0.3411270	C	2.9028330	-1.9687480	-0.5984370
C	2.5500090	-1.7170730	-0.1816600	C	2.4907740	1.5471860	0.4689380
C	3.8177340	-2.2685360	-0.0630970	C	3.5933020	2.1640290	-0.1130090
C	1.2159400	2.9978520	-1.1100630	C	2.5435130	-2.3268930	1.8745270
C	2.3990060	-0.3057240	-0.1755940	C	2.2560240	0.1808100	0.1987670
C	1.5090420	-3.8577270	-0.0357480	C	1.8102920	3.5453890	1.5575080
C	1.6741340	2.6041660	1.3823760	C	1.0701560	-3.4404610	0.2160030
H	5.9277520	-1.9590640	0.0684840	H	5.3311660	1.9906130	-1.3438730
H	3.9311470	-3.3428340	-0.0316410	H	3.7814860	3.2118980	0.0749810
H	0.4811140	-4.2082430	-0.0860090	H	0.9863640	3.8125150	2.2149420
H	2.1201760	-4.4061310	-0.7586450	H	2.7619910	3.7758460	2.0483550
H	1.8878970	-4.0082350	0.9774860	H	1.7311160	4.1161670	0.6263850
H	3.9117660	2.5119430	0.3234560	H	2.4909340	-2.2500360	-1.5744390
H	3.5454900	2.2105770	-1.3623950	H	3.7893780	-2.5865070	-0.4367040
H	1.8217190	3.9086680	-1.1211300	H	3.1183720	-3.2567640	1.8779320
H	1.2875180	2.5448180	-2.1026780	H	3.2237740	-1.5009350	2.0887580
H	0.1882940	3.2867610	-0.9227390	H	1.8031200	-2.3780230	2.6752750
H	0.6433030	2.6772790	1.7129360	H	0.4256610	-3.7535630	1.0378190
H	2.2289850	1.9674620	2.0768320	H	0.4778320	-3.3770830	-0.6968930
H	2.1163650	3.6037530	1.4147650	H	1.8102580	-4.2348780	0.0757390
H	-5.9206420	0.8891200	-0.1972180	H	-5.0303470	1.7450010	-1.3235500
H	-3.4716210	-2.6430070	-0.1068040	H	-3.9912650	-2.3483110	-0.5143180
S	-0.7925940	-1.3821290	0.0681040	S	-1.3393710	-1.9121270	0.8443360
O	-0.6516030	-1.9699230	1.4505290	O	-1.7637120	-2.1788590	2.2621180
O	5.8866680	0.7765280	-0.1380020	O	5.1443280	-0.7008010	-1.8446910
C	7.1905410	0.2506070	-0.0339870	C	6.2901510	-0.1115910	-2.4156190
H	7.8641670	1.1044150	-0.0655190	H	6.0229350	0.6676160	-3.1375190
H	7.3323840	-0.2844740	0.9110390	H	6.9462470	0.3143840	-1.6489110
H	7.4201310	-0.4196840	-0.8691950	H	6.8163290	-0.9114230	-2.9327760
Cl	-4.0425360	2.9482250	-0.0337020	Cl	-2.8328570	3.1485160	-0.2639720
Cl	-6.2390910	-1.9242380	-0.2613580	Cl	-6.1103490	-0.8436870	-1.7137960

Tabelle 33 xyz-Daten der optimierten Grundzustände (B3LYP/6-311G(d,p)) von **A-42** und **B-42**.

A-42 [E-(S)-(P)]				B-42 [Z-(S)-(M)]			
S	0.7857	-3.2665	-1.0277	S	0.8273	-2.6712	-1.2015
O	0.437	-4.396	-0.0832	O	0.5854	-2.5497	-2.6906
O	2.9595	-0.0851	-0.6614	O	2.9075	0.5634	-0.7724
O	3.6875	-0.879	1.8057	O	2.6222	-4.3823	-2.2081
O	8.0814	-3.7689	0.0409	O	6.2568	-5.6092	1.7808
C	-0.1519	-1.7883	-0.5567	C	-0.1233	-1.266	-0.5148
C	-1.5214	-1.8086	-0.37	C	-1.4785	-1.3322	-0.262
H	-2.075	-2.7354	-0.4592	H	-2.0166	-2.2662	-0.3737
C	-2.1669	-0.6034	-0.0643	C	-2.151	-0.158	0.114
C	-1.3994	0.5719	0.0078	C	-1.4227	1.0394	0.1796
H	-1.8958	1.5054	0.2449	H	-1.9336	1.9491	0.472
C	-0.0162	0.5945	-0.1957	C	-0.055	1.1173	-0.1119
C	0.6224	-0.6347	-0.4603	C	0.6052	-0.0788	-0.4486
C	2.0853	-0.9208	-0.5357	C	2.0675	-0.3086	-0.641
C	2.3186	-2.3923	-0.5223	C	2.3523	-1.773	-0.651
C	3.484	-3.0468	-0.28	C	3.4568	-2.3965	-0.1586
C	4.6755	-2.4925	0.3767	C	3.8253	-3.8198	-0.2698
C	4.8129	-1.4673	1.3434	C	3.4643	-4.7886	-1.2359
C	6.0944	-1.1754	1.809	C	4.0271	-6.0587	-1.1545
H	6.2438	-0.3875	2.5338	H	3.768	-6.8155	-1.8822
C	7.2108	-1.9007	1.3777	C	4.948	-6.3776	-0.1488
H	8.1823	-1.6325	1.7717	H	5.3582	-7.3785	-0.1231
C	7.0682	-2.9649	0.4888	C	5.3434	-5.4179	0.7806
C	5.7904	-3.2586	0.0159	C	4.7853	-4.1413	0.6933
C	5.3876	-4.3934	-0.8729	C	5.1174	-2.951	1.5313
H	5.8997	-5.3248	-0.6203	H	6.19	-2.8579	1.7179
H	5.6231	-4.1704	-1.9203	H	4.6307	-3.0232	2.511
C	3.8414	-4.4968	-0.6782	C	4.551	-1.7362	0.7306
C	3.8013	0.2051	2.7194	C	2.2261	-5.2674	-3.2496
H	2.784	0.5418	2.9069	H	1.5323	-4.6849	-3.8509
H	4.379	1.0273	2.2868	H	1.7205	-6.1514	-2.8464
H	4.2584	-0.1145	3.6623	H	3.0892	-5.5761	-3.8486
C	9.3921	-3.5267	0.5288	C	6.8794	-6.881	1.8849
H	10.0286	-4.2757	0.0603	H	7.5648	-6.8099	2.7278
H	9.4436	-3.6389	1.618	H	7.4448	-7.1275	0.9788
H	9.7469	-2.5276	0.2504	H	6.1468	-7.6722	2.0819
C	3.5266	-5.4404	0.5087	C	4.0726	-0.6665	1.7252
H	3.8343	-6.4598	0.2567	H	4.8632	-0.4984	2.4629
H	2.4567	-5.4354	0.7202	H	3.1818	-0.9984	2.2664
H	4.066	-5.1339	1.4083	H	3.8585	0.285	1.2462
C	3.1877	-5.0329	-1.96	C	5.6567	-1.1618	-0.1847
H	3.717	-5.9391	-2.27	H	6.4689	-0.7592	0.4283
H	3.2517	-4.3123	-2.7796	H	5.2536	-0.3605	-0.8036
H	2.1451	-5.3127	-1.8087	H	6.0734	-1.9347	-0.8359
C	-3.6325	-0.5679	0.1708	C	0.6116	2.4494	-0.0391
C	-4.4117	0.4928	-0.31	C	1.1734	3.0308	-1.1805
C	-4.2611	-1.5902	0.8943	C	0.5972	3.1721	1.1577
C	-5.7897	0.5335	-0.0841	C	1.7219	4.3136	-1.1298
H	-3.9483	1.2945	-0.8708	H	1.1578	2.4943	-2.1196

xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

C	-5.6383	-1.5634	1.1289	C	1.1561	4.4525	1.2275
H	-3.671	-2.393	1.3181	H	0.1467	2.7416	2.0438
C	-6.3988	-0.4933	0.6452	C	1.7076	5.023	0.0772
H	-7.459	-0.4485	0.856	H	2.1076	6.0277	0.1127
C	0.7	1.8982	-0.0871	C	-3.604	-0.1821	0.4166
C	1.3961	2.4322	-1.1767	C	-4.4375	0.8736	0.0238
C	0.6226	2.6361	1.0986	C	-4.1687	-1.259	1.1134
C	2.0175	3.6788	-1.0842	C	-5.8049	0.8565	0.3092
H	1.4462	1.8813	-2.1059	H	-4.0252	1.7172	-0.5148
C	1.2386	3.8877	1.206	C	-5.5339	-1.2902	1.4082
H	0.0941	2.2307	1.9529	H	-3.5373	-2.0631	1.4696
C	1.9403	4.4016	0.1124	C	-6.3486	-0.2242	1.012
H	2.428	5.3643	0.1889	H	-7.3993	-0.2245	1.2697
S	-6.7478	1.9558	-0.6206	S	1.0511	5.399	2.7507
S	-6.404	-2.8153	2.166	S	2.3224	5.1157	-2.6211
S	1.2125	4.7744	2.768	S	-6.2086	-2.6206	2.4106
S	2.822	4.4124	-2.5133	S	-6.8319	2.2688	-0.1141
C	-6.8646	-4.2087	0.9749	C	-7.4477	1.908	-1.8646
C	-7.3343	1.5118	-2.3619	C	-6.7346	-3.9398	1.1638
C	4.5847	3.7263	-2.4847	C	-6.2743	1.8038	-2.8425
C	-0.3057	5.896	2.6554	H	-5.6238	0.96	-2.603
C	-0.1488	6.9007	1.5106	H	-6.6547	1.6499	-3.8585
H	-0.0965	6.4006	0.5413	H	-5.6731	2.7154	-2.8387
H	-1.0132	7.5739	1.4906	C	-8.2918	0.6311	-1.885
H	0.7521	7.5051	1.6354	H	-8.6845	0.4642	-2.8942
C	-1.579	5.0642	2.4813	H	-7.6987	-0.2444	-1.6121
H	-1.5695	4.5121	1.5391	H	-9.1364	0.7037	-1.1967
H	-1.7018	4.3511	3.2994	C	-8.3144	3.1321	-2.1923
H	-2.4529	5.725	2.4691	H	-8.7287	3.0244	-3.1996
C	-0.3147	6.6187	4.0096	H	-9.1476	3.2305	-1.4923
H	0.5983	7.2009	4.1571	H	-7.7291	4.0543	-2.1644
H	-1.1649	7.3069	4.0488	C	-5.5302	-4.4393	0.3612
H	-0.4121	5.913	4.8382	H	-4.7539	-4.8364	1.0188
C	5.2584	4.0354	-1.1456	H	-5.8455	-5.2392	-0.318
H	6.2944	3.6789	-1.1666	H	-5.0957	-3.6428	-0.2468
H	5.2703	5.109	-0.9441	C	-7.8235	-3.3982	0.2339
H	4.752	3.5329	-0.3192	H	-8.155	-4.1897	-0.4475
C	5.2753	4.4873	-3.6253	H	-8.6897	-3.0492	0.7999
H	6.3125	4.1482	-3.7105	H	-7.4539	-2.5707	-0.3753
H	4.7823	4.3032	-4.5834	C	-7.293	-5.0617	2.0506
H	5.2831	5.5645	-3.4421	H	-7.6348	-5.888	1.4195
C	4.5849	2.2206	-2.7634	H	-6.5313	-5.4486	2.7318
H	4.075	1.6558	-1.9818	H	-8.1427	-4.7155	2.644
H	4.1073	2	-3.7209	C	4.0933	4.4881	-2.8311
H	5.619	1.8592	-2.8092	C	4.1056	2.9898	-3.1477
C	-8.2335	0.2734	-2.3275	H	5.1364	2.6647	-3.3318
H	-8.6064	0.0599	-3.3355	H	3.7159	2.3936	-2.3212
H	-7.6882	-0.6077	-1.983	H	3.5174	2.7719	-4.0419
H	-9.0922	0.4258	-1.6704	C	4.9197	4.7883	-1.5782
C	-6.1412	1.2957	-3.2967	H	4.9192	5.856	-1.3478
H	-5.5339	0.4438	-2.9832	H	4.5375	4.2454	-0.7113
H	-6.5008	1.0909	-4.3113	H	5.9566	4.4717	-1.7376

xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

H	-5.5021	2.1804	-3.334	C	4.6131	5.2968	-4.028
C	-8.1371	2.7483	-2.7902	H	5.6417	4.9951	-4.25
H	-7.5124	3.6447	-2.8038	H	4.0103	5.1177	-4.922
H	-8.5306	2.5943	-3.7998	H	4.6104	6.3692	-3.8187
H	-8.9825	2.9267	-2.1212	C	2.6423	4.9836	3.6811
C	-7.8663	-3.7115	-0.0707	C	2.7187	3.484	3.9807
H	-8.1634	-4.5414	-0.7216	H	3.6209	3.2706	4.565
H	-8.7646	-3.3084	0.4015	H	1.8525	3.1514	4.5569
H	-7.4311	-2.9346	-0.703	H	2.7709	2.8938	3.0633
C	-5.6159	-4.7871	0.3039	C	3.8668	5.4443	2.8859
H	-4.8974	-5.1462	1.0435	H	3.824	6.5158	2.6799
H	-5.8988	-5.6306	-0.3356	H	4.778	5.2414	3.4601
H	-5.1209	-4.0466	-0.3282	H	3.9494	4.914	1.9351
C	-7.5158	-5.2545	1.891	C	2.5128	5.7868	4.9829
H	-7.8282	-6.1165	1.2935	H	1.6344	5.4794	5.5557
H	-6.817	-5.607	2.6534	H	3.3985	5.6193	5.6039
H	-8.3994	-4.8515	2.3919	H	2.437	6.8587	4.7843

Tabelle 34 xyz-Daten der optimierten Grundzustände (B3LYP/6-311G(d,p)) von **C-42** und **D-42**.

C-42 [Z-(S)-(P)]			D-42 [E-(S)-(M)]				
S	-1.4437	-2.643	-1.1015	S	-0.7757	-3.3233	-0.9524
O	-1.2709	-3.8232	-0.1771	O	-0.5713	-3.4319	-2.4483
O	-2.8481	0.9378	-0.5866	O	-2.946	-0.1191	-0.7175
O	-3.6064	-3.9146	-2.0871	O	-3.6618	-0.8237	1.774
O	-7.0382	-4.5706	2.2161	O	-8.0486	-3.8656	0.2741
C	-0.1787	-1.4035	-0.7088	C	0.1473	-1.8326	-0.433
C	1.1642	-1.7145	-0.609	C	1.5161	-1.8392	-0.2489
H	1.4952	-2.743	-0.6867	H	2.0831	-2.7576	-0.346
C	2.0756	-0.6695	-0.4061	C	2.1608	-0.6255	0.0353
C	1.5882	0.6478	-0.3521	C	1.3886	0.5447	0.092
H	2.2905	1.4593	-0.2034	H	1.8778	1.4837	0.3221
C	0.2315	0.9663	-0.4662	C	0.0059	0.5584	-0.1289
C	-0.6756	-0.1039	-0.6193	C	-0.6235	-0.6735	-0.3845
C	-2.163	-0.073	-0.5472	C	-2.0842	-0.9553	-0.5431
C	-2.7054	-1.4542	-0.4596	C	-2.3181	-2.4275	-0.5203
C	-3.8865	-1.8607	0.0792	C	-3.4754	-3.0769	-0.227
C	-4.5164	-3.1836	-0.029	C	-4.6595	-2.5124	0.4373
C	-4.3979	-4.1866	-1.0186	C	-4.7892	-1.446	1.361
C	-5.138	-5.3556	-0.8751	C	-6.0622	-1.15	1.8459
H	-5.0567	-6.1468	-1.6072	H	-6.2048	-0.3295	2.535
C	-6.0157	-5.5299	0.2012	C	-7.178	-1.9126	1.4828
H	-6.5693	-6.4568	0.2701	H	-8.1429	-1.6395	1.8894
C	-6.1868	-4.5211	1.147	C	-7.04	-3.0197	0.6481
C	-5.4398	-3.3515	1.0081	C	-5.7705	-3.3158	0.154
C	-5.4887	-2.1398	1.8798	C	-5.3777	-4.492	-0.6819
H	-4.9522	-2.3234	2.8177	H	-5.6684	-4.3422	-1.728
H	-6.51	-1.8584	2.1484	H	-5.8542	-5.4173	-0.3484
C	-4.7682	-1.0296	1.0517	C	-3.8223	-4.5481	-0.5638
C	-3.3037	-4.9573	-3.0079	C	-3.773	0.3066	2.6315
H	-2.5884	-4.5299	-3.7083	H	-2.7575	0.6674	2.779
H	-4.1987	-5.2754	-3.5524	H	-4.2065	0.0313	3.5993
H	-2.8501	-5.8106	-2.496	H	-4.3708	1.0965	2.1679
C	-7.8252	-5.7392	2.3918	C	-9.3523	-3.6151	0.7769
H	-8.4205	-5.5665	3.2869	H	-9.9869	-4.3982	0.3654
H	-7.1992	-6.6264	2.5407	H	-9.7281	-2.6384	0.4508
H	-8.4943	-5.9058	1.5396	H	-9.3786	-3.6665	1.8716
C	-5.8127	-0.2383	0.2312	C	-3.2322	-5.1107	-1.866
H	-6.4852	0.2946	0.9104	H	-3.7659	-6.0319	-2.1201
H	-6.416	-0.9056	-0.39	H	-2.1755	-5.3622	-1.7892
H	-5.3152	0.4882	-0.4108	H	-3.3422	-4.4098	-2.6953
C	-4.0186	-0.0924	2.0106	C	-3.4184	-5.444	0.6298
H	-4.7054	0.2206	2.8031	H	-3.7204	-6.4777	0.4384
H	-3.6519	0.8021	1.5139	H	-3.8917	-5.1138	1.5577
H	-3.1768	-0.6054	2.4841	H	-2.3353	-5.427	0.7713
C	-0.1692	2.4001	-0.3953	C	-0.7122	1.8646	-0.0561
C	-0.8291	3.0157	-1.4642	C	-1.3556	2.3989	-1.1775
C	0.1982	3.1715	0.7118	C	-0.6863	2.6035	1.1308
C	-1.1243	4.3796	-1.43	C	-1.9783	3.6469	-1.1139
H	-1.089	2.4374	-2.3404	H	-1.3634	1.8469	-2.1075

xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

C	-0.1032	4.5361	0.767	C	-1.3048	3.8562	1.2094
H	0.7234	2.7114	1.5397	H	-0.1945	2.1997	2.0076
C	-0.755	5.1381	-0.3125	C	-1.9554	4.3701	0.0848
H	-0.9581	6.2007	-0.2952	H	-2.4447	5.3336	0.1383
C	3.5272	-0.9459	-0.2623	C	3.6277	-0.58	0.259
C	4.4815	-0.0956	-0.837	C	4.396	0.4839	-0.2323
C	3.9695	-2.0674	0.4528	C	4.2709	-1.5956	0.9792
C	5.8482	-0.3461	-0.6924	C	5.7757	0.5345	-0.0196
H	4.1646	0.7565	-1.4249	H	3.9222	1.2801	-0.792
C	5.3324	-2.3436	0.5859	C	5.6497	-1.559	1.2015
H	3.2519	-2.72	0.9339	H	3.6919	-2.4028	1.4097
C	6.2701	-1.4758	0.0164	C	6.3986	-0.4854	0.7078
H	7.327	-1.6793	0.1247	H	7.4604	-0.4322	0.9081
S	0.4539	5.5245	2.1597	S	6.4297	-2.8065	2.2334
S	-1.8516	5.1969	-2.8553	S	6.7216	1.9597	-0.5697
S	7.0511	0.7156	-1.5007	S	-1.3477	4.7434	2.7707
S	5.8772	-3.7431	1.572	S	-2.7142	4.3818	-2.5788
C	7.4562	2.036	-0.2082	C	-4.4768	3.6963	-2.6334
C	6.0187	-5.1642	0.3324	C	0.1737	5.8655	2.7256
C	6.2021	2.8315	0.1631	C	-5.109	4.4507	-3.8116
H	5.4535	2.1982	0.644	H	-4.5702	4.2586	-4.743
H	6.4655	3.626	0.87	H	-6.1416	4.113	-3.945
H	5.7512	3.2948	-0.7171	H	-5.1233	5.5292	-3.6366
C	8.0869	1.3985	1.0328	C	-5.2153	4.015	-1.3313
H	8.362	2.1812	1.7486	H	-4.7502	3.5183	-0.4774
H	7.3924	0.7215	1.5346	H	-5.2365	5.09	-1.138
H	8.9887	0.8391	0.7754	H	-6.2492	3.6584	-1.4004
C	8.4711	2.9348	-0.9283	C	-4.4647	2.1891	-2.9024
H	8.7799	3.743	-0.258	H	-3.939	1.9606	-3.8322
H	9.3644	2.376	-1.2179	H	-3.9965	1.6287	-2.0922
H	8.0395	3.3857	-1.8252	H	-5.4957	1.8288	-2.9987
C	4.663	-5.4507	-0.3187	C	0.0662	6.8715	1.5763
H	4.7525	-6.3112	-0.9911	H	-0.8389	7.4763	1.6634
H	3.9029	-5.6809	0.4307	H	0.9309	7.5443	1.5938
H	4.3173	-4.6024	-0.9134	H	0.0548	6.3726	0.6051
C	7.0791	-4.8513	-0.7268	C	1.4535	5.0341	2.6054
H	8.0512	-4.6575	-0.2685	H	2.3269	5.6951	2.6317
H	7.1846	-5.7052	-1.4054	H	1.5412	4.32	3.4271
H	6.8026	-3.9832	-1.3289	H	1.4847	4.4832	1.663
C	6.4593	-6.3493	1.2032	C	0.1241	6.5865	4.0798
H	5.7179	-6.5763	1.973	H	0.9711	7.2755	4.1562
H	6.5783	-7.2373	0.5746	H	-0.7949	7.1677	4.1887
H	7.4161	-6.151	1.6924	H	0.1866	5.8799	4.911
C	-3.7136	4.9252	-2.6723	C	6.9362	-4.1743	1.031
C	-0.979	5.4643	3.3906	C	7.9469	-3.6458	0.0099
C	-4.0643	3.4437	-2.8371	H	8.2702	-4.4618	-0.6461
H	-3.6283	2.8292	-2.048	H	7.5096	-2.8686	-0.6203
H	-5.1526	3.3192	-2.7902	H	8.8294	-3.2334	0.5034
H	-3.722	3.0649	-3.803	C	7.5898	-5.2219	1.9433
C	-4.3048	5.7514	-3.8232	H	6.8847	-5.5974	2.6889
H	-3.9361	5.406	-4.7925	H	7.9276	-6.0697	1.3391
H	-5.3945	5.6477	-3.8215	H	8.4576	-4.8111	2.4648

xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

H	-4.0636	6.8121	-3.7203	C	5.7091	-4.7635	0.3302
C	-4.2029	5.4551	-1.3223	H	4.9879	-5.1502	1.0534
H	-3.7625	4.8973	-0.4934	H	5.2091	-4.0207	-0.2952
H	-3.9593	6.5126	-1.1982	H	6.0172	-5.5894	-0.3204
H	-5.291	5.3434	-1.2566	C	7.2601	1.5295	-2.3303
C	-1.2682	4.0219	3.8149	C	8.1436	0.2794	-2.3319
H	-0.3836	3.553	4.2515	H	8.49	0.074	-3.351
H	-2.0662	4.0122	4.5659	H	9.0192	0.4122	-1.6932
H	-1.6004	3.4141	2.9708	H	7.5942	-0.5988	-1.9864
C	-2.2277	6.1186	2.7934	C	8.0683	2.7612	-2.7623
H	-3.0346	6.1198	3.5351	H	8.4336	2.6159	-3.7837
H	-2.0308	7.152	2.5005	H	7.4554	3.6657	-2.7483
H	-2.5845	5.5741	1.9168	H	8.9328	2.9196	-2.1129
C	-0.4596	6.2827	4.581	C	6.0427	1.3402	-3.2392
H	-1.2269	6.3184	5.3608	H	5.4131	2.2324	-3.2493
H	0.4397	5.8349	5.011	H	6.3759	1.146	-4.2648
H	-0.2275	7.3097	4.2882	H	5.4331	0.4905	-2.9246

Tabelle 35 xyz-Daten der berechneten ÜZ (B3LYP/6-311G(d,p)) bei Umwandlung von **B-42** nach **C-42** und **D-42** nach **A-42**.

ÜZ B-42 → C-42				ÜZ D-42 → A-42			
[Z-(S)-(M) → Z-(S)-(P)]				[E-(S)-(M) → E-(S)-(P)]			
S	-1.1975	-2.8714	0.0302	C	0.4254	-1.5688	-1.1143
O	-1.1888	-3.4878	1.4158	O	-2.6038	-0.1083	-1.9169
O	-2.6773	0.7442	0.422	O	-4.8569	-1.0449	-1.3083
O	-2.6958	-4.8413	-0.6319	C	1.789	-1.4318	-0.932
O	-8.1312	-3.8956	-0.8625	C	0.0033	0.7444	-0.5719
C	0.0072	-1.5221	0.0809	C	1.3814	0.8779	-0.3604
C	1.371	-1.7524	0.0504	C	2.2865	-0.1809	-0.5359
H	1.7582	-2.7613	-0.0312	C	-0.4701	-0.5197	-0.959
C	2.2378	-0.6528	0.0896	C	-1.8671	-0.899	-1.3883
C	1.6815	0.6361	0.1685	C	-2.0039	-2.3997	-1.1555
H	2.3442	1.4914	0.2237	C	-2.9007	-3.2226	-0.5426
C	0.3051	0.8676	0.2232	C	-2.5322	-4.6848	-0.092
C	-0.5454	-0.2553	0.1764	C	-6.929	-3.126	0.9115
C	-2.0348	-0.2658	0.1926	C	-6.0293	-4.1417	1.2102
C	-2.5831	-1.6381	-0.0971	C	-4.7406	-4.0688	0.6775
C	-3.8942	-1.9769	-0.3419	C	-3.6796	-5.0914	0.8737
C	-4.5266	-3.312	-0.5444	C	-5.2554	-2.0002	-0.4573
C	-4.03	-4.6481	-0.5697	C	-6.5405	-2.0738	0.0765
C	-4.9248	-5.7141	-0.589	C	-2.5467	-5.6245	-1.3178
H	-4.5479	-6.7267	-0.5746	C	-4.3084	-3.0048	-0.1229
C	-6.3053	-5.5189	-0.6596	C	-5.7244	0.0248	-1.6481
H	-6.956	-6.383	-0.6786	C	-1.2109	-4.8196	0.6965
C	-6.8103	-4.2276	-0.7369	H	-7.9384	-3.1366	1.301
C	-5.9169	-3.1566	-0.681	H	-7.2658	-1.3092	-0.164
C	-6.3172	-1.733	-0.7846	H	-5.1373	0.6646	-2.3024
H	-7.1851	-1.4991	-0.1641	H	-6.6126	-0.3357	-2.1794
H	-6.6103	-1.5113	-1.8172	H	-6.029	0.5878	-0.7592
C	-5.0631	-0.9268	-0.3633	H	-3.3373	-5.0919	1.9144
C	-2.1395	-6.1147	-0.3168	H	-4.048	-6.1017	0.6744
H	-1.0633	-5.9601	-0.2837	H	-2.3596	-6.6537	-0.9963
H	-2.3817	-6.8513	-1.0895	H	-3.519	-5.5955	-1.8164
H	-2.4841	-6.4591	0.6612	H	-1.7876	-5.3585	-2.0551
C	-9.0832	-4.9484	-0.9021	H	-0.3269	-4.7396	0.0707
H	10.0554	-4.4684	-0.9996	H	-1.1502	-4.0647	1.4852
H	-9.0645	-5.5419	0.0192	H	-1.187	-5.8032	1.1754
H	-8.918	-5.6075	-1.7622	H	1.7629	1.8464	-0.0583
C	-4.8785	0.2127	-1.386	H	2.4553	-2.2751	-1.0718
H	-5.8175	0.7715	-1.4534	S	-0.3828	-3.0754	-1.754
H	-4.6697	-0.1988	-2.3781	O	-0.3915	-2.9738	-3.2624
H	-4.0936	0.9098	-1.1168	O	-6.2915	-5.2379	1.9896
C	-5.3239	-0.4102	1.0729	C	-7.5973	-5.3738	2.5284
H	-6.1695	0.2843	1.0531	H	-7.8445	-4.5428	3.1993
H	-4.4662	0.1085	1.4868	H	-8.3541	-5.4379	1.738
H	-5.5892	-1.2436	1.73	H	-7.5919	-6.3028	3.0963
C	-0.1668	2.2821	0.3294	C	3.74	0.0179	-0.3036
C	-0.0679	3.1312	-0.7749	C	4.6828	-0.5482	-1.172

xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

C	-0.617	2.7963	1.5484	C	4.1963	0.7885	0.7738
C	-0.4372	4.4776	-0.6773	C	6.0524	-0.3582	-0.9701
H	0.306	2.7503	-1.7173	H	4.3516	-1.1037	-2.0404
C	-0.9807	4.1394	1.6636	C	5.5622	0.9874	0.9893
H	-0.6673	2.1537	2.4177	H	3.4865	1.2374	1.4571
C	-0.884	4.9794	0.5476	C	6.4885	0.4202	0.1075
H	-1.137	6.0272	0.6411	H	7.5457	0.604	0.2452
C	3.7099	-0.841	0.0507	C	-0.8877	1.9197	-0.3709
C	4.526	0.0373	-0.6748	C	-1.9846	1.8528	0.495
C	4.3113	-1.9032	0.7398	C	-0.6184	3.1217	-1.0321
C	5.9128	-0.128	-0.7053	C	-2.7969	2.9683	0.7063
H	4.0821	0.8449	-1.2429	H	-2.2097	0.9297	1.0139
C	5.6944	-2.0955	0.6987	C	-1.4463	4.2353	-0.861
H	3.7054	-2.5727	1.3375	H	0.2238	3.1879	-1.7095
C	6.4934	-1.2006	-0.0206	C	-2.5307	4.1569	0.0169
H	7.5661	-1.3381	-0.0467	H	-3.1697	5.0179	0.161
S	-1.4561	4.8193	3.2571	S	7.2376	-0.9828	-2.1679
S	-0.2186	5.575	-2.0826	S	6.1143	2.0654	2.3167
S	6.9316	0.9663	-1.7013	S	-1.0793	5.7697	-1.7179
S	6.4508	-3.4171	1.652	S	-4.2355	2.8453	1.775
C	7.4124	2.3643	-0.5211	C	7.642	-2.7309	-1.5755
C	6.5225	-4.8785	0.4548	C	6.3636	0.9164	3.7963
C	6.1676	3.1015	-0.0208	C	-2.0354	5.6252	-3.3449
H	5.5282	2.4483	0.577	C	-3.6126	3.3916	3.474
H	6.4681	3.9413	0.6155	C	-1.6648	6.9157	-4.0886
H	5.5799	3.4972	-0.8518	H	-2.1812	6.94	-5.0534
C	8.2339	1.8203	0.6508	H	-1.9631	7.8025	-3.5237
H	8.5473	2.6487	1.296	H	-0.5903	6.9722	-4.2783
H	7.6525	1.1273	1.2625	C	-3.5421	5.5722	-3.0769
H	9.1296	1.3032	0.3002	H	-4.0839	5.5398	-4.0289
C	8.2693	3.2875	-1.3987	H	-3.8171	4.6805	-2.5099
H	8.6087	4.1412	-0.8039	H	-3.877	6.4517	-2.5226
H	9.1522	2.769	-1.7804	C	-1.5786	4.3962	-4.1354
H	7.6999	3.6723	-2.2482	H	-0.5053	4.4296	-4.3348
C	5.1142	-5.2794	0.0072	H	-1.8041	3.4678	-3.6067
H	5.171	-6.1609	-0.6413	H	-2.1028	4.3642	-5.097
H	4.4816	-5.5248	0.8629	C	-2.5014	2.4592	3.964
H	4.6332	-4.4811	-0.5623	H	-1.6252	2.5044	3.3137
C	7.4052	-4.5458	-0.7513	H	-2.185	2.7594	4.9693
H	8.4143	-4.2694	-0.4387	H	-2.8451	1.4236	4.0087
H	7.4776	-5.4207	-1.4072	C	-3.1284	4.8435	3.4307
H	6.9898	-3.7252	-1.3399	H	-3.92	5.5145	3.0908
C	7.1578	-5.994	1.2966	H	-2.8193	5.1587	4.4337
H	6.546	-6.2329	2.1699	H	-2.2689	4.9612	2.7676
H	7.2505	-6.8998	0.6892	C	-4.8552	3.2647	4.3664
H	8.1565	-5.7144	1.6408	H	-5.2225	2.2359	4.3951
C	-1.8537	5.4734	-3.0246	H	-4.6011	3.5626	5.3885
C	-3.3102	4.4741	3.3847	H	-5.6643	3.911	4.0175
C	-2.1254	4.0393	-3.4869	C	6.8133	1.8697	4.9124
H	-2.2511	3.3617	-2.6399	H	6.0508	2.6229	5.1253
H	-3.0499	4.0112	-4.0747	H	6.9911	1.2986	5.829
H	-1.3122	3.6647	-4.1125	H	7.7411	2.3832	4.6487

xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

C	-1.6271	6.3951	-4.2311	C	7.4551	-0.1155	3.5003
H	-0.7992	6.0435	-4.8516	H	7.1688	-0.7766	2.6797
H	-2.5301	6.4143	-4.8494	H	8.3978	0.3696	3.2389
H	-1.4114	7.419	-3.9159	H	7.6239	-0.739	4.3855
C	-3.0043	5.9943	-2.1593	C	5.0492	0.2283	4.1749
H	-3.1493	5.3742	-1.2724	H	4.2699	0.9599	4.3988
H	-2.8223	7.0214	-1.8358	H	4.6914	-0.423	3.3745
H	-3.9371	5.9755	-2.7343	H	5.2014	-0.3926	5.065
C	-3.5831	2.9675	3.3853	C	8.2803	-2.6932	-0.1844
H	-3.0536	2.4714	4.2017	H	8.5569	-3.708	0.1232
H	-4.6566	2.7908	3.5191	H	9.1815	-2.0766	-0.179
H	-3.2865	2.5007	2.4442	H	7.5881	-2.298	0.5621
C	-4.0623	5.1638	2.2435	C	8.6511	-3.2324	-2.6182
H	-5.1396	5.0004	2.3605	H	8.959	-4.2518	-2.3654
H	-3.8776	6.2403	2.2399	H	8.2146	-3.2495	-3.6197
H	-3.7696	4.7587	1.2728	H	9.5453	-2.6049	-2.6421
C	-3.6936	5.0937	4.7358	C	6.3882	-3.6098	-1.5773
H	-4.7636	4.9455	4.9128	H	6.6544	-4.6321	-1.286
H	-3.1476	4.6252	5.5584	H	5.6441	-3.2469	-0.8649
H	-3.4923	6.1677	4.7552	H	5.9309	-3.6457	-2.5682

Tabelle 36 xyz-Daten der optimierten Grundzustände (B3LYP/6-311G(d,p)) von **A-43** und **C-43**.

A-43 [E-(S)-(P)]			C-43 [Z-(S)-(P)]				
S	-1.4437	-2.643	-1.1015	S	-0.7757	-3.3233	-0.9524
O	-1.2709	-3.8232	-0.1771	O	-0.5713	-3.4319	-2.4483
O	-2.8481	0.9378	-0.5866	O	-2.946	-0.1191	-0.7175
O	-3.6064	-3.9146	-2.0871	O	-3.6618	-0.8237	1.774
O	-7.0382	-4.5706	2.2161	O	-8.0486	-3.8656	0.2741
C	-0.1787	-1.4035	-0.7088	C	0.1473	-1.8326	-0.433
C	1.1642	-1.7145	-0.609	C	1.5161	-1.8392	-0.2489
H	1.4952	-2.743	-0.6867	H	2.0831	-2.7576	-0.346
C	2.0756	-0.6695	-0.4061	C	2.1608	-0.6255	0.0353
C	1.5882	0.6478	-0.3521	C	1.3886	0.5447	0.092
H	2.2905	1.4593	-0.2034	H	1.8778	1.4837	0.3221
C	0.2315	0.9663	-0.4662	C	0.0059	0.5584	-0.1289
C	-0.6756	-0.1039	-0.6193	C	-0.6235	-0.6735	-0.3845
C	-2.163	-0.073	-0.5472	C	-2.0842	-0.9553	-0.5431
C	-2.7054	-1.4542	-0.4596	C	-2.3181	-2.4275	-0.5203
C	-3.8865	-1.8607	0.0792	C	-3.4754	-3.0769	-0.227
C	-4.5164	-3.1836	-0.029	C	-4.6595	-2.5124	0.4373
C	-4.3979	-4.1866	-1.0186	C	-4.7892	-1.446	1.361
C	-5.138	-5.3556	-0.8751	C	-6.0622	-1.15	1.8459
H	-5.0567	-6.1468	-1.6072	H	-6.2048	-0.3295	2.535
C	-6.0157	-5.5299	0.2012	C	-7.178	-1.9126	1.4828
H	-6.5693	-6.4568	0.2701	H	-8.1429	-1.6395	1.8894
C	-6.1868	-4.5211	1.147	C	-7.04	-3.0197	0.6481
C	-5.4398	-3.3515	1.0081	C	-5.7705	-3.3158	0.154
C	-5.4887	-2.1398	1.8798	C	-5.3777	-4.492	-0.6819
H	-4.9522	-2.3234	2.8177	H	-5.6684	-4.3422	-1.728
H	-6.51	-1.8584	2.1484	H	-5.8542	-5.4173	-0.3484
C	-4.7682	-1.0296	1.0517	C	-3.8223	-4.5481	-0.5638
C	-3.3037	-4.9573	-3.0079	C	-3.773	0.3066	2.6315
H	-2.5884	-4.5299	-3.7083	H	-2.7575	0.6674	2.779
H	-4.1987	-5.2754	-3.5524	H	-4.2065	0.0313	3.5993
H	-2.8501	-5.8106	-2.496	H	-4.3708	1.0965	2.1679
C	-7.8252	-5.7392	2.3918	C	-9.3523	-3.6151	0.7769
H	-8.4205	-5.5665	3.2869	H	-9.9869	-4.3982	0.3654
H	-7.1992	-6.6264	2.5407	H	-9.7281	-2.6384	0.4508
H	-8.4943	-5.9058	1.5396	H	-9.3786	-3.6665	1.8716
C	-5.8127	-0.2383	0.2312	C	-3.2322	-5.1107	-1.866
H	-6.4852	0.2946	0.9104	H	-3.7659	-6.0319	-2.1201
H	-6.416	-0.9056	-0.39	H	-2.1755	-5.3622	-1.7892
H	-5.3152	0.4882	-0.4108	H	-3.3422	-4.4098	-2.6953
C	-4.0186	-0.0924	2.0106	C	-3.4184	-5.444	0.6298
H	-4.7054	0.2206	2.8031	H	-3.7204	-6.4777	0.4384
H	-3.6519	0.8021	1.5139	H	-3.8917	-5.1138	1.5577
H	-3.1768	-0.6054	2.4841	H	-2.3353	-5.427	0.7713
C	-0.1692	2.4001	-0.3953	C	-0.7122	1.8646	-0.0561
C	-0.8291	3.0157	-1.4642	C	-1.3556	2.3989	-1.1775
C	0.1982	3.1715	0.7118	C	-0.6863	2.6035	1.1308
C	-1.1243	4.3796	-1.43	C	-1.9783	3.6469	-1.1139
H	-1.089	2.4374	-2.3404	H	-1.3634	1.8469	-2.1075

xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

C	-0.1032	4.5361	0.767	C	-1.3048	3.8562	1.2094
H	0.7234	2.7114	1.5397	H	-0.1945	2.1997	2.0076
C	-0.755	5.1381	-0.3125	C	-1.9554	4.3701	0.0848
H	-0.9581	6.2007	-0.2952	H	-2.4447	5.3336	0.1383
C	3.5272	-0.9459	-0.2623	C	3.6277	-0.58	0.259
C	4.4815	-0.0956	-0.837	C	4.396	0.4839	-0.2323
C	3.9695	-2.0674	0.4528	C	4.2709	-1.5956	0.9792
C	5.8482	-0.3461	-0.6924	C	5.7757	0.5345	-0.0196
H	4.1646	0.7565	-1.4249	H	3.9222	1.2801	-0.792
C	5.3324	-2.3436	0.5859	C	5.6497	-1.559	1.2015
H	3.2519	-2.72	0.9339	H	3.6919	-2.4028	1.4097
C	6.2701	-1.4758	0.0164	C	6.3986	-0.4854	0.7078
H	7.327	-1.6793	0.1247	H	7.4604	-0.4322	0.9081
S	0.4539	5.5245	2.1597	S	6.4297	-2.8065	2.2334
S	-1.8516	5.1969	-2.8553	S	6.7216	1.9597	-0.5697
S	7.0511	0.7156	-1.5007	S	-1.3477	4.7434	2.7707
S	5.8772	-3.7431	1.572	S	-2.7142	4.3818	-2.5788
C	7.4562	2.036	-0.2082	C	-4.4768	3.6963	-2.6334
C	6.0187	-5.1642	0.3324	C	0.1737	5.8655	2.7256
C	6.2021	2.8315	0.1631	C	-5.109	4.4507	-3.8116
H	5.4535	2.1982	0.644	H	-4.5702	4.2586	-4.743
H	6.4655	3.626	0.87	H	-6.1416	4.113	-3.945
H	5.7512	3.2948	-0.7171	H	-5.1233	5.5292	-3.6366
C	8.0869	1.3985	1.0328	C	-5.2153	4.015	-1.3313
H	8.362	2.1812	1.7486	H	-4.7502	3.5183	-0.4774
H	7.3924	0.7215	1.5346	H	-5.2365	5.09	-1.138
H	8.9887	0.8391	0.7754	H	-6.2492	3.6584	-1.4004
C	8.4711	2.9348	-0.9283	C	-4.4647	2.1891	-2.9024
H	8.7799	3.743	-0.258	H	-3.939	1.9606	-3.8322
H	9.3644	2.376	-1.2179	H	-3.9965	1.6287	-2.0922
H	8.0395	3.3857	-1.8252	H	-5.4957	1.8288	-2.9987
C	4.663	-5.4507	-0.3187	C	0.0662	6.8715	1.5763
H	4.7525	-6.3112	-0.9911	H	-0.8389	7.4763	1.6634
H	3.9029	-5.6809	0.4307	H	0.9309	7.5443	1.5938
H	4.3173	-4.6024	-0.9134	H	0.0548	6.3726	0.6051
C	7.0791	-4.8513	-0.7268	C	1.4535	5.0341	2.6054
H	8.0512	-4.6575	-0.2685	H	2.3269	5.6951	2.6317
H	7.1846	-5.7052	-1.4054	H	1.5412	4.32	3.4271
H	6.8026	-3.9832	-1.3289	H	1.4847	4.4832	1.663
C	6.4593	-6.3493	1.2032	C	0.1241	6.5865	4.0798
H	5.7179	-6.5763	1.973	H	0.9711	7.2755	4.1562
H	6.5783	-7.2373	0.5746	H	-0.7949	7.1677	4.1887
H	7.4161	-6.151	1.6924	H	0.1866	5.8799	4.911
C	-3.7136	4.9252	-2.6723	C	6.9362	-4.1743	1.031
C	-0.979	5.4643	3.3906	C	7.9469	-3.6458	0.0099
C	-4.0643	3.4437	-2.8371	H	8.2702	-4.4618	-0.6461
H	-3.6283	2.8292	-2.048	H	7.5096	-2.8686	-0.6203
H	-5.1526	3.3192	-2.7902	H	8.8294	-3.2334	0.5034
H	-3.722	3.0649	-3.803	C	7.5898	-5.2219	1.9433
C	-4.3048	5.7514	-3.8232	H	6.8847	-5.5974	2.6889
H	-3.9361	5.406	-4.7925	H	7.9276	-6.0697	1.3391
H	-5.3945	5.6477	-3.8215	H	8.4576	-4.8111	2.4648

xyz-Koordinaten der DFT-optimierten Geometrien

H	-4.0636	6.8121	-3.7203	C	5.7091	-4.7635	0.3302
C	-4.2029	5.4551	-1.3223	H	4.9879	-5.1502	1.0534
H	-3.7625	4.8973	-0.4934	H	5.2091	-4.0207	-0.2952
H	-3.9593	6.5126	-1.1982	H	6.0172	-5.5894	-0.3204
H	-5.291	5.3434	-1.2566	C	7.2601	1.5295	-2.3303
C	-1.2682	4.0219	3.8149	C	8.1436	0.2794	-2.3319
H	-0.3836	3.553	4.2515	H	8.49	0.074	-3.351
H	-2.0662	4.0122	4.5659	H	9.0192	0.4122	-1.6932
H	-1.6004	3.4141	2.9708	H	7.5942	-0.5988	-1.9864
C	-2.2277	6.1186	2.7934	C	8.0683	2.7612	-2.7623
H	-3.0346	6.1198	3.5351	H	8.4336	2.6159	-3.7837
H	-2.0308	7.152	2.5005	H	7.4554	3.6657	-2.7483
H	-2.5845	5.5741	1.9168	H	8.9328	2.9196	-2.1129
C	-0.4596	6.2827	4.581	C	6.0427	1.3402	-3.2392
H	-1.2269	6.3184	5.3608	H	5.4131	2.2324	-3.2493
H	0.4397	5.8349	5.011	H	6.3759	1.146	-4.2648
H	-0.2275	7.3097	4.2882	H	5.4331	0.4905	-2.9246

10 Literaturverzeichnis

- [1] O. Morsch, *Licht und Materie eine physikalische Beziehungsgeschichte.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [2] R. Schmidt, *Wellen, Teilchen, Quanten eine heiter Saloppe Geschichte der Quantenphysik.*, Berlin, **2017**.
- [3] W. Kinnebrock, *Bedeutende Theorien des 20. Jahrhunderts : Relativitätstheorie, Kosmologie, Quantenmechanik und Chaostheorie*, De Gruyter Oldenbourg, Berlin / Boston, **2013**.
- [4] U. Hartje, *Albert Einstein's Hypothetical Question Basic Ideas for a Compatible Physics and a Consistent Natural Science*, Berlin, **2004**.
- [5] V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics*, Wiley-VCH, **2014**.
- [6] DIN 5031 Teil 7, *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Benennung der Wellenlängenbereiche*, Deutsches Institut Für Normung (Hrsg.), **1984**.
- [7] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049–1070.
- [8] D. Harris, M. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy an Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications, New York, **2014**.
- [9] P. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1927**, 114, 243–265.
- [10] L. A. Huber, "Indigoid Molecular Motors and Switches", Ludwig-Maximilians-Universität München, **2019**.
- [11] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik - Eine Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer Verlag, Berlin, **1980**.
- [12] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [13] H. H. Jaffé, A. L. Miller, *J. Chem. Educ.* **1966**, 43, 469–473.
- [14] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [15] P. Meredith, J. Riesz, *Photochem. Photobiol.* **2004**, 79, 211.
- [16] K. Grill, *Scifinder suche mit „photo*“*, <https://scifinder-n.cas.org/> aufgerufen am **24.09.2022**.
- [17] N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1052–1103.
- [18] D. Kare, "Photochemical Reaction", <https://testbook.com/learn/chemistry-photochemical-reaction/>, aufgerufen am **26.08.2022**.
- [19] Z. C. Kornblum, "Photochemistry", *Encycl. Am.* **2010**.
- [20] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Elsevier, München, **2004**.
- [21] B. Finkler, C. Spies, M. Vester, F. Walte, K. Omlor, I. Riemann, M. Zimmer, F. Stracke, M. Gerhards, G. Jung, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, 13, 548–562.
- [22] J. A. Barltrop, P. Schofield, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 697–699.
- [23] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, De Gruyter Oldenbourg, **2011**.
- [24] C. G. Bochet, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **2002**, 2, 125–142.
- [25] P. Wang, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 452–464.
- [26] E. Paterno, G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.* **1909**, 39, 341.

- [27] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 2911–2913.
- [28] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [29] C. Stephenson, T. Yoon, D. W. C. MacMillan, *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**.
- [30] W. Adam, T. Oppenlaender, G. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3921–3924.
- [31] E. F. Kiefer, C. H. Tanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4478–4480.
- [32] I. Ernest, *Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*, Springer Verlag, **1972**.
- [33] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., **1978**.
- [34] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, **2001**.
- [35] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639–665.
- [36] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [37] J. Volarić, W. Szymanski, N. A. Simeth, B. L. Feringa, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 12377–12449.
- [38] K. Nakatani, J. Piard, P. Yu, R. Métivier, *Introduction: Organic Photochromic Molecules*, Wiley-VCH, **2016**.
- [39] D. Ray, J. T. Foy, R. P. Hughes, I. Arahamian, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 757–762.
- [40] J. Weinstein, G. M. Wyman, J. Weinstein, **1956**, *170*.
- [41] B. Maerz, S. Wiedbrauk, S. Oesterling, E. Samoylova, A. Nenov, P. Mayer, R. De Vivie-Riedle, W. Zinth, H. Dube, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 13984–13992.
- [42] L. Köttner, M. Schildhauer, S. Wiedbrauk, P. Mayer, H. Dube, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 10712–10718.
- [43] Z. L. Pianowski, *Molecular Photoswitches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2022**.
- [44] J. Boelke, S. Hecht, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1–14.
- [45] Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Chem. Soc.* **1954**, 297–303.
- [46] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803–808.
- [47] H. Stobbe, K. Leuner, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1905**, *38*, 3897–3903.
- [48] H.-R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 130–131.
- [49] R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1547–1557.
- [50] J.-M. Lehn, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 5910–5915.
- [51] M. Sacherer, F. Hampel, H. Dube, “*Fourfold Double-Bond Substituted Hemiindigo: Highly Functionalized Red-Light Responsive Photoswitches*”, *ChemRxiv* **2022**, Preprint.
- [52] M. Dong, A. Babalhavaeji, S. Samanta, A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2662–2670.
- [53] S. Wiedbrauk, H. Dube, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4266–4274.
- [54] S. Thumser, L. Köttner, N. Hoffmann, P. Mayer, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18251–18260.

- [55] M. W. H. Hoorens, M. Medved, A. D. Laurent, M. Di Donato, S. Fanetti, L. Slappendel, M. Hilbers, B. L. Feringa, W. Jan Buma, W. Szymanski, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–11.
- [56] M. Li, S. Yang, W. Liang, X. Zhang, D. Qu, *Dye. Pigment.* **2019**, *166*, 239–244.
- [57] D. Hean, L. G. Alde, M. O. Wolf, *J. Mater. Chem. C* **2021**.
- [58] J. Orrego-Hernández, A. Dreos, K. Moth-Poulsen, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1478–1487.
- [59] S. L. Broman, M. B. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21172–21182.
- [60] T. B. Shrestha, M. Kalita, M. R. Pokhrel, Y. Liu, D. L. Troyer, C. Turro, S. H. Bossmann, H. Dürr, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1903–1909.
- [61] A. Lennartson, A. Roffey, K. Moth-Poulsen, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1457–1465.
- [62] T. Koshido, T. Kawai, K. Yoshino, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6110–6114.
- [63] D. T. Nguyen, M. Freitag, C. Gutheil, K. Sotthewes, B. J. Tyler, M. Böckmann, M. Das, F. Schlüter, N. L. Doltsinis, H. F. Arlinghaus, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 13651–13656.
- [64] I. V. Malyar, E. Titov, N. Lomadze, P. Saalfrank, S. Santer, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 104703.
- [65] K. Imato, K. Momota, N. Kaneda, I. Imae, Y. Ooyama, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 8289–8296.
- [66] T. J. Kucharski, Y. Tian, S. Akbulatov, R. Boulatov, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4449–4472.
- [67] M. J. Fuchter, *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 11436–11447.
- [68] K. Hoffmann, M. Guentner, P. Mayer, H. Dube, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1244–1252.
- [69] M. Sauer, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 9433–9434.
- [70] A. Gerwien, B. Jehle, M. Irmler, P. Mayer, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3029–3038.
- [71] B. L. Feringa, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 11060–11078.
- [72] J. P. Sauvage, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 11080–11093.
- [73] J. F. Stoddart, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 11094–11125.
- [74] M. Baroncini, S. Silvi, A. Credi, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 200–268.
- [75] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Synthetic Molecular Motors and Mechanical Machines*, **2007**.
- [76] Z. Bu, D. J. E. Callaway, *Adv. Protein Chem. Struct. Biol.* **2011**, *83*, 163–221.
- [77] B. Lau, O. Kedem, J. Schwabacher, D. Kwasnieski, E. A. Weiss, *Mater. Horizons* **2017**, *4*, 310–318.
- [78] I. Derényi, M. Bier, R. D. Astumian, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 903–906.
- [79] R. Feynman, *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, **1963**.
- [80] R. D. Astumian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5067–5083.
- [81] S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081–10206.
- [82] R. D. Astumian, I. Derényi, *Eur. Biophys. J.* **1998**, *27*, 474–489.
- [83] M. N. Chatterjee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4058–4073.
- [84] H. Li, C. Cheng, P. R. McGonigal, A. C. Fahrenbach, M. Frasconi, W. G. Liu, Z. Zhu, Y. Zhao, C. Ke, J. Lei, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18609–18620.

- [85] A. Carlone, S. M. Goldup, N. Lebrasseur, D. A. Leigh, A. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8321–8323.
- [86] V. Serreli, C. F. Lee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Nature* **2007**, *445*, 523–527.
- [87] J. V. Hernández, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Science* **2004**, *306*, 1532–1537.
- [88] M. R. Wilson, J. Solà, A. Carlone, S. M. Goldup, N. Lebrasseur, D. A. Leigh, *Nature* **2016**, *534*, 235–240.
- [89] R. Iino, K. Kinbara, Z. Bryant, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1–4.
- [90] Koumura N., Zijlstra R. W. J., van Delden R. A., Harada N., Feringa B. L., *Nature* **1999**, *401*, 152–154.
- [91] D. R. S. Pooler, A. S. Lubbe, S. Crespi, B. L. Feringa, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14964–14986.
- [92] D. Roke, M. Sen, W. Danowski, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7622–7627.
- [93] C. Zhang, Z. Jiang, Y. Qin, Y. Fu, Q. Li, Y. Zhang, M.-H. Zeng, *Mater. Today Chem.* **2022**, *26*, 101036.
- [94] J. Bauer, L. Hou, J. C. M. Kistemaker, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4446–4455.
- [95] A. Faulkner, T. Van Leeuwen, B. L. Feringa, S. J. Wezenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13597–13603.
- [96] J. C. M. Kistemaker, P. Štacko, J. Visser, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 890–896.
- [97] L. Greb, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13114–13117.
- [98] L. Greb, A. Eichhöfer, J. M. Lehn, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 14345–14348.
- [99] M. Guentner, M. Schildhauer, S. Thumser, P. Mayer, D. Stephenson, P. J. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8406.
- [100] Publikationen der Gruppe Dube, <https://www.chemistry.nat.fau.eu/dube-group/publications/>, aufgerufen am **28.11.2022**.
- [101] A. Gerwien, P. Mayer, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16442–16446.
- [102] A. Gerwien, P. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–7.
- [103] A. Nikiforov, J. A. Gamez, W. Thiel, M. Filatov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 105–110.
- [104] M. Filatov, M. Paolino, S. K. Min, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4995–5001.
- [105] M. Filatov, M. Paolino, S. K. Min, C. H. Choi, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5247–5250.
- [106] J. Wang, B. Oruganti, B. Durbeej, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6952–6956.
- [107] B. Oruganti, J. Wang, B. Durbeej, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4818–4821.
- [108] J. Wang, B. Durbeej, *ChemistryOpen* **2018**, *7*, 583–589.
- [109] M. Filatov(Gulak), M. Paolino, R. Pierron, A. Cappelli, G. Giorgi, J. Léonard, M. Huix-Rotllant, N. Ferré, X. Yang, D. Kaliakin, et al., *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1–10.
- [110] I. Aprahamian, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 347–358.
- [111] V. García-López, D. Liu, J. M. Tour, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 79–124.
- [112] R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. Serrano Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163.

- [113] T. Kudernac, N. Ruangsapapichat, M. Parschau, B. MacIá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K. H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, *479*, 208–211.
- [114] R. A. Van Delden, M. K. J. Ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, *437*, 1337–1340.
- [115] M. M. Pollard, M. K. J. Ter Wiel, R. A. Van Delden, J. Vicario, N. Koumura, C. R. Van Den Brom, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 11610–11622.
- [116] K.-Y. Chen, O. Ivashenko, G. T. Carroll, J. Robertus, J. C. M. Kistemaker, G. London, W. R. Browne, P. Rudolf, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3219–3224.
- [117] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2330–2334.
- [118] J. Chen, K. Y. Chen, G. T. Carroll, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12641–12644.
- [119] G. London, G. T. Carroll, T. Fernández Landaluce, M. M. Pollard, P. Rudolf, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2009**, 1712–1714.
- [120] Y. Jiang, W. Danowski, B. L. Feringa, L. Heinke, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, akzeptiertes Manuskript e202214202.
- [121] F. Xu, B. L. Feringa, *Adv. Mater.* **2022**, 2204413.
- [122] J. T. Foy, Q. Li, A. Goujon, J. R. Colard-Itté, G. Fuks, E. Moulin, O. Schiffmann, D. Dattler, D. P. Funeriu, N. Giuseppone, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 540–545.
- [123] Q. Li, G. Fuks, E. Moulin, M. Maaloum, M. Rawiso, I. Kulic, J. T. Foy, N. Giuseppone, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 161–165.
- [124] A. S. Lubbe, C. Böhmer, F. Tosi, W. Szymanski, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11008–11018.
- [125] D. J. Van Dijken, J. Chen, M. C. A. Stuart, L. Hou, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 660–669.
- [126] J. Chen, F. K. C. Leung, M. C. A. Stuart, T. Kajitani, T. Fukushima, E. Van Der Giessen, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 132–138.
- [127] M. M. Lerch, M. J. Hansen, G. M. van Dam, W. Szymanski, B. L. Feringa, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 10978–10999.
- [128] M. S. Pshenichnikov, N. V. Hoang, L. Pfeifer, S. Crespi, B. L. Feringa, *Opt. InfoBase Conf. Pap.* **2022**, *410*, 1–9.
- [129] V. García-López, F. Chen, L. G. Nilewski, G. Duret, A. Aliyan, A. B. Kolomeisky, J. T. Robinson, G. Wang, R. Pal, J. M. Tour, *Nature* **2017**, *548*, 567–572.
- [130] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075.
- [131] B. M. Neilson, C. W. Bielawski, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1874–1885.
- [132] J. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, *331*, 1429–1423.
- [133] D. Zhao, T. M. Neubauer, B. L. Feringa, *Nat. Commun.* **2015**, *6*.
- [134] R. Dorel, B. L. Feringa, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 785–789.
- [135] D. Zhao, T. Van Leeuwen, J. Cheng, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 250–256.
- [136] Lebenslauf Henry Dube, https://www.chemistry.nat.fau.eu/dube-group/the-team/#collapse_0, aufgerufen am **28.11.2022**.
- [137] P. Friedländer, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 1060–1066.

- [138] V. Izmailski, M. A. Mostoslavskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1961**, 27, 601–604.
- [139] T. Yamaguchi, T. Seki, T. Tamaki, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 649–656.
- [140] T. Seki, T. Tamaki, T. Yamaguchi, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 657–663.
- [141] K. Ichimura, T. Seki, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **1990**, 19, 1645–1646.
- [142] T. Cordes, T. Schadendorf, B. Priewisch, K. Rück-Braun, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 581–588.
- [143] T. Cordes, D. Weinrich, S. Kempa, K. Riesselmann, S. Herre, C. Hoppmann, K. Rück-Braun, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 428, 167–173.
- [144] C. Mukherjee, S. Kamila, A. De, *Tetrahedron* **2003**, 59, 4767–4774.
- [145] A. Nenov, T. Cordes, T. T. Herzog, W. Zinth, R. De Vivie-Riedle, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 13016–13030.
- [146] S. Wiedbrauk, B. Maerz, E. Samoylova, A. Reiner, F. Trommer, P. Mayer, W. Zinth, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12219–12227.
- [147] F. Kink, M. P. Collado, S. Wiedbrauk, P. Mayer, H. Dube, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23, 6237–6243.
- [148] R. Navrátil, S. Wiedbrauk, J. Jašík, H. Dube, J. Roithová, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 6868–6876.
- [149] V. Josef, F. Hampel, H. Dube, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, akzeptiertes Manuskript e202210855.
- [150] S. Wiedbrauk, B. Maerz, E. Samoylova, P. Mayer, W. Zinth, H. Dube, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 1585–1592.
- [151] A. Gerwien, T. Reinhardt, P. Mayer, H. Dube, *Org. Lett.* **2018**, 20, 232–235.
- [152] K. Stallhofer, M. Nuber, F. Schüppel, S. Thumser, H. Iglev, R. De Vivie-Riedle, W. Zinth, H. Dube, *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 4390–4400.
- [153] M. Guentner, E. Uhl, P. Mayer, H. Dube, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 16433–16436.
- [154] E. Uhl, F. Wolff, S. Mangal, H. Dube, E. Zanin, *Angew. Chemie* **2021**, 133, 1207–1216.
- [155] H. Dube, J. Rebek, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51, 3207–3210.
- [156] S. Herre, T. Schadendorf, I. Ivanov, C. Herrberger, W. Steinle, K. Rück-Braun, R. Preissner, H. Kuhn, *ChemBioChem* **2006**, 7, 1089–1095.
- [157] E. Uhl, S. Thumser, P. Mayer, H. Dube, *Angew. Chemie* **2018**, 130, 11231–11235.
- [158] M. Schildhauer, F. Rott, S. Thumser, P. Mayer, R. de Vivie-Riedle, H. Dube, *ChemPhotoChem* **2019**, 3, 365–371.
- [159] E. Uhl, P. Mayer, H. Dube, *Adv. Mater.* **2020**, 59, 5779–5786.
- [160] R. Wilcken, L. Huber, K. Grill, M. Guentner, M. Schildhauer, S. Thumser, E. Riedle, H. Dube, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, 13507–13512.
- [161] K. Grill, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 19300–19307.
- [162] T. Bartelmann, F. Gnannt, M. Zitzmann, P. Mayer, H. Dube, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 3651–3659.
- [163] L. A. Huber, S. Thumser, K. Grill, D. Voßiek, N. N. Bach, P. Mayer, H. Dube, *Chem. - A Eur. J.* **2021**, 10758.
- [164] R. Wilcken, A. Gerwien, L. A. Huber, H. Dube, E. Riedle, *ChemPhotoChem* **2022**, 6, 26–29.

- [165] F. Kohl, A. Gerwien, F. Hampel, P. Mayer, H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2847–2852.
- [166] N. N. Bach, V. Josef, H. Maid, H. Dube, *Angew. Chemie* **2022**, *134*.
- [167] A. Gerwien, F. Gnannt, P. Mayer, H. Dube, *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 670–676.
- [168] B. L. Regen-Pregizer, P. Mayer, F. Hampel, H. Dube, „A Photochemical Method to Evidence Directional Molecular Motions“, *ChemRxiv* **2022**.
- [169] K. Hoffmann, P. Mayer, H. Dube, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1979–1983.
- [170] L. A. Huber, K. Hoffmann, S. Thumser, N. Böcher, P. Mayer, H. Dube, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 14536–14539.
- [171] S. Wiedbrauk, T. Bartelmann, S. Thumser, P. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–9.
- [172] R. Wilcken, M. Schildhauer, F. Rott, L. A. Huber, M. Guentner, S. Thumser, K. Hoffmann, S. Oesterling, R. De Vivie-Riedle, E. Riedle, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5311–5318.
- [173] A. Gerwien, M. Schildhauer, S. Thumser, P. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–9.
- [174] K. H. Meyer, K. Schuster, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 819–823.
- [175] D. A. Engel, S. S. Lopez, G. B. Dudley, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6988–6996.
- [176] L. Aurelio, R. Volpe, R. Halim, P. J. Scammells, B. L. Flynn, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1974–1978.
- [177] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- [178] P. Lemmen, D. Lenoir, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2300–2313.
- [179] P. Lemmen, D. Lenoir, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3112–3119.
- [180] C. Glaser, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.
- [181] M. Edens, D. Boerner, C. R. Chase, D. Nass, M. D. Schiavelli, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3403–3408.
- [182] K. Omura, A. K. Sharma, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 957–962.
- [183] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651–1660.
- [184] F. L. Haut, C. Habiger, L. A. Wein, K. Wurst, M. Podewitz, T. Magauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1216–1223.
- [185] A. McKillop, W. R. Sanderson, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6145–6166.
- [186] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11–15.
- [187] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870–2871.
- [188] R. Norrish, G. Porter, *Nature* **1949**, *164*, 658.
- [189] G. Porter, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1950**, *200*, 284–300.
- [190] U. Megerle, R. Lechner, B. König, E. Riedle, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1400–1406.
- [191] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schriever, C. F. Sailer, E. Riedle, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2009**, *96*, 215–231.
- [192] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2000**, *71*, 457–465.
- [193] C. F. Sailer, E. Riedle, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1487–1498.

- [194] E. Riedle, M. Bradler, M. Wenninger, C. F. Sailer, I. Pugliesi, *Faraday Discuss.* **2013**, *163*, 139–158.
- [195] T. Cordes, T. Schadendorf, M. Lipp, K. Rück-Braun, Z. W., *Springer Ser. Chem. Phys.* **2009**, *92*, 319–321.
- [196] T. Cordes, C. Elsner, T. T. Herzog, C. Hoppmann, T. Schadendorf, W. Summerer, K. Rück-Braun, W. Zinth, *Chem. Phys.* **2009**, *358*, 103–110.
- [197] M. Klok, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9124–9131.
- [198] S. L. Mejlsøea, J. B. Christensen, *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, *51*, 1051–1057.
- [199] N. Etomi, T. Kumamoto, W. Nakanishi, T. Ishikawa, *Beilstein J. Org. Chem.* **2008**, *4*, 2–9.
- [200] M. Zarei, M. Mohamadzadeh, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5832–5840.
- [201] S. Punna, M. G. Finn, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4093–4095.
- [202] H. E. Zimmerman, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1920–1923.
- [203] F. Bureš, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [204] P. R. Schreiner, A. Wittkopp, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 217–220.
- [205] A. Wittkopp, P. R. Schreiner, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 407–414.
- [206] P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289–296.
- [207] Z. Zhang, Z. Bao, H. Xing, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3151–3162.
- [208] G. Foli, C. S. D’Elia, M. Fochi, L. Bernardi, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 66490–66494.
- [209] C. M. McGuirk, J. Mendez-Arroyo, A. M. Lifschitz, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16594–16601.
- [210] L. Osorio-Planes, C. Rodríguez-Esrich, M. A. Pericàs, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1704–1707.
- [211] S. F. Pizzolato, B. S. L. Collins, T. van Leeuwen, B. L. Feringa, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 6174–6184.
- [212] M. Vlatković, J. Volarić, B. S. L. Collins, L. Bernardi, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8285–8294.
- [213] G. De Bo, D. A. Leigh, C. T. McTernan, S. Wang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7077–7081.
- [214] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, et al., *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [215] W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419–1433.
- [216] L. Pauling, R. B. Corey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1951**, 729–740.
- [217] L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1951**, 205–211.
- [218] P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305–1323.
- [219] D. Brynn Hibbert, P. Thordarson, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12792–12805.
- [220] K. A. Connors, *Binding Constants*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [221] J. L. Atwood, J.-M. Lehn, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, New York, **1996**.
- [222] K. Kavallieratos, S. R. De Gala, D. J. Austin, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2325–2326.

- [223] J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, D. B. Collum, *Angew. Chemie* **2013**, *125*, 12218–12234.
- [224] G. Dessole, R. P. Herrera, A. Ricci, *Synlett* **2004**, 2374–2378.
- [225] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226–248.
- [226] J. H. van't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*, **1884**.
- [227] A. A. Dudinskaya, G. A. Shvekhgeimer, S. S. Novikov, V. I. Slovetskii, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. 1* **1961**, 168.
- [228] E. D. Hoganson, "Photocycloaddition Reactions of Trans-[Beta]-Nitrostyrene", Iowa State University, **1965**.
- [229] E. Zandvoort, E. M. Geertsema, B. J. Baas, W. J. Quax, G. J. Poelarends, *ChemBioChem* **2012**, *13*, 1869–1873.
- [230] M. Z. Kassaei, M. A. Nassari, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2000**, *136*, 41–48.
- [231] B. Priebs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1884**, *225*, 319–364.
- [232] J. Meisenheimer, F. Heim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *355*, 260–267.
- [233] D. B. Miller, P. W. Flanagan, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3912–3918.
- [234] H. X. He, D. M. Du, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16349–16358.
- [235] X. Ni, X. Li, Z. Wang, J. P. Cheng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1786–1789.
- [236] F. E. Held, S. B. Tsogoeva, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 645–667.
- [237] J. Guang, S. Rout, M. Bihani, A. J. Larson, H. D. Arman, J. C. G. Zhao, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2648–2651.
- [238] M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901–4902.
- [239] T. Okino, S. Nakamura, T. Furukawa, Y. Takemoto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 625–627.
- [240] J. P. Malerich, K. Hagihara, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14416–14417.
- [241] Y. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 593–601.
- [242] X. Li, H. Deng, B. Zhang, J. Li, L. Zhang, S. Luo, J. P. Cheng, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 450–455.
- [243] J. Alemán, A. Parra, H. Jiang, K. A. Jørgensen, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 6890–6899.
- [244] H. L. Song, K. Yuan, X. Y. Wu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1012–1014.
- [245] H. P. Deng, Y. Wei, M. Shi, *European J. Org. Chem.* **2011**, 1956–1960.
- [246] A. Rostami, A. Colin, X. Y. Li, M. G. Chudzinski, A. J. Lough, M. S. Taylor, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3983–3992.
- [247] N. Busschaert, I. L. Kirby, S. Young, S. J. Coles, P. N. Horton, M. E. Light, P. A. Gale, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 4426–4430.
- [248] L. Qin, A. Hartley, P. Turner, R. B. P. Elmes, K. A. Jolliffe, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4563–4572.
- [249] B. L. Zhao, J. H. Li, D. M. Du, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 994–1018.
- [250] W. Yang, D. M. Du, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1241–1246.
- [251] G. Jakab, C. Tancon, Z. Zhang, K. M. Lippert, P. R. Schreiner, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1724–1727.

- [252] M. Bérouti, “*Synthesis and Evaluation of Two HTI-Based Molecular Motors Controlling Catalysis*”, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2019**.
- [253] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 202–220.
- [254] D. L. Allara, *Nature* **2005**, *437*, 638–639.
- [255] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 1533–1554.
- [256] T. van Leeuwen, A. S. Lubbe, P. Štacko, S. J. Wezenberg, B. L. Feringa, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 96.
- [257] P. B. Dzhevakov, M. A. Topchiy, D. A. Zharkova, O. S. Morozov, A. F. Asachenko, M. S. Nechaev, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 977–983.
- [258] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [259] J. Takagi, K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8001–8006.
- [260] R. Müller, “*Miyaura-Borylierung*”, <https://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/miyaura-borylierung.htm>, aufgerufen am **22.05.2021**.
- [261] L. Liu, W. Wang, C. Xiao, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *749*, 83–87.
- [262] W. Zerong, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents.*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [263] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [264] C. R. Johnson, M. P. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11014–11015.
- [265] J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307–1309.
- [266] R. Frenette, R. W. Friesen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9177–9180.
- [267] W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575–5578.
- [268] D. D. Dolliver, B. T. Bhattarai, A. Pandey, M. L. Lanier, A. S. Bordelon, S. Adhikari, J. A. Dinsler, P. F. Flowers, V. S. Wills, C. L. Schneider, et al., *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3676–3687.
- [269] B. Saito, G. C. Fu, *Chemtracts* **2008**, *21*, 308–309.
- [270] J. V. Kingston, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2816–2822.
- [271] C. Baillie, L. Zhang, J. Xiao, *J. Org. Chem.* **2004**, 7779–7782.
- [272] J. Han, Y. Liu, R. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2060–2061.
- [273] B. H. Lipshutz, T. B. Petersen, A. R. Abela, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1333–1336.
- [274] K. G. Thomas, B. I. Ipe, P. K. Sudeep, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 1731–1738.
- [275] T. Bian, Z. Chu, R. Klajn, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1–17.
- [276] B. K. Pathem, S. A. Claridge, Y. B. Zheng, P. S. Weiss, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 605–630.
- [277] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- [278] S. Amirjalayer, A. Bakker, M. Freitag, F. Glorius, H. Fuchs, *Angew. Chemie* **2020**, *132*, 21416–21422.
- [279] V. Sashuk, G. Sobczak, I. Misztalewska-Turkowicz, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 5306–5314.
- [280] R. P. Hsung, J. R. Babcock, C. E. D. Chidsey, L. R. Sita, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4525–4528.
- [281] E. J. Kragulj, J. L. Gustafson, D. B. Grotjahn, *Synlett* **2007**, 2851–2854.

- [282] J. Sheng, S. Crespi, B. L. Feringa, S. J. Wezenberg, *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 3874–3879.
- [283] P. Angelova, E. Solel, G. Parvari, A. Turchanin, M. Botoshansky, A. Götzhäuser, E. Keinan, *Langmuir* **2013**, 29, 2217–2223.
- [284] J. Homberg, M. Lindner, L. Gerhard, K. Edelmann, T. Frauhammer, Y. Nahas, M. Valášek, M. Mayor, W. Wulfhekel, *Nanoscale* **2019**, 11, 9015–9022.
- [285] Z. Q. Li, J. H. Tang, Y. W. Zhong, *Chem. - An Asian J.* **2019**, 14, 3119–3126.
- [286] S. Dery, I. Alshanski, E. Mervinetsky, D. Feferman, S. Yitzchaik, M. Hurevich, E. Gross, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6233–6236.
- [287] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1805–1834.
- [288] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 733–740.
- [289] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3456–3465.
- [290] K. Seufert, "Powerpoint: STM Results of Motor 2.0 with Modified Anker Position", Technische Universität München, unveröffentlichte Daten, **2020**.
- [291] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 6242–6248.
- [292] Y. Lei, S. Yang, M. Wu, G. Wilde, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1247–1258.
- [293] F. Besenbacher, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, *Mater. Today* **2005**, 8, 26–30.
- [294] B. Wang, P. Král, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 1–4.
- [295] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [296] P. Bouguer, *Essai d'optique, Sur La Gradation de La Lumière.*, Paris, **1729**.
- [297] J. H. Lambert, *Photometria, Sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae.*, Sumptibus Viduae Eberhardi Klett, Augsburg, **1760**.
- [298] A. Beer, *Ann. Phys.* **1852**, 162, 78–88.
- [299] M. Pörtner, "Adsorption of Phthalocyanine-Complexes on Hexagonal Boron Nitride Templates", Technische Universität München, **2020**.
- [300] Z. Sven, "Der Aufbau eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops und Strukturuntersuchungen auf vicinalen Kupferoberflächen", Freie Universität Berlin, **2000**.
- [301] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 805–813.
- [302] G. Gamow, *Zeitschrift für Phys.* **1928**, 51, 204–212.
- [303] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy: Second Edition*, Oxford University Press, Oxford, **2007**.
- [304] D. A. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, Wiley-VCH Inc., New York, **2001**.
- [305] W. Klaus, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. Volume 1, 1.1 Experimental Methods, 1.2 Surface Science under Environmental Conditions.*, Elsevier, Amsterdam, **1944**.
- [306] E. DM, S. EK, *Nature* **1990**, 344, 524.

- [307] B. Neu, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Mod. Phys. Lett. B* **1995**, *09*, 963–969.
- [308] G. Meyer, S. Zöphel, K. H. Rieder, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1996**, *63*, 557–564.
- [309] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. D. Chen, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 2602–2605.
- [310] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **1983**, 236.
- [311] L. E. C. Van De Leemput, H. Van Kempen, *Reports Prog. Phys.* **1992**, *55*, 1165–1240.
- [312] K. Schwetlick, *Lehrwerk Chemie, Lehrbuch 6: Chemische Kinetik; Für Universitäten u. Hochschulen*, Dt. Verlag F. Grundstoffind., **1973**.
- [313] A. E. Hargrove, Z. Zhong, J. L. Sessler, E. V. Anslyn, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 348–354.
- [314] P. Job, *Ann. Chim.* **1928**, *9*, 113–203.
- [315] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, et al., *Gaussian 16, Revision A.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [316] R. D. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, *GaussView 5.0.8*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [317] K. Hoffmann, “*Synthese und Charakterisierung HTI-basierter potentieller Einfachbindungs-Rotationsmotoren*,” Ludwig-Maximilians-Universität, **2016**.
- [318] R. T. Hart, R. F. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3286–3287.
- [319] C. H. Fawcett, R. L. Wain, F. Wightman, *Ann. appl. Biol.* **1955**, *43*, 342–355.
- [320] C. H. Fawcett, R. M. Pascal, M. B. Pybus, H. F. Taylor, R. L. Wain, F. Wightman, *Proc. R. Soc. London. Ser. B, Biol. Sci.* **1959**, *150*, 95–119.
- [321] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1150–1156.
- [322] K. Hoffmann, “*Untersuchung des Schaltverhaltens von symmetrischen und nicht-symmetrischen Hemithioindigo Bichromophoren*”, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2015**.
- [323] M. Guentner, “*Molekulare Motoren und Rezeptoren auf Basis von Hemithioindigo*”, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2016**.
- [324] E. Gagnon, S. D. Halperin, V. Métivaud, K. E. Maly, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 399–406.
- [325] G. G. Levkovskaya, Y. I. Kryukova, Y. A. Moskvichev, G. S. Mironov, G. G. Kryukova, V. B. Kazimirovskaya, L. N. Kholdeeva, A. N. Mirskova, M. G. Voronkov, *Pharm. Chem. J.* **1984**, *18*, 249–235.
- [326] A. A. Spinella, T. Caruso, M. Martino, C. Sessa, *Synlett* **2001**, 1971–1973.
- [327] G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3650–3656.
- [328] O. A. Battenberg, M. B. Nodwell, S. A. Sieber, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6075–6087.
- [329] L. Iannazzo, D. Soroka, S. Triboulet, M. Fonvielle, F. Compain, V. Dubee, J.-L. Mainardi, J.-E. Hugonnet, E. Braud, M. Arthur, et al., *J. Med. Chem.* **2016**, 3427–3438.
- [330] S. H. Chanteau, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8750–8766.
- [331] F. K. Cheung, A. M. Hayes, D. J. Morris, M. Wills, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1093–1103.
- [332] P. Horváth, P. Šebej, T. Šolomek, P. Klán, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1299–1311.
- [333] B. Stridsberg, S. Allenmark, *Acta. Chem. Scand. B* **1974**, *28*, 591–593.

- [334] J. Nakayama, S. Dan, M. Hoshino, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 413–414.
- [335] M. Gholinejad, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 257–259.
- [336] F. Runge, Z. El-Hewehi, H.-J. Renner, E. Taeger, *J. Prakt. Chemie* **1960**, *11*, 284–308.
- [337] E. Fanghänel, *J. Prakt. Chemie* **1975**, *317*, 123–136.
- [338] A. V. Shastin, V. N. Korotchenko, V. G. Nenajdenko, E. S. Balenkova, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6557–6563.
- [339] M. Flores-Jarillo, D. Mendoza-Espinosa, V. Salazar-Pereda, S. González-Montiel, *Organometallics* **2017**, *36*, 4305–4312.
- [340] G. Knöpfer, *Monatshefte für Chemie* **1908**, *30*, 29–38.
- [341] R. A. Squitieri, G. P. Shearn-Nance, J. E. Hein, J. T. Shaw, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5278–5284.
- [342] M. Moreno-Mañas, M. Teixido, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 1439–1441.
- [343] P. Liu, G. Xu, J. Sun, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1858–1861.
- [344] L. Köttner, F. Wolff, P. Mayer, E. Zanin, H. Dube, „*Rhodanine-Based Chromophores: Fast Access to Capable Photoswitches and Application in Light-Induced Apoptosis*“, *ChemRxiv* **2023**.