

Inhaltsverzeichnis

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
1.1	PHOTOCHROMIE	1
2	<u>ZIELSETZUNG</u>	5
3	<u>ALLGEMEINER TEIL</u>	9
3.1	SYNTHESE EINES AZOBENZOL-BASIERTEN ASYMMETRISCHEN DISULFIDS FÜR DIE PRÄPARATION ANORGANISCH-ORGANISCHER HYBRIDSYSTEME	9
3.1.1	SELBSTORGANISIERENDE MONOLAGEN – ALLGEMEINES KONZEPT UND SAMS AUF GOLD(111)	9
3.1.2	AZOBENZOLE ALS PHOTOCHROME SYSTEME	13
3.1.3	SYNTHESE DES AZOBENZOL-LINKER-KONJUGATS (34)	17
3.1.4	SYNTHESE ASYMMETRISCHER DISULFIDE	24
3.2	SYNTHESE VON CHROMENEN FÜR DIE IMMOBILISIERUNG AUF SILIZIUM(111)- OBERFLÄCHEN	30
3.2.1	SELBSTORGANISIERENDE MONOLAGEN AUF SILIZIUM(111)	30
3.2.2	CHROMENE ALS PHOTOCHROME SYSTEME	33
3.2.3	METHODEN ZUR DARSTELLUNG VON CHROMENEN	42
3.2.4	DESIGN DER BENZO- UND NAPHTHOPYRANE FÜR DIE IMMOBILISIERUNG AUF SILIZIUM(111)- OBERFLÄCHEN	49
3.2.5	SYNTHESE MAßGESCHNEIDERTER BENZO- UND NAPHTHOPYRANE FÜR DIE IMMOBILISIERUNG AUF SILIZIUM(111)- OBERFLÄCHEN	53
3.2.5.1	SYNTHESE DER NAPHTHOL-BAUSTEINE	54
3.2.5.2	SYNTHESE DER PROPARGYLALKOHOLE	56
3.2.5.3	SYNTHESE DER BENZO- UND NAPHTHOPYRANE	59
3.2.6	EISEN-VERMITTELTE C(sp ²)-C(sp ³)-KREUZKUPPLUNGSREAKTIONEN	66
3.3	CHARAKTERISIERUNG VON CHROMENEN FÜR DIE IMMOBILISIERUNG AUF SILIZIUM(111)- OBERFLÄCHEN	75
3.3.1	UV/VIS-CHARAKTERISIERUNG DER NAPHTHOPYRANE 10 , 146 UND 12	75
3.3.2	IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER NAPHTHOPYRANE 10 UND 12	82

3.3.2.1	IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DES NAPHTHOPYRANS 10	83
3.3.2.2	IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DES NAPHTHOPYRANS 12	90
3.3.2.3	VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER IR-SPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN DER NAPHTHOPYRANE 10 UND 12	99
3.3.3	NMR-CHARAKTERISIERUNG VON CHROMENEN FÜR DIE IMMOBILISIERUNG AUF SILIZIUM(111)-OBERFLÄCHEN.....	101
3.4	SYNTHESE UND EINSATZ PHOTOCHROMER VERBINDUNGEN IM BIOLOGISCHEN BEREICH	105
3.4.1	EINBAU PHOTOCHROMER VERBINDUNGEN IN PEPTIDISCHE STRUKTUREN	105
3.4.2	DIE NATIVE CHEMISCHE LIGATION	107
3.4.3	DIE AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION	109
3.4.4	SYNTHESE DER PHOTOSCHALTbaren THIOESTER FÜR DIE AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION	113
3.4.5	SYNTHESE DES AUXILIARGEbUNDENEN GLYCINKONJUGATS FÜR DIE AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION	120
3.4.6	FMOC-BASIERTE FESTPHASENPEPTIDSYNTHESE VON PEPTIDEN FÜR DIE AUXILIAR-VERMITTELTEN NATIVEN CHEMISCHEN LIGATIONEN.....	122
3.4.7	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATIONEN MIT DEM AZOBENZOL-THIOESTER 13	125
3.4.8	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION MIT DEM HEMITHIOINDIGO-THIOESTER 14	131
3.4.9	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATIONEN MIT DEN <i>2H</i> -CHROMEN-BASIERTEN THIOESTERN 15 UND 16	136
3.4.10	DARSTELLUNG VON WASSERLÖSLICHEN PHOTOCHROMEN UND FLUOROPHOREN VERBINDUNGEN	141
3.4.11	OLIGOPROLINE	142
3.4.12	SYNTHESE VON WASSERLÖSLICHEN PHOTOCHROMEN UND FLUOROPHOREN VERBINDUNGEN 145	
3.4.12.1	SYNTHESE DER FUNKTIONALISIERTEN PROLIN-BAUSTEINE 22 UND 23	146
3.4.12.2	SYNTHESE DER OLIGOPROLINE 296 UND 297	150
3.4.12.3	KUPFER(I)-KATALYSIERTE AZID-ALKIN-CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON FLUOROPHOREN UND CHROMOPHOREN MIT OLIGOPROLINEN	159

3.4.13	SYNTHESE EINES BICYCLO[1.1.1]PENTAN-LINKERS FÜR DIE DARSTELLUNG VON FLUOROPHOR-CHROMOPHOR-KONJUGATEN.....	171
3.4.13.1	SYNTHESE DES BICYCLO[1.1.1]PENTAN-LINKERS 26	172
4	<u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u>	177
4.1	DARSTELLUNG EINES ASYMMETRISCHEN DISULFIDS FÜR DIE IMMOBILISIERUNG AUF GOLD(111)-OBERFLÄCHEN.....	178
4.2	DARSTELLUNG VON CHROMEN-DERIVATEN FÜR DIE IMMOBILISIERUNG AUF SILIZIUM(111)-OBERFLÄCHEN	179
4.2.1	EISEN-KATALYSIERTE C(sp ²)-C(sp ³)-KREUZKUPPLUNGSREAKTIONEN.....	183
4.3	IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER NAPHTHOPYRANE 10 UND 12	184
4.4	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATIONEN MIT PHOTOCHROMEN THIOESTERN.....	191
4.4.1	SYNTHESE DER STARTMATERIALIEN	191
4.4.2	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATIONSREAKTIONEN MIT EINEM AZOBENZOL-BASIERTEN THIOESTER	193
4.4.3	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATIONSREAKTION MIT EINEM HTI-BASIERTEN THIOESTER.....	194
4.4.4	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATIONSREAKTIONEN MIT 2H-CHROMEN-BASIERTEN THIOESTERN.....	196
4.5	DARSTELLUNG VON WASSERLÖSLICHEN PHOTOCHROMEN UND FLUOROPHOREN VERBINDUNGEN	197
4.5.1	SYNTHESE DER STARTMATERIALIEN	197
4.5.2	KUPFER(I)-KATALYSIERTE AZID-ALKIN-CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON FLUOROPHOREN UND CHROMOPHOREN MIT OLIGOPROLINEN	200
4.6	SYNTHESE EINES BICYCLO[1.1.1]PENTAN-LINKERS FÜR DIE DARSTELLUNG VON FLUOROPHOR-CHROMOPHOR-KONJUGATEN	201
5	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	203
5.1	GENERELLES UND METHODEN	203
5.2	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.1.3-3.1.4: SYNTHESE DES AZOBENZOL-LINKER-KONJUGATS 34 UND DES ASYMMETRISCHEN DISULFIDS 67	210

5.3	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.2.5: SYNTHESE DER BENZO- UND NAPHTHOPYRANE FÜR DIE IMMOBILISIERUNG AUF SILIZIUM(111)-OBERFLÄCHEN	217
5.3.1	SYNTHESE DER NAPHTHOL-EINHEITEN	217
5.3.2	SYNTHESE DER PROPARGYLALKOHOL-EINHEITEN.....	221
5.3.3	SYNTHESE DER BENZO- UND NAPHTHOPYRANE.....	228
5.4	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.2.6: EISEN-VERMITTELTE C(sp²)-C(sp³)-KREUZKUPPLUNGSREAKTIONEN	236
5.5	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.4.4: SYNTHESE DER 2H-CHROMEN-BASIERTEN THIOESTER 15 UND 16	239
5.6	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.4.5: SYNTHESE DES AUXILIAR-GLYCIN-KONJUGATS 17 FÜR DIE AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION.....	250
5.7	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.4.6: MANUELLE FESTPHASENPEPTID-SYNTHESEN DER AUSGANGSPEPTIDE FÜR DIE AUXILIAR-VERMITTELTEN NATIVEN CHEMISCHEN LIGATIONSEXPERIMENTE	255
5.8	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.4.7-3.4.9: AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATIONSEXPERIMENTE MIT PHOTOSCHALTbaren THIOESTERN	259
5.9	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.4.12.1: SYNTHESE DER FUNKTIONALISIERTEN PROLIN-BAUSTEINE 22 UND 23	263
5.10	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.4.12.2: SYNTHESE DER OLIGOPROLINE 296 UND 297 284	
5.10.1	BELADUNG DES HARZES MIT DER ERSTEN AMINOSÄURE.....	284
5.10.2	KALIBRIERUNG DER FMOC-ABSPALTUNG	286
5.10.3	BELADUNGSBESTIMMUNG MITTELS EINER FMOC-ABSPALTUNG	286
5.10.4	AUTOMATISIERTE FESTPHASENSYNTHESE DES NONAPROLINS 296 AM PEPTIDSYNTHESEGERÄT <i>SYROII</i>	288
5.10.5	SYNTHESE DES AZIDONONAPROLINS 297 AM PEPTIDSYNTHESEGERÄT <i>SYROII</i>	290
5.11	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.4.12.3: KUPFER(I)-KATALYSIERTE ALKIN-AZID-CYCLOADDITIONSEXPERIMENTE.....	292
5.12	VERSUCHSVORSCHRIFTEN ZU KAPITEL 3.4.13: SYNTHESE DES BICYCLO-[1.1.1]-PENTAN-DERIVATS 26	296

6	SPEKTRENANHANG	303
6.1	MASSENSPEKTREN, ABSORPTIONSSPEKTREN UND UV-CHROMATOGRAMME DER RP-HPLC/ESI-MS-ANALYSE DES NAPHTHOPYRANS 10 AUS KAPITEL 3.3.1	303
6.2	¹ H-NMR-SPEKTRUM VON NAPHTHOPYRAN 10 IN d ₃ -ACETONITRIL	305
6.3	MASSENSPEKTREN, ABSORPTIONSSPEKTREN UND UV-CHROMATOGRAMME DER RP-HPLC/ESI-MS-ANALYSE DES NAPHTHOPYRANS 146 AUS KAPITEL 3.3.1	306
6.4	MASSENSPEKTREN, ABSORPTIONSSPEKTREN UND UV-CHROMATOGRAMME DER RP-HPLC/ESI-MS-ANALYSE DES NAPHTHOPYRANS 12 AUS KAPITEL 3.3.1	307
6.5	IR-SPEKTREN DES NAPHTHOPYRANS 10 AUS KAPITEL 3.3.2.1.....	308
6.6	IR-SPEKTREN DES NAPHTHOPYRANS 12 AUS KAPITEL 3.3.2.2.....	309
6.7	MASSENSPEKTREN, ABSORPTIONSSPEKTREN UND UV-CHROMATOGRAMME DER RP-HPLC/ESI-MS-ANALYSE DER 2H-CHROMEN-BASIERTEN CARBONSÄURE 215 AUS KAPITEL 3.4.4	312
6.8	MASSENSPEKTREN, ABSORPTIONSSPEKTREN UND UV-CHROMATOGRAMME DER RP-HPLC/ESI-MS-UMSATZKONTROLLEN DER LIGATIONSEXPERIMENTE AUS DEN KAPITELN 3.4.7-3.4.9.....	313
6.8.1	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION DES 3,4'-AZOBENZOLTHIOESTERS 13 MIT DEM TMB-PEPTID 19 OHNE ZUSATZ VON NATRIUMASCORBAT	313
6.8.2	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION DES 3,4'-AZOBENZOLTHIOESTERS 13 MIT DEM TMB-PEPTID 19 UNTER ZUSATZ VON NATRIUMASCORBAT	315
6.8.3	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION DES HTI-BASIERTEN THIOESTERS 14 MIT DEM TMB-PEPTID 19 UNTER ZUSATZ VON NATRIUMASCORBAT	317
6.8.4	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION DES 2H-CHROMEN-BASIERTEN THIOESTERS 15 MIT DEM TMB-PEPTID 18 OHNE ZUSÄTZE	321
6.8.5	AUXILIAR-VERMITTELTE NATIVE CHEMISCHE LIGATION DES 2H-CHROMEN-BASIERTEN THIOESTERS 16 MIT DEM TMB-PEPTID 18 UNTER ZUSATZ VON THIOPHENOL.....	324
6.9	MASSENSPEKTREN, ABSORPTIONSSPEKTREN UND UV-CHROMATOGRAMME DER RP-HPLC/ESI-MS-UMSATZKONTROLLEN DER KUPFER(I)-KATALYSIERTEN AZID-ALKIN-CYCLOADDITIONSREAKTIONEN AUS KAPITEL 3.4.12.3	327
6.10	¹ H- UND ¹³ C-NMR SPEKTREN DER SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN	333

<u>7</u>	<u>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</u>	<u>409</u>
<u>8</u>	<u>TABELLENVERZEICHNIS.....</u>	<u>423</u>
<u>9</u>	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	<u>425</u>