

**Multichromophore Systeme
auf Basis von Rylencarbonsäureimiden**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität

vorgelegt von

Ingo Oesterling
geb. in Wiesbaden

Mainz, Februar 2007

Dekan: Prof. Dr. Peter Langguth

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus Müllen
2. Berichterstatter: HD Dr. habil. Heiner Detert

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Mai 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2002 bis Oktober 2005 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Müllen durchgeführt

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Klaus Müllen für die Möglichkeit der Promotion sowie die engagierte Betreuung der vorliegenden Arbeit. Seine wertvollen Anregungen, sein stetes Interesse sowie die persönliche Unterstützung waren stets motivierend. Viele Diskussionen über wissenschaftlichen Fragestellungen, aber auch über die Chemie und den Tellerrand hinaus, werden mir lange in Erinnerung bleiben.

Kirstin und meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Wer meint etwas zu sein, hat aufgehört etwas zu werden.

Oliver Kahn, FC Bayern München, Jahrbuch 97/98

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Synthetische Farbstoffe und der Weg zu funktionellen Farbstoffen....	1
1.2	Rylenfarbstoffe	2
1.2.1	Höhere Rylenfarbstoffe.....	7
1.3	Dendrimere	10
1.3.1	Polyphenylen-Dendrimere	12
2	Motivation und Zielsetzung	18
3	Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere	23
3.1	Einleitung.....	23
3.1.1	Multichromophore Systeme	23
3.1.2	Motivation und Zielsetzung	29
3.1.3	Synthesestrategie.....	30
3.2	Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere mit Farbstoffen in der Seitenkette	32
3.2.1	Synthesestrategie.....	32
3.2.2	Synthese	33
3.3	Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere mit Farbstoffen in der Hauptkette.....	46
3.3.1	Synthesestrategie.....	47
3.3.2	Synthese	48
3.3.3	Zusammenfassung der Darstellung multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere	70
3.4	Farbstoff-beladene Polyphenylen-Dendrimere als Einzelphotonen- quelle und ihre potentielle Verwendung zur Quantenkryptographie .	71
3.4.1	Quantenkryptographie.....	71
3.4.2	Einzelphotonenquellen.....	72
3.4.3	Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere als Einzelphotonenemitter	74

4	Dendritische Multichromophorsysteme ohne Polyphenyleneinheiten	92
4.1	Einleitung	92
4.1.1	Limitierende Faktoren Farbstoff-beladener Polyphenylen-Dendrimere	92
4.1.2	Motivation und Zielsetzung	95
4.1.3	Synthesestrategie	97
4.2	Synthese	98
4.2.1	Synthese und Charakterisierung des Verzweigungsbausteins	98
4.2.2	Synthese und Charakterisierung einer ersten Generation Ethinyl-verbrückter, multichromophorer Dendrimere	105
4.2.3	Ethinyl-verbrückte Dendrimere mit höherem Farbstoffanteil	112
4.2.4	Verknüpfung von Perylendiimiden über die <i>bay</i> -Region	119
4.3	Untersuchungen des Energie- bzw. Elektronentransfers in Ethinyl-verbrückten Systemen	128
4.3.1	Darstellung geeigneter Modell-Chromophore	129
4.3.2	Untersuchungen im Ensemble	130
4.3.3	Cyclovoltammetrie	138
4.3.4	Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen	140
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	147
5	Multichromophore Systeme durch Übergangsmetall-vermittelte Selbstorganisation	151
5.1	Einleitung	151
5.1.1	Übergangsmetall-vermittelte Selbstorganisation	151
5.1.2	Motivation und Zielsetzung	153
5.1.3	Synthesestrategie	154
5.2	Synthese	155
5.2.1	Synthese und Charakterisierung eines Perylendiimids mit zwei Pyridin-Funktionen	155
5.2.2	Darstellung und Charakterisierung supramolekularer Strukturen	159
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	166

6	Dendritische Multichromophore für den Einsatz als Fluoreszenzsonden in biologischen Systemen.....	168
6.1	Einleitung.....	168
6.1.1	Fluoreszenzsonden.....	168
6.1.2	Multichromophore Dendrimere als Fluoreszenzsonden.....	172
6.1.3	Rylenfarbstoffe als Fluoreszenzsonden.....	173
6.1.4	Motivation und Zielsetzung.....	176
6.1.5	Synthesestrategie.....	176
6.2	Synthese.....	178
6.2.1	Synthese und Charakterisierung eines Carbonsäureester- funktionalisierten, multichromophoren Polyphenylen-Dendrimers...	178
6.2.2	Einführung der Wasserlöslichkeit mit Hilfe von Tetraethylglykol-Ketten.....	181
6.3	Einführung der Wasserlöslichkeit durch Sulfonsäuregruppen.....	187
6.3.1	Synthese und Charakterisierung eines wasserlöslichen Modell-Farbstoffes.....	189
6.3.2	Wasserlösliche, multichromophore Polyphenylen-Dendrimere.....	196
6.3.3	Systematische Untersuchung von multichromophoren Systemen auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute in Wasser.....	203
6.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	211
7	Multichromophore Systeme für den vektoriellen Energietransfer ...	214
7.1	Dendritische Multichromophore für den vektoriellen Energietransfer in Lichtsammelsystemen.....	215
7.1.1	Einleitung.....	215
7.1.2	Motivation und Zielsetzung.....	219
7.1.3	Synthesestrategie.....	220
7.1.4	Synthese eines Lichtsammlers.....	222
7.1.5	Synthese und Charakterisierung eines Terrylendiimid- Kernbausteins mit einer Ankerfunktion.....	254
7.1.6	Zusammenfassung und Ausblick.....	258
7.2	Multichromophore Systeme zum vektoriellen Energietransfer in molekularen Drähten.....	260

7.2.1	Molekulare Drähte.....	260
7.2.1.1	Photoaktive molekulare Drähte.....	261
7.2.2	Motivation und Zielsetzung.....	262
7.2.3	Synthesestrategie.....	263
7.2.4	Optische Eigenschaften hintereinander gereihten Perylendiimide....	265
7.2.5	Synthese eines molekularen Drahtes.....	272
7.2.6	Zusammenfassung und Ausblick.....	287
7.3	Resümee.....	289
8	Zusammenfassung.....	290
9	Exkursionen.....	296
9.1	Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen.....	296
9.1.1	Suzuki-Reaktion.....	297
9.1.2	Hagihara-Reaktion.....	299
9.2	Quantenkryptographie.....	300
9.3	Einzelmolekülspektroskopie.....	305
9.3.1	Die konfokale Fluoreszenzmikroskopie.....	306
9.4	Strahlungsloser Energietransfer.....	308
9.4.1	Fluoreszenzresonanz-Energietransfer (FRET).....	308
9.5	Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute.....	311
10	Experimenteller Teil.....	313
10.1	Materialien.....	313
10.2	Instrumentelle Analytik.....	314
10.3	Beschreibung der Synthesen.....	316
10.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	316
10.3.2	Spezielle Arbeitsvorschriften.....	318
11	Literaturverzeichnis.....	390
12	Anhang.....	405

Abkürzungsverzeichnis

arom. CH (NMR)	aromatischer tertiärer oder primärer Kohlenstoff
arom. C _q (NMR)	aromatischer quartärerer oder sekundärer Kohlenstoff
a.u.	arbitrary unit
ber.	Berechnet
BINAP	rac-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl
bs (NMR)	breites Singulett
CD ₂ Cl ₂	deuteriertes Dichlormethan
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Chloroform
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Tag
d (NMR)	Dublett
dd (NMR)	Dublett vom Dublett
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
FCS	fluorescence correlation spectroscopy
FD	Field Desorption
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden
HDI	Hexarylentetracarbonsäurediimid
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
KBr	Kaliumbromid
KOAc	Kaliumacetat (wasserfrei)
konz.	konzentriert
m (NMR)	Multiplett
M _n	Zahlengewichtete mittlere Molmasse (Zahlenmittel)
M _w	Massengewichtete mittlere Molmasse (Massenmittel)
m/z	Masse pro Ladung
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation– Time Of Flight
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
Min.	Minuten

MS	Massenspektrometrie
MWCO	Molecular weight cut off (Maß der Porengröße)
NMI	Naphthalindicarbonsäuremonoimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
5DI	Pentarylentetracarbonsäurediimid
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium (0)
Pd(dppf)	Dichlor[1,1'-bis(diphenylphosphin)ferrocen]-palladium(II) Dichloromethan-Addukt
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium
PDI	Perylentetracarbonsäurediimid
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
PMI	Perylindicarbonsäuremonoimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
PPh ₃	Triphenylphosphin
QDI	Quaternarylentetracarbonsäurediimid
rel. Int.	Relative Intensität
RT	Raumtemperatur
s (NMR)	Singulett
SCE	gesättigte Kalomelektrode
sept. (NMR)	Septett
SMS	Single Molecule Spectroscopy
t (NMR)	Triplett
TBAF	<i>n</i> -Tetrabutylammoniumfluorid
TDI	Terylentetracarbonsäurediimid
TEA	Triethylamin
TEG	Tetraethylenglykol
THF	Tetrahydrofuran
TiPS	Triisopropylsilyl
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV-Vis	Ultraviolett-Visible
z. B.	zum Beispiel

δ (NMR)	chemische Verschiebung
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
ν	Wellenzahl
τ	Lebenszeit
Φ_{Fl}	Fluoreszenzquantenausbeute

1 Einleitung

Der Lebensraum des Menschen ist farbig. Für die visuelle Wahrnehmung spielt daher Farbe neben Form und Bewegung eine entscheidende Rolle. So verwundert es nicht, dass sich die Menschen früh mit der Farbe als Wissenschaft auseinandersetzten. Während sich zur Steinzeit die „Wissenschaft“ auf die Zubereitung und Verwendung von Farben als Färbemittel beschränkte, beschäftigten sich später Philosophen wie Aristoteles und Platon mit der Beziehung zwischen Wahrnehmung und Empfindung von Farben.¹ Abhandlungen über Farben im wissenschaftlichen Sinn wurden auch von Leonardo da Vinci,² Isaac Newton³ und Johan Wolfgang von Goethe⁴ geschrieben. Goethe widmete sich über 40 Jahre der Erforschung von Farben und schätzte zum Schluss seine Abhandlungen über die Farbenlehre höher ein als sein dichterisches Werk. Zwar sind die meisten Thesen seines vierbändigen Werkes, die teilweise im klaren Widerspruch zu Newton standen, mittlerweile widerlegt, dennoch zeigt sein Enthusiasmus den kulturgeschichtlichen Einfluss, den Farben seit jeher haben. Im folgenden Kapitel soll nun dargelegt werden, wie Farbstoffe heutzutage weitab von Kunst, Mode und Design für gezielte Anwendungen maßgeschneidert werden. Im Mittelpunkt der Betrachtung steht dabei die Farbstoffklasse der „Rylene“, die sich aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften zu den „funktionellen Farbstoffen“ zählen lassen. Ihr Einbau in multichromophore Systeme ist Gegenstand dieser Arbeit. Da hierfür als Gerüstgefüge vor allem dendritische Strukturen zum Einsatz kommen, geht der zweite Teil dieses Kapitels genauer auf diese interessante Klasse der Polymere ein.

1.1 Synthetische Farbstoffe und der Weg zu funktionellen Farbstoffen

Zu Goethes Zeit waren Farbstoffe meist anorganischer Natur oder wurden aufwändig aus Pflanzen oder Tieren extrahiert. Die Grundlage für die Entwicklung der modernen Farbstoffchemie bildete wenige Jahre nach Goethes Tod die Entdeckung des Anilins und des Phenols im Steinkohleteer durch Friedlieb Ferdinand Runge. So basierte der erste

synthetisch hergestellte Farbstoff, das Mauvein, auf einer Oxidation von Anilin. Angestoßen durch diese Entdeckung entwickelte sich im auslaufenden 19. Jahrhundert ein rasant wachsender Industriezweig, der die großtechnische Produktion von synthetischen Farbstoffen zum Ziel hatte. Auch die großen deutschen Chemieunternehmen BASF, Bayer und Höchst verdanken ihre Gründung den synthetischen Farbstoffen.

Über einen langen Zeitraum war die Textilindustrie verantwortlich für die Entwicklung der Farbstoffforschung, wobei die gewünschte Farbe, hohe Farbintensität und die geforderten Färbereigenschaften im Vordergrund des Interesses standen. Heutzutage sind die treibenden Kräfte in der Erforschung neuer Farbstoffe nicht mehr die Textilindustrie, sondern hoch-spezialisierte Technologiezweige wie Lasertechnik, Elektronik und Medizin. Dabei geht es nicht mehr um das bloße ästhetische Einfärben eines Stoffes, sondern um die Erfüllung bestimmter physikalischer oder chemischer Funktionen. Zur Einteilung derartiger Stoffe hat sich der Begriff „funktionelle Farbstoffe“ durchgesetzt. Zu den Anforderungen an solche funktionellen Farbstoffe gehören u. a. photochemische Aktivität, Lichtemission, photoelektrische Aktivität oder lichtinduzierte Polarisierung.⁵ Da es in der Gruppe der funktionellen Farbstoffe nicht mehr um die Farbe, sondern um das Potential zur „Lichtabsorption“ geht, umfasst diese Gruppe auch jene Stoffe, die in Wellenlängenbereichen absorbieren, die unmittelbar an den sichtbaren Spektralbereich (ca. 400-750 nm) angrenzen. So werden auch Chromophore zu der Gruppe der funktionellen Farbstoffe gezählt, die Licht im nahen UV-Bereich (ab ca. 200 nm) und im nahen Infrarot-Bereich (bis ca. 1500 nm) absorbieren. Eine Farbstoffklasse, deren Vertreter als funktionelle Farbstoffe Bedeutung erlangt haben, ist die Klasse der Rylenfarbstoffe. Ihre Vertreter sind Gegenstand dieser Arbeit und sollen im Folgenden genauer beschrieben werden.

1.2 Rylenfarbstoffe

Bei den Rylenfarbstoffen handelt es sich um die oligomere Reihe polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Naphthalin als Wiederholungseinheit. Die Naphthalineinheiten sind dabei über die „*peri*-Position“ verknüpft. Der bekannteste Vertreter der Rylenfarbstoffe ist das Perylen (*peri*-Dinaphthylen) **(1)**, in dem zwei Naphthalineinheiten miteinander verknüpft sind. Terrylen **(2)** und Quatterylen **(3)** sind die

nachfolgenden Vertreter der homologen Reihe mit drei bzw. vier Naphthalineinheiten. Abbildung 1 zeigt die allgemeine Struktur der Rylene sowie die Nummerierung und Benennung des Perylenchromophors.

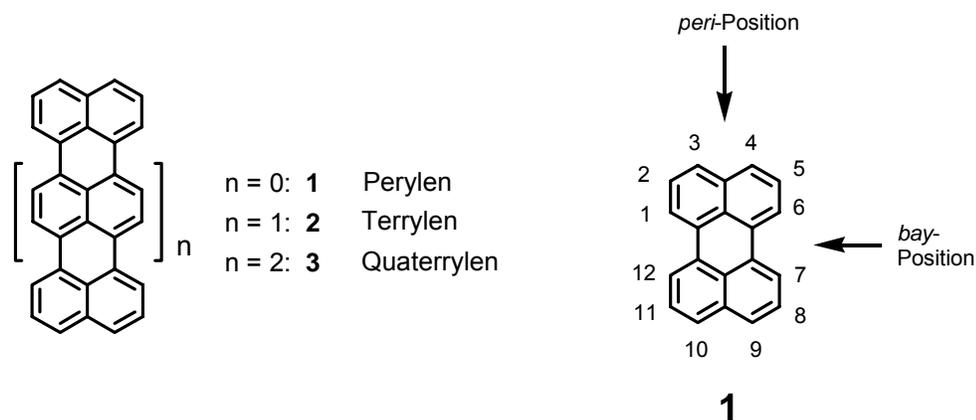


Abbildung 1: Allgemeine Struktur der Rylene 1 - 3 und Nummerierung von Perylen (1)

Während die reinen Kohlenwasserstoffe Farbpigmente sind und sich durch sehr geringe Löslichkeit in organischen Lösemitteln auszeichnen, lassen sie sich durch geeignete Funktionalisierung in verarbeitbare organische Materialien überführen.

Die Grundlagen der technischen Synthese einer Reihe von Perylen-Derivaten, die auch heute noch Ausgangsprodukt vieler interessanter Farbmittel sind, wurden vor fast 100 Jahren von *M. Kardos* gelegt.⁶ Das von ihm angemeldete Patent geht dabei von Acenaphthen (**4**) aus, das im Steinkohleteer enthalten ist. Durch eine Oxidation mit Salpetersäure oder mit Luftsauerstoff an einem Vanadiumoxid-Katalysator lässt es sich zu 1,8-Naphthalindicarbonsäureimid (**5**) umsetzen. Nach einer Kondensation mit Ammoniak zum Amin **6** führt eine Schmelze mit Alkali und anschließender Luftoxidation zum Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**7**), das durch konzentrierte Schwefelsäure in Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**8**) überführt werden kann. Ausgehend vom Dianhydrid **8** lassen sich durch Kondensation mit primären Alkyl- oder Arylaminen N,N'-dialky oder N,N'-diarylsubstituierte Perylentetracarbonsäurediimide (PDI) (**9**) darstellen.⁷⁻⁹

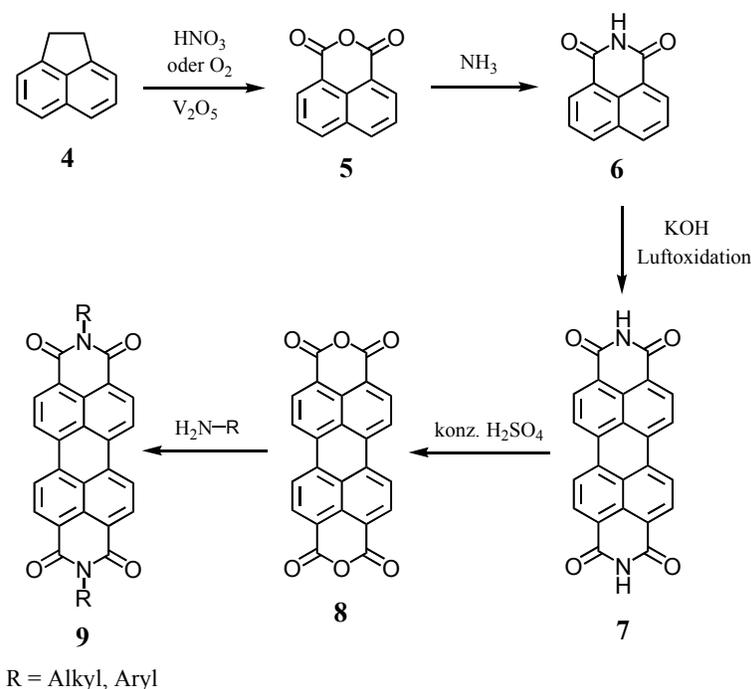


Abbildung 2: Technische Synthese von Perylenpigmenten und-farbstoffen

Für die Löslichkeit und den Farbeindruck der Perylendiimide, die zumeist als Pigmente vorliegen, ist die Art der Substitution in der Imidstruktur von entscheidender Bedeutung. Sie ist ausschlaggebend für die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter. Je geringer der sterische Anspruch der Substituenten, umso ausgeprägter ist die Überlappung der einzelnen ebenen aromatischen π -Systeme.¹⁰⁻¹² Dies hat einen dunkleren Farbeindruck zur Folge. Sterisch anspruchsvolle Substituenten führen dagegen zu einer Aufhebung der Stapelung der π -Systeme und verbessern somit die Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Solche Substituenten sind z. B. längere, verzweigte Alkylketten,¹³ Cycloalkylreste sowie substituierte Phenylreste.⁹ Als besonders geeigneter Substituent hat sich 2,6-Diisopropylphenyl gezeigt. Der Phenylring ordnet sich in Bezug zum Perylengrundgerüst um 90 ° gedreht an, wodurch die Stapelung der aromatischen Systeme unterdrückt ist.¹³⁻¹⁵ Ein weiterer Vorteil dieses Substituenten ist die erhöhte Verseifungsstabilität. Während sich Alkyl- und Cycloalkyl-Substituenten, aber auch 2,5-Di-*tert.*-butylphenylreste, unter basischen Bedingungen relativ leicht in das Anhydrid überführen lassen, so verhindert der relativ große Raumanpruch des 2,6-Diisopropylrestes die Verseifung zum Anhydrid.

Die Einführung der Imidstrukturen führt gegenüber den reinen Kohlenwasserstoffen zu einer erheblich gesteigerten Photostabilität. Die durch die sperrigen Gruppen bereitgestellten löslichen Perylendiimide zeigen in Lösung eine starke Fluoreszenz (Fluoreszenzquantenausbeuten nahe 1). Anwendung finden sie aufgrund dieser Eigenschaften in Fluoreszenzsolarkollektoren,¹⁵ in licht-emittierenden Dioden (LEDs),^{16,17} als Laserfarbstoffe¹⁸ und in Beschichtungen von Gewächshausfolien.¹⁹

Ausgehend von dem Perylendianhydrid **8** lässt sich nun eine Reihe weiterer Perylen-Derivate darstellen, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind (Abbildung 3). So sind Perylenmonoimide (PMIs) (**10**) durch eine partielle Decarboxylierung bei gleichzeitiger Verwendung sterisch anspruchsvoller Amine zugänglich.²⁰ Dabei wird ausgenutzt, dass sich das intermediär bildende Monoimidmonoanhydrid schneller verseift als das Dianhydrid.²¹ Die Einführung von Brom-Funktionen kann durch die Wahl des Lösemittels gezielt gesteuert werden. In Chloroform erfolgt selektiv die Substitution der 9-Position²², während in Essigsäure eine dreifache Bromierung in den Positionen 1,6 und 9 stattfindet.^{23,24} Auf diese Weise sind funktionalisierte Perylenmonoimide zugänglich. Diese Form des Perylenfarbstoffes erlangt in Kapitel 3 Bedeutung.

Wie schon in Abbildung 2 dargestellt wurde, können Perylendiimide (**9**) durch eine Kondensation des Dianhydrids **8** mit primären Aminen erhalten werden. Eine Funktionalisierung kann zum einen durch die Verwendung funktionalisierter Amine über die Imidstruktur erfolgen, zum anderen durch eine Halogenierung der *bay*-Region des Farbstoffes. Im Falle des Chlors gelingt dies mit Thionylchlorid in Nitrobenzol selektiv in den Positionen 1,6,7 und 12. Diese Chloride können nucleophil gegen Derivate des Phenols ausgetauscht werden, wodurch ein vierfach phenoxyliertes Perylendiimid (**15**) entsteht.^{15,25} Die Einführung der Phenoxygruppen führt zu einer erheblichen Steigerung der Löslichkeit, sodass phenoxylierte Perylendiimide als echte Lösungen in molekulardispenser Form vorliegen. Die Substitution der *bay*-Region hat eine Verdrillung des ansonsten planaren Perylengrundkörpers zur Folge. Dies erschwert die Stapelung und führt dadurch zur Löslichkeitssteigerung. Ein weiterer Grund für die gestiegene Löslichkeit ist im sterischen Anspruch der Phenoxy-Substituenten zu sehen, der durch substituierte Alkylketten wie *tert.*-Butyl oder *tert.*-Octyl noch gesteigert werden kann.

Die Chlorierung auf der Stufe der Diimide birgt aber den Nachteil, dass aromatische Imid-Substituenten ebenfalls chloriert werden können. Dieser Umstand lässt sich umgehen,

indem das Dianhydrid **8** zuerst mit elementarem Chlor in Schwefelsäure zu **13** chloriert^{26,27} und anschließend mit dem primären Amin zu **14** umgesetzt wird.

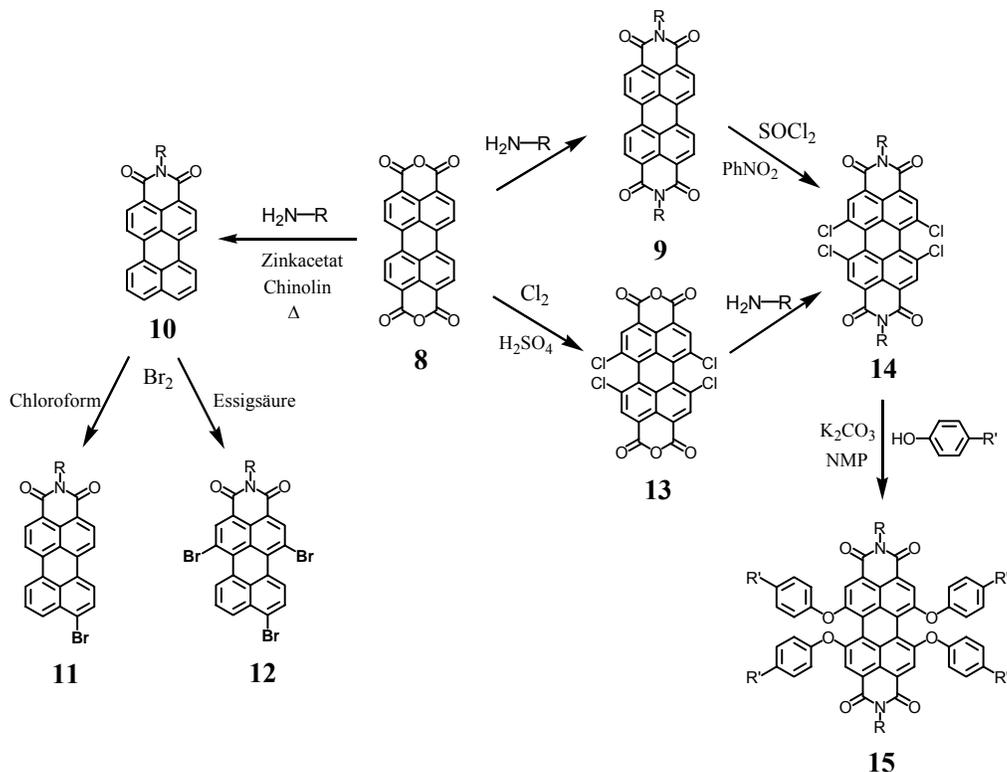


Abbildung 3: Darstellung von Perylenmonoimid- und Perylendiimid-Derivaten

Neben der Steigerung der Löslichkeit führt die Phenoxylierung zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima um etwa 60 nm.¹⁵ Zudem ist ein Verlust der Feinstruktur sowohl im Absorptions- als auch im Emissionsspektrum zu erkennen. Abbildung 4 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der Perylendiimide ohne (**16**) und mit vier Phenoxygruppen (**17**). Im Bereich von 450 nm ist für das phenoxylierte Perylediimid **17** eine zusätzliche Bande zu erkennen, die auf den S_0 - S_2 -Übergang zurückzuführen und typisch für phenoxylierte Rylene ist.

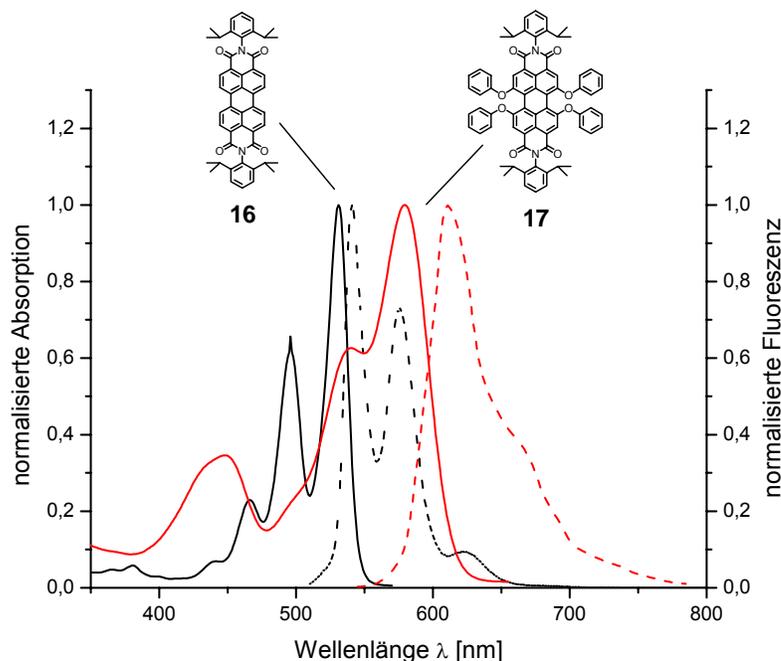


Abbildung 4: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektren (gestrichelt) des unsubstituierten Perylendiimids **16** sowie des vierfach phenoxylierten Perylendiimids **17**

1.2.1 Höhere Rylenfarbstoffe

Eine noch ausgeprägtere bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren wird durch die Verlängerung des aromatischen Systems erreicht. Die Erweiterung der Oligo(*peri*-naphthalen)-Struktur um eine Naphthalin-Einheit führt zu Terrylen (**2**, vergleiche Abbildung 1). Terrylendiimid (TDI) **20** kann durch eine baseninduzierte Kupplungsreaktion von Perylenmonoimid **18** mit einem Naphthalinmonoimid (NMI) **19** dargestellt werden (Abbildung 5).²⁸ Eine Funktionalisierung lässt sich durch eine selektive Bromierung in den Positionen 1,6,9 und 14 erhalten. Der nukleophile Austausch mit Phenolderivaten führt anschließend zu vierfach phenoxylierten Terrylendiimiden (**21**).²⁸

Den nächst höheren Vertreter der homologen Reihe der Rylendiimide erhält man durch eine baseninduzierte Homokupplung des Perylenmonoimids **18**.²⁹ Das Quatterlylendiimid (QDI) **22** kann auch hier durch eine Bromierung und einen anschließenden nukleophilen Austausch der Brom-Funktionen in das phenoxylierte Quatterlylendiimid **23** überführt

werden. Die höheren Rylene weisen wie das Perylendiimid extrem gute thermische, chemische und photochemische Stabilitäten auf. Ihre Absorptionsbanden liegen zum Teil außerhalb des sichtbaren Bereiches im nahen Infrarotbereich (> 700 nm). Daher werden sie auch als NIR-Farbstoffe bezeichnet.

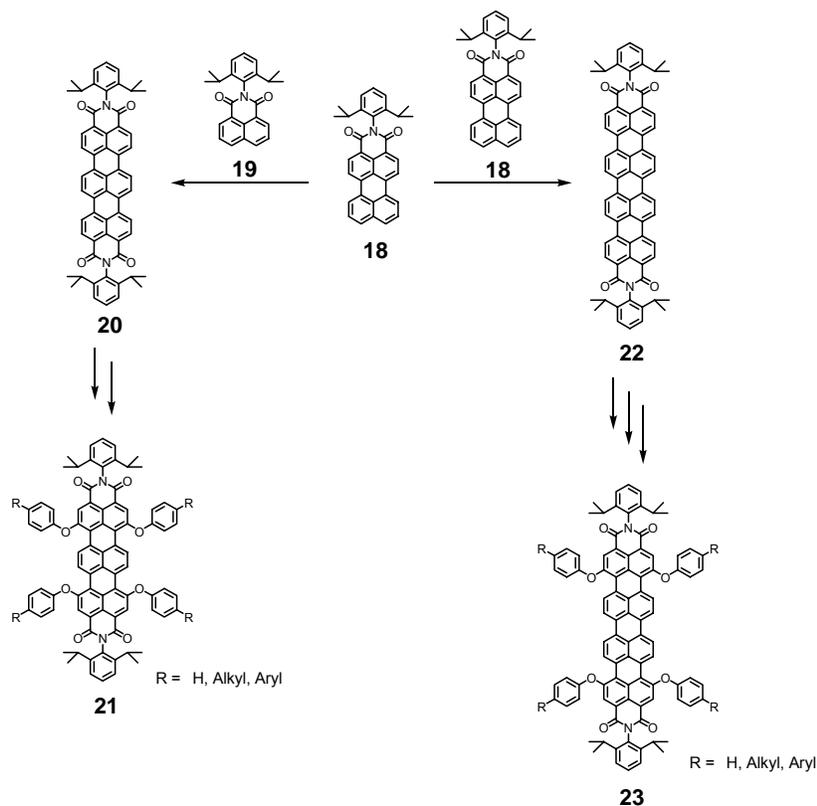


Abbildung 5: Synthese der höheren Homologen TDI 20 und QDI 22

Vor kurzem ist es gelungen, durch weiterführende Arbeiten zur Kupplung von Rylenfarbstoffen der homologen Reihe zwei weitere Vertreter hinzuzufügen. Die Absorption des Pentarylendiimids (5DI) **24** und des Hexarylendiimids **25** (HDI) liegt fast ausschließlich außerhalb des sichtbaren Bereichs der elektromagnetischen Strahlung.³⁰ Wie man an Abbildung 6 erkennen kann, führt die Erweiterung des π -Systems nicht nur zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsspektren, sondern auch zu einem fast linearen Anstieg der Extinktionskoeffizienten.³¹

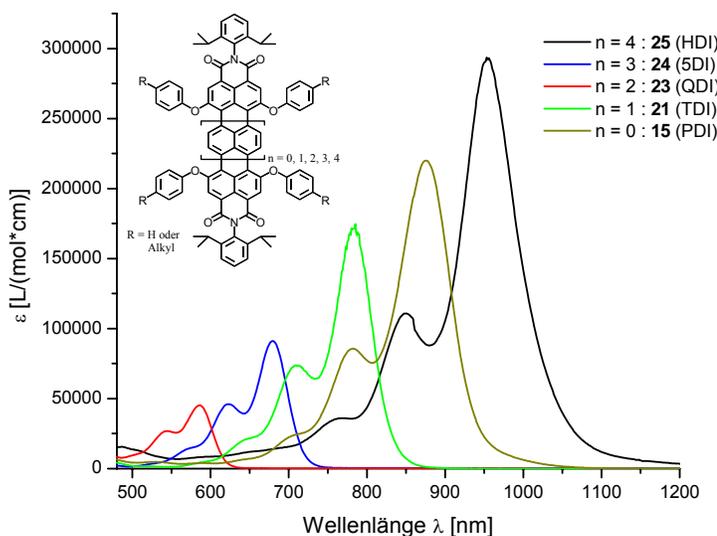


Abbildung 6: Absorptionsspektren der homologen Reihe tetraphenoxylierter Rylendiimidfarbstoffe

Neben den Absorptionseigenschaften ist es vor allem die Eigenschaft der Fluoreszenz, die Rylenfarbstoffe wie das Perylen und das Terrylen auszeichnen.^{14,32-34} In Verbindung mit ihren hohen photochemischen Stabilitäten erweisen sie sich als ausgezeichnete Kandidaten für Untersuchungen auf Einzelmolekül-Niveau. In diesem Bereich der Grundlagenforschung hat sich in den letzten Jahren vor allem die Einzelmolekülspektroskopie (single molecule spectroscopy, SMS) zu einer der wichtigsten Methode entwickelt, besonders wenn zur Detektion die Fluoreszenz von Chromophoren verwendet wird. Dabei werden einzelne Moleküle durch Verdünnung so weit separiert, dass sie in einer kondensierten Phase einzeln angeregt und ihr Fluoreszenzlicht untersucht werden kann. Auf diese Weise können Effekte der einzelnen Moleküle beobachtet werden, die in einer klassischen Ensemblemessung wegen der Mittelung über viele Moleküle verborgen bleibt. Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, kurze Fluoreszenzlebensdauern, geringe Intersystem-crossing-Raten und hohe Photostabilitäten machen Perylen- und Terrylen-Farbstoffe zu idealen Kandidaten für diese Art der Spektroskopie.³⁴⁻³⁶

Abbildung 7 fasst die Strukturen und die Abkürzungen derjenigen Rylenfarbstoffe zusammen, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind.

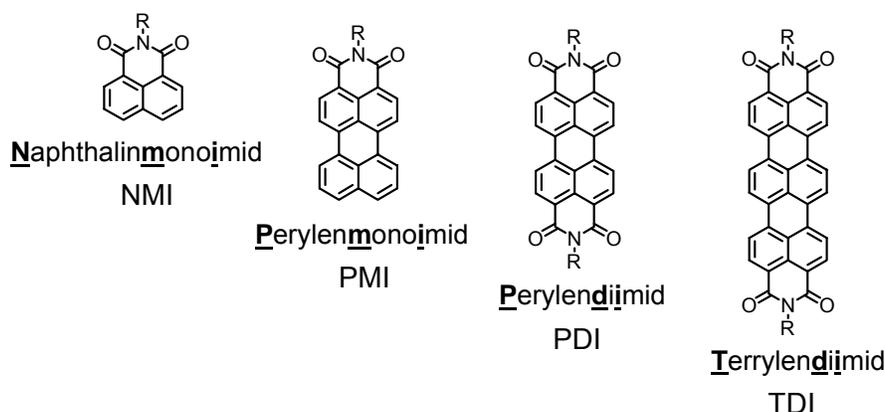


Abbildung 7: Übersicht über die Strukturformeln, Namen und Abkürzungen der in dieser Arbeit verwendeten Rylen carbonsäureimide

1.3 Dendrimere

In dieser Arbeit sollen Rylenfarbstoffe in wohldefinierte nanoskopische Systeme eingebaut werden. Das Augenmerk richtet sich dabei auf die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren. Um diese Wechselwirkungen zu untersuchen, bieten sich für den Einbau der Farbstoffe Gerüststrukturen an, die eine Aussage über die Anzahl der Chromophore zulassen. Ein solches System stellt die Gruppe der Dendrimere dar, die im Folgenden genauer betrachtet werden soll.

Das Wort „Dendrimer“ setzt sich aus den griechischen Wörtern für Baum (dendros) und Teil (meros) zusammen. *D. A. Tomalia*³⁷ wählte diesen Namen, da die Struktur der Moleküle an die Äste eines Baumes erinnert.

Dendrimere sind hochverzweigte, monodisperse Polymere, die durch den Einsatz von A_nB -Monomeren ($n \geq 2$) aufgebaut werden. Der entscheidende Schritt beim Aufbau ist, dass das Monomer eine aktive und eine inaktive Gruppe besitzt. Nach Reaktion der aktiven Gruppe wird die zuvor inaktive funktionelle Gruppe aktiviert und ist somit für einen folgenden Additionszyklus zugänglich. Der Aufbau der Dendrimere kann konvergent oder divergent erfolgen (Abbildung 8). Die divergente Methode geht von einem Kernbaustein aus und baut das Dendrimer von innen nach außen durch sukzessives Anknüpfen der Verzweigungsbausteine auf.³⁸ In der konvergenten Methode werden zuerst die Dendrimeräste dargestellt und im abschließenden Schritt an einen Kernbaustein geknüpft.³⁹

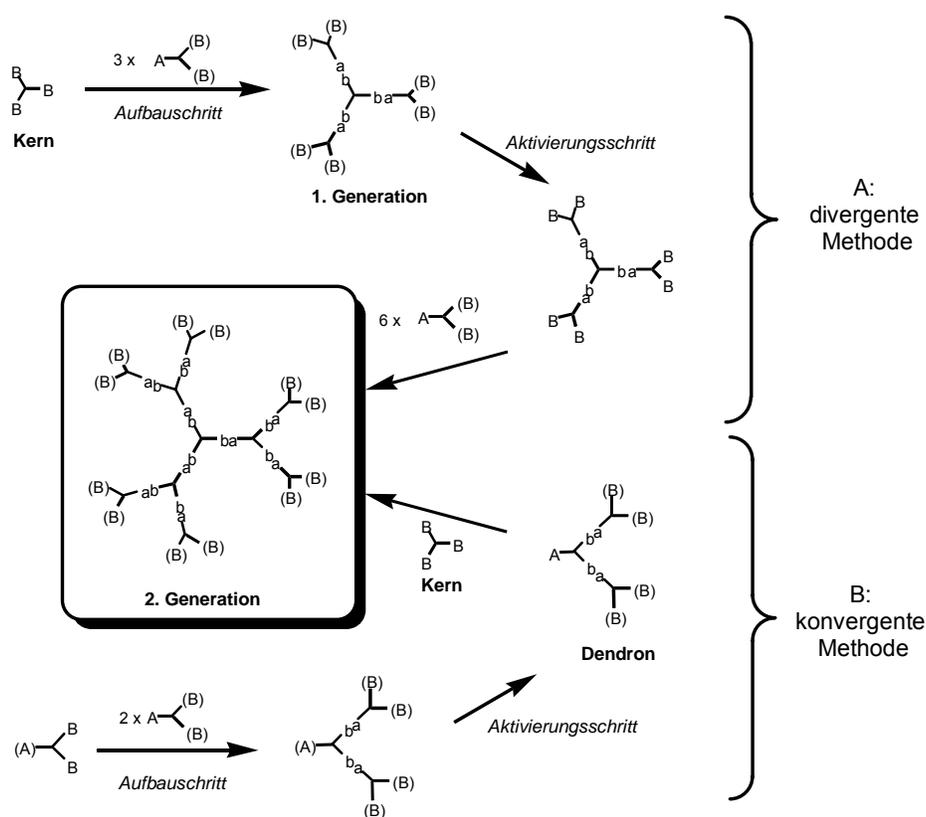


Abbildung 8: Synthesep Prinzipien für die Darstellung dendritischer Makromoleküle

Der erste Aufbau dendritischer Strukturen geht auf *F. Vögtle*⁴⁰ zurück. Er veröffentlichte im Jahre 1978 die Synthese eines kaskadenartigen Moleküls. Seit Mitte der 1980er Jahre wurde eine Vielzahl an Dendrimertypen synthetisiert. Zu den bekanntesten zählen die von *F. Vögtle* eingeführten Poly(propylenimin)-Dendrimere⁴⁰, die Poly(phenylenether)-Dendrimere von *J. M. J. Fréchet*^{39,41} und die Poly(amidoamin)-Dendrimere von *D. A. Tomalia*⁴². Diese Dendrimere bestehen allesamt aus flexiblen Verzweigungseinheiten. Äußere Einflüsse wie Lösemittel, Druck und Temperatur haben somit teilweise dramatischen Einfluss auf die räumliche Form und Struktur des Dendrimers.

In der Literatur sind jedoch auch formstabile Dendrimere bekannt, die durch steife Verzweigungseinheiten eine Formveränderung des Dendrimers unterdrücken. Beispiele für besonders steife Dendrimere sind das Iptycene von *H. Hart*⁴³ (**26**) und das verzweigte Triangulen von *A. de Meijere*⁴⁴ (**27**). In Abbildung 9 sind des Weiteren formstabile Dendrimere aufgezeigt, die eine Rotation zwischen den einzelnen

Verzweigungsbausteinen zulassen. Dazu gehört das Poly(phenylenethinyl)-Dendrimer von *J. S. Moore*⁴⁵ (**28**), das Polyphenylen-Dendrimer von *T. M. Miller* und *T. X. Neenan*⁴⁶ (**29**) und das Polyphenylen-Dendrimer von *K. Müllen*⁴⁷ (**30**). Letztere werden unter anderem als Gerüststruktur der multichromophoren Systeme dieser Arbeit verwendet und sollen daher im Folgenden genauer beschrieben werden.

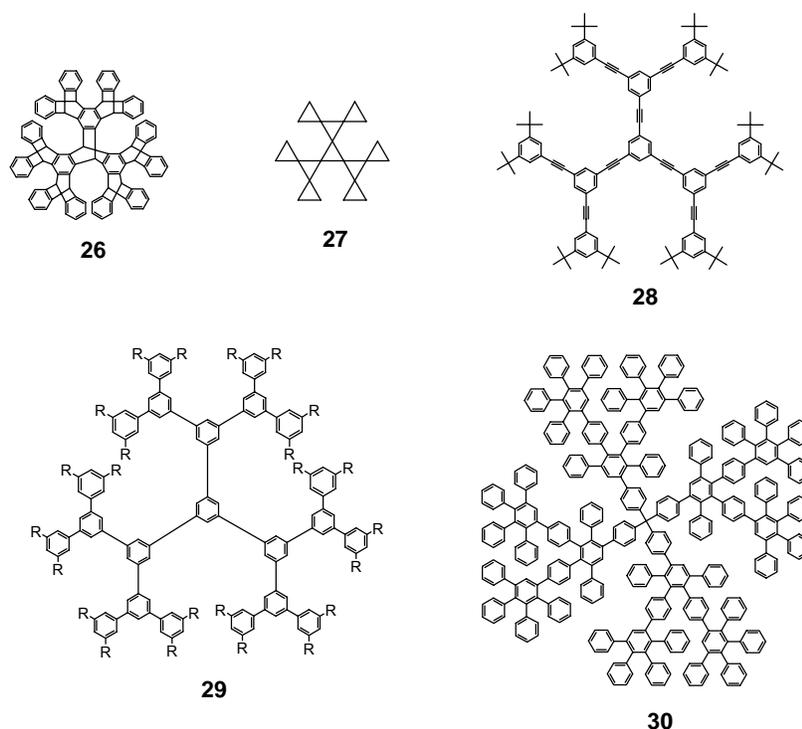


Abbildung 9: Zweite Generationen verschiedener formstabiler Dendrimere

1.3.1 Polyphenylen-Dendrimere

Polyphenylen-Dendrimere, wie sie im Arbeitskreis von *K. Müllen* erforscht werden, basieren auf 2,3,4,5-Tetraphenylbenzol als Wiederholungseinheit. Der Aufbau der Generationen erfolgt dabei durch eine [4+2] Diels-Alder-Cycloaddition eines Tetraphenylcyclopentadienon-Derivates unter CO-Extrusion mit einem Phenylacetylen. Die erste Synthese dieser Art wurde von *W. Dilthey* 1933 beschrieben.⁴⁸ Bedingt durch ihre hohen Ausbeuten, einfache Handhabung und Irreversibilität erweist sie sich als geeignet zum Aufbau monodisperser Dendrimere.⁴⁹ Abbildung 10 verdeutlicht den Reaktionsablauf.

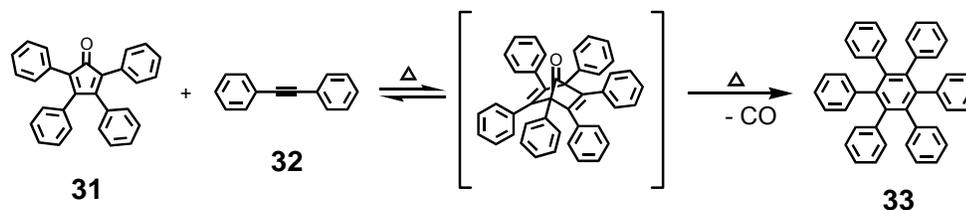


Abbildung 10: Reaktionsschema der [4+2] Diels-Alder-Cycloaddition

Um sich diese [4+2] Diels-Alder-Reaktion für den Dendrimeraufbau zu Nutze zu machen, wurden neuartige Dendrimerbausteine auf Basis des Tetraphenylcyclopentadienons **31** entwickelt. Abbildung 11 zeigt den A₂B-Baustein **34** und den A₄B Baustein **35**, die zwei bzw. vier Verzweigungsmöglichkeiten besitzen. Diese Verzweigungsbausteine tragen sowohl die für die Cycloaddition notwendige Dienfunktion als auch geschützte Ethin-Funktionen. Als Schutzgruppe dient die Triisopropylsilyl-Gruppe (TiPS-Gruppe), die aufgrund der sterischen Abschirmung die Ethin-Funktion an der Cycloaddition hindert.⁴⁷ Diese Schutzgruppe kann quantitativ mittels Fluoridionen abgespalten werden, wodurch die Ethin-Funktionen für eine weitere Umsetzung mit einem Verzweigungsbaustein zur Verfügung stehen.

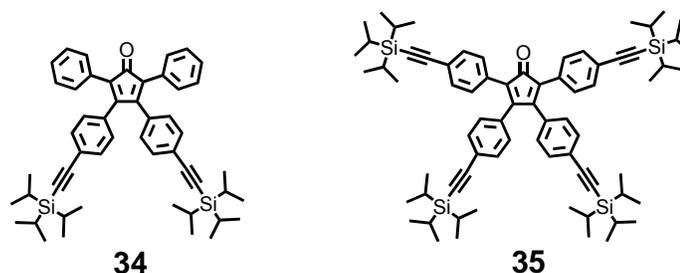


Abbildung 11: A₂B Baustein **34** und A₄B Baustein **35**

Bei dem in Abbildung 12 dargestellten Beispiel einer divergenten Synthese wird von dem polyfunktionalen Kernbaustein Tetra-(4-ethynylphen-1-yl)-methan (**36**) ausgegangen. Die Umsetzung mit dem Verzweigungsbaustein **34** resultiert in einem Dendrimer der ersten Generation mit acht TiPS-geschützten Ethin-Funktionen auf der Oberfläche **37**. Mit Fluoridionen können diese Schutzgruppen entfernt werden, und man erhält eine für den nächsten Additionsschritt aktivierte erste Generation **38**. Diese kann nun wiederum mit Verzweigungsbaustein **34** umgesetzt werden, wobei die zweite Generation **39** mit nunmehr 16 geschützten Oberflächenfunktionen entsteht. Unter Anwendung dieser

Synthesestrategie lassen sich Dendrimere bis zur dritten Generation defektfrei darstellen.^{50,51} Die Diels-Alder-Reaktion zwischen dem A₂B-Baustein **34** und der aktivierten dritten Generation erfolgt nicht mehr vollständig. Es lassen sich Fehlstellungen detektieren, die auf unreaktierte Ethin-Funktionen hinweisen. Die zu hohe Dichte an Ethin-Funktionen auf der Dendrimeroberfläche lässt einen monodispersen Aufbau der vierten Generation nicht zu. Diese ist nur unter der Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen unfunctionalisierten Cyclopentadienons **31** zugänglich.^{50,52} Der Aufbau einer fünften Generation war somit bisher nicht möglich.

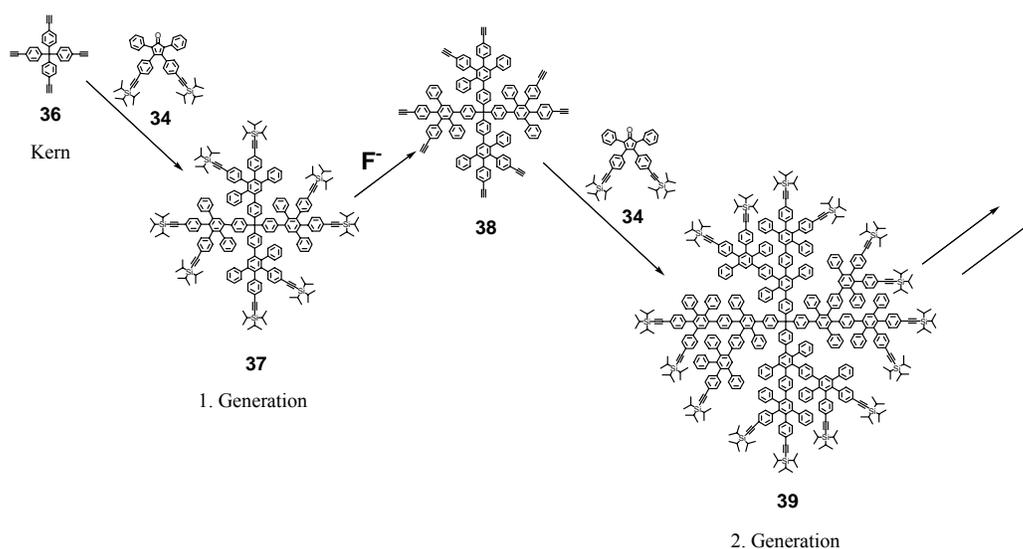


Abbildung 12: Die divergente Syntheseroute für den Aufbau von Polyphenylen-Dendrimeren

Bei der konvergenten Synthese findet der Wachstum, im Gegensatz zu der divergenten Methode, von außen nach innen statt. Sie beginnt mit dem Aufbau von Polyphenylen-Dendronen (Abbildung 13). Dafür wird das Cyclopentadienon **34** mit 4,4'-Diethinylbenzil (**40**) zur Reaktion gebracht und das entstehende Produkt mit 1,3-Diphenylaceton (**42**) in einer *Knoevenagel*-Reaktion umgesetzt. Es entsteht das Dendron der ersten Generation **43**. Dieses Dendron kann nun in einer [4+2] Diels-Alder-Cycloaddition mit dem polyfunktionalen Kernbaustein **36** zum Dendrimer der zweiten Generation **39** umgesetzt werden. Die Synthese eines Dendrons höherer Generation konnte nicht realisiert werden, da bei sterisch anspruchsvolleren Resten das Benzil in einer *trans*-Form vorliegt, was die *Knoevenagel*-Umsetzung verhindert.⁵³

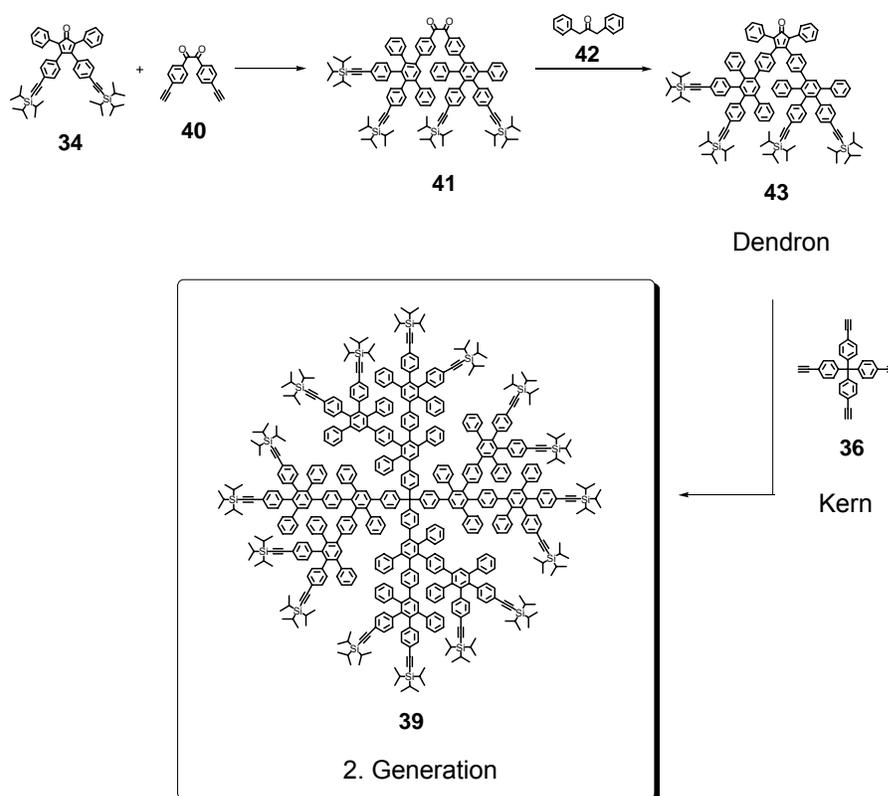


Abbildung 13: Die konvergente Syntheseroute für den Aufbau von Polyphenylen-Dendrimeren

Eine besondere Bedeutung erlangt diese Syntheseroute für den Aufbau asymmetrisch funktionalisierter Polyphenylen-Dendrimere. Dabei macht man sich zu nutzen, dass man auf der konvergenten Weise in einem Schritt Dendrimerarmer der zweiten Generation einführen kann. Ausgehend von einem asymmetrisch funktionalisierten Kernbaustein, lassen sich so Dendrimere der zweiten Generation konvergent aufbauen, die auf der Oberfläche entsprechend unsymmetrisch funktionalisiert sind.⁵⁴

1.3.1.1 Strukturvariation der Polyphenylen-Dendrimere

Die Arme der Polyphenylen-Dendrimere zeichnen sich durch Formstabilität aus.⁵⁵ Dadurch ist das dreidimensionale Erscheinungsbild abhängig von dem Kernbaustein. Im Arbeitskreis *Müllen* wurden verschiedene Kernbausteine mit unterschiedlicher Anzahl an Ethinyl-Funktionen und unterschiedlicher Raumstruktur untersucht.⁵⁰ In Abbildung 14 sind vier Kernbausteine und jeweils die Molekülsimulation ihrer zweiten Generation,

basierend auf **34**, aufgezeigt. Der Biphenyl-Kern **44** führt zu einer hantelähnlichen Struktur des Dendrimers. Auch der Tetraphenylmethan-Kern **36** ermöglicht ein Wachstum in vier Raumrichtungen. Die tetraedische Struktur des Kernbausteins setzt sich in der Form des resultierenden Dendrimers fort, wodurch eine globulare Struktur entsteht. Die Dendrimerarme haben dabei einen einheitlichen Abstand zueinander. Die Dendrimer der Kernbausteine **45** und **46** dehnen sich in der Ebene des zentralen Phenylkerns aus.

Eine weitere Strukturvariation lässt sich durch Verwendung unterschiedlicher Verzweigungsbausteine erreichen. Der Einsatz des A₂B-Bausteins **34** führt im Gegensatz zum Einsatz von A₄B-Bausteinen zu kleineren, offeneren Strukturen. Die aus **35** resultierenden Dendrimere sind kompakter und weisen eine hohe Dichte an Phenylringen und ausgeprägte Hohlräume auf.^{56,57}

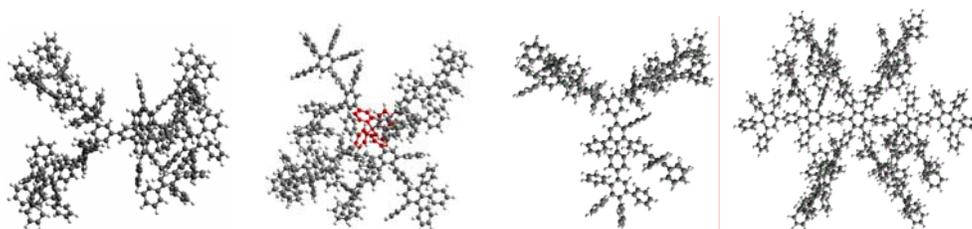
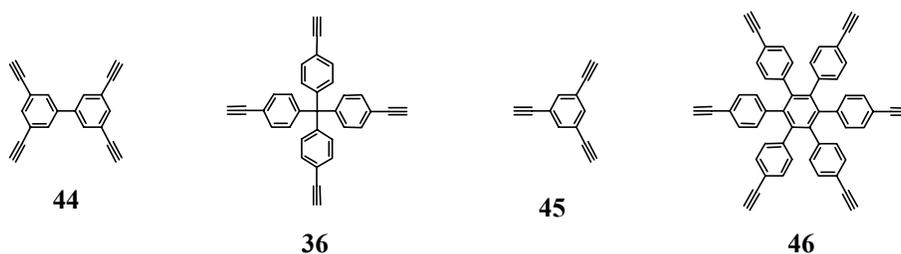


Abbildung 14: Molekülsimulation von Polyphenylen-Dendrimeren zweiter Generation, basierend auf verschiedenen Kernbausteinen

1.3.1.2 Funktionalisierung der Polyphenylen-Dendrimere

Prinzipiell sind drei verschiedene Gebiete denkbar, an denen Dendrimere funktionalisiert werden können:

- im Kern
- im Gerüst
- auf der Oberfläche.

- a) Die Einführung einer Funktion im Kern gelingt durch Ethin-Funktionalisierung eines Derivates der entsprechenden Funktion. So lassen sich Triphenylamin als Redoxzentrum oder Rylenefarbstoffe als Fluoreszenzzentrum^{58,59} als Kernbaustein einsetzen. Durch die ortsolierte Abschirmung der Funktionen durch das Dendrimergerüst zeigen sie oftmals ein anderes Verhalten als die freien Funktionalitäten. Beispielsweise ändern sich die Aggregationsverhalten⁶⁰ oder die Redox Eigenschaften.⁶¹
- b) Die Einführung einer Funktion im Gerüst bedingt die Funktionalisierung des Verzweigungsbausteines. Die eingeführte Funktion muss sowohl die Möglichkeit des weiteren Dendrimerwachstums zulassen als auch unter den Wachstumsbedingungen stabil bleiben. Dies geschieht oft mit Hilfe von Schutzgruppen.⁶² Neben der Ortsisolierung führt dies zu einer Multiplikation der Anzahl der Funktionalitäten, deren Verhalten in großem Maße abhängig von der Natur des Dendrimers ist.
- c) Die Oberfläche kann durch die geeignete Wahl von Cyclopentadienon-Bausteinen funktionalisiert werden. Im Falle der Polyphenylen-Dendrimere, die ja durch Formstabilität kein Rückfalten der Dendrimerarme zulassen, sind die Funktionen auf der Oberfläche ortsdefiniert. Die Funktionen können zum einen *a priori*, also während des Dendrimeraufbaus, eingeführt werden. Dazu werden Cyclopentadienone verwendet, die die entsprechende Funktion bereits tragen. Diese Funktion muss dabei die Bedingungen der Diels-Alder-Cycloaddition überstehen. Als Beispiel seien hier die Funktionalisierung mit Triphenylamin,⁶³ Cyano-Gruppen⁵³ und Rylenefarbstoffen^{54,64,65} genannt.
- Zum anderen können Funktionen *a posteriori*, also im Nachhinein, eingeführt werden. Dazu werden bestehende Oberflächenfunktionen in andere umgewandelt. So lassen sich z. B. aus Cyano-Gruppen Carbonsäure-Gruppen,⁶⁶ aus Methoxy-Gruppen Hydroxy-Gruppen⁵³ und aus Benzophenonimininen Amin-Gruppen⁶⁷ bilden.

2 Motivation und Zielsetzung

☞ *Was dem einzelnen nicht möglich ist, das vermögen viele* ☞

Angetrieben von dieser Idee gründete Friedrich Wilhelm Raiffeisen 1846/1847 den ersten deutschen genossenschaftlichen Verein und zeigte damit, dass die Leistungsfähigkeit eines Verbundes größer sein kann als die Summe aller schwachen Einheiten. Was auf den ersten Blick als ein gesellschaftliches Phänomen erscheint, ist bei genauerem Betrachten der Schlüssel für die gesamte belebte Natur. Die Faltung der Proteine, die DNA-Replikation oder die Erkennung von Substraten durch Enzyme sind nur durch das Zusammenspiel sogenannter schwacher Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoff-Brückenbindungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich. Auch wenn die einzelnen Wechselwirkungen dabei schwach sind, so ist in ihrer Gesamtheit die Wirkung größer als die Summe der einzelnen Bindungsstärken. Ein Beispiel dafür ist die „positive Kooperativität“ von Hämoglobin, bei der die Bindung von Sauerstoff an das Protein die Bindung weiterer Sauerstoff-Moleküle begünstigt. Ein weiteres faszinierendes Beispiel für die Leistung einzelner schwacher Untereinheiten stellen natürliche Lichtsammelkomplexe dar. So basieren die Systeme, die als Nährquelle des Lebens unersetzlich sind, letztlich auf dem Zusammenspiel nicht allzu stabiler Chromophore. Dabei gilt vor allem die richtige Positionierung der Chromophore im System als Schlüssel für eine optimale Ausnutzung der Anregungsenergie. Inspiriert von diesen Beispielen sollen in dieser Arbeit Farbstoffe zu multichromophoren Systemen vereint werden. Auch hierbei ist das Ziel auf diese Weise Eigenschaften für die Multichromophore zu erreichen, für die der einzelne Chromophor entweder zu schwach oder gar nicht geeignet ist.

Als Bausteine für den Aufbau von multichromophoren Systemen bieten sich die in der Einleitung beschriebenen Rylencarbonsäureimide an. Diese Farbstoffklasse bietet eine gute Funktionalisierbarkeit sowie exzellente optische Eigenschaften wie hohe Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten. Ihre hervorragenden thermischen, chemischen und photochemischen Stabilitäten machen sie zu idealen Kandidaten für spektroskopische Untersuchungen wie z. B die Einzelmolekül-

spektroskopie. Die gezielte Einführung von Funktionen in die Rylencarbonsäureimide und dort vor allem die Perylencarbonsäureimide, ist eine Hauptaufgabe auf dem Weg zu multichromophoren Systemen.

Neben der Funktionalisierung der Rylencarbostoffe richtet sich das Augenmerk auf die Wahl der Gerüststruktur, die zum Aufbau der multichromophoren Systeme dienen sollen. Wie die natürlichen Lichtsammler zeigen, hängen die optischen und elektronischen Eigenschaften multichromophorer Systeme stark von der geometrischen Ordnung ab, in der die Chromophore zueinander stehen. Für gezielte Anwendungen ist daher eine definierte Anordnung der Chromophore eine wichtige Voraussetzung. Dieser ortsgebundene Einbau soll in dieser Arbeit durch formpersistente Gerüststrukturen ermöglicht werden. Ein weiteres Interesse gilt der Einführung einer definierten Anzahl an Chromophoren. Dies ist vor allem für Anwendungen im Bereich der Fluoreszenzsonden von Nutzen. Mit Kenntnis der Anzahl an Fluorophore innerhalb eines Systems lässt sich eine Aussage über den Verstärkungsfaktor der Fluoreszenzsonden treffen. Je höher dabei die Fluoreszenzintensität, desto höher ist die Sensitivität der Sonde. Daher stellen die Steigerung der Fluoreszenzintensität sowie die Erhöhung des Absorptionsquerschnitts entscheidende Faktoren dieser Arbeit dar.

Die anwendungsbezogene Intention des ortsdefinierten Einbaus wird durch Möglichkeiten unterstützt, die sich daraus für den Bereich der Grundlagenforschung ergeben. So können bei einem definierten Abstand der Farbstoffe in einem Molekül intramolekulare Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen, wie sie in natürlichen multichromophoren Systemen vorkommen, abstandsabhängig untersucht werden.

In Kapitel drei dienen Polyphenylen-Dendrimere als Gerüststruktur der Multichromophore. Diese attraktive Gruppe unter den Dendrimeren wurde bereits in der Einleitung beschrieben. Die Beladung mit Rylencarbostoffen gelang in früheren Arbeiten sowohl im Kern als auch auf der Oberfläche. Dank der formpersistenten Struktur dieser Dendrimere wird dabei die Aggregationsneigung der Chromophore unterdrückt, wodurch sich die nahezu quantitative Fluoreszenz der einzelnen Farbstoffe erhält. Der ortsdefinierte Einbau erlaubt eine abstandsabhängige Untersuchung der Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen. In Hinblick auf die Steigerung der Fluoreszenzintensität hat dieses Kapitel die Einführung der Chromophore in die Gerüststruktur dieser Dendrimere zum Ziel. Dadurch ist die Anzahl der Farbstoffe nicht mehr länger auf die Zahl der

Oberflächenfunktionen begrenzt. So lässt sich eine signifikante Steigerung der Anzahl an Farbstoffen innerhalb des Moleküls erreichen. Durch die unterschiedliche Verknüpfung der Farbstoffe mit dem Verzweigungsbaustein lassen sich verschiedene Dendrimerstrukturen mit unterschiedlichen Chromophorabständen erzielen. Der Einfluss dieser unterschiedlichen Strukturen auf die optischen Eigenschaften, besonders auf einzelmolekülspektroskopischer Basis, wird im Anschluss an die Synthese untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei das Verhalten der Dendrimere als Kollektiv, das einer so faszinierenden Eigenschaft wie der Einzelphotonenemission als Grundlage dient.

Trotz der großen Potentiale Farbstoff-beladener Polyphenylen-Dendrimere beinhalten die Synthese sowie die resultierenden Nanoteilchen einige limitierende Faktoren. Daher beschäftigt sich das vierte Kapitel mit einer weiteren Art der formpersistenten Dendrimerstruktur als starrer Nanoträger. Die dabei zum Einsatz kommenden Ethinyl-verbrückten Dendrimere zeichnen sich durch einen geringeren Raumanpruch aus. Der Erhöhung des Absorptionsquerschnitts Rechnung tragend, sollen die Farbstoffe hierbei selbst als Verzweigungsbausteine dienen. Der Raumbedarf eventueller Trägerstrukturen wird auf diese Weise vermieden. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeit der Funktionalisierung der Rylenfarbstoffe lassen sich die Farbstoffe in Verzweigungsbausteine unterschiedlicher Multiplizität überführen. Eine Betrachtung der optischen und elektronischen Unterschiede zwischen den daraus resultierenden Multichromophoren ist neben der Darstellung ein Hauptpunkt dieses Kapitels.

Eine alternative Art, Chromophore in wohlgeordnete Strukturen zu bringen, ist Gegenstand des fünften Kapitels. Die Farbstoffe werden hierbei nicht, wie in den vorangegangenen Kapiteln, kovalent in ein Molekül eingebaut, sondern durch eine geeignete Funktionalisierung für eine supramolekulare Selbstorganisation bereitgestellt. Dabei dient die Übergangsmetall-vermittelte Selbstorganisation als treibende Kraft der Anordnung. Die Molekülarchitekturen und dadurch die Ausrichtung und intramolekulare Abstände der Chromophore lassen sich durch die Wahl der Metallzentren elegant variieren.

Ziel des sechsten Kapitels ist es, multichromophore Systeme für den Einsatz als Fluoreszenzsonde zugänglich zu machen. Dendritische Strukturen ermöglichen die Einführung definierter Funktionen, auch unterschiedlicher Natur, innerhalb eines Moleküls.

In Anwesenheit einer Ankerfunktion ist es für multichromophore Systeme auf diese Weise möglich, eine genaue Aussage über das Verhältnis zwischen der Fluoreszenzintensität und einem Analyten zu erzielen. Die hohen Fluoreszenzintensitäten der Farbstoff-beladenen Dendrimere sollen für eine hohe Sensitivität gegenüber dem Analyten sorgen. Als entscheidendes Kriterium stellt sich dabei die Einführung der Wasserlöslichkeit heraus. Unterschiedliche Ansätze zur Realisierung dieses Konzepts werden dazu vorgestellt.

Nachdem sich die ersten Kapitel mit der Einführung mehrerer Chromophore desselben Farbstofftyps in ein System beschäftigen und deren Eigenschaften genauer beleuchten, beschäftigt sich das letzte Kapitel dieser Arbeit mit der Einführung mehrerer unterschiedlicher Chromophore in ein und dasselbe System. Der gerichtete (vektorielle) Energietransfer ist dabei von besonderem Interesse. Zunächst soll dazu ein Lichtsammelsystem aus drei verschiedenartigen Chromophoren dargestellt werden. Als Ziel gilt die Fixierung eines synthetischen Lichtsammlers auf einem Halbleitermaterial. Auf diese Weise könnte die Energie eines breiten Bereichs der elektromagnetischen Strahlung für eine Ladungstrennung verwendet werden. Das Augenmerk liegt dabei auf einer einfachen Reaktionsführung sowie auf hohen Energietransfereffizienzen der beteiligten Chromophore.

Der zweite Abschnitt dieses Kapitels befasst sich dann mit dem gerichteten Energietransfer von einer Quelle über eine Brücke zu einem Akzeptor. Hierbei soll ein Konzept erarbeitet werden, in dem Rylene Farbstoffe zum Aufbau eines solchen „molekularen Drahtes“ verwendet werden können. Zum Beweis der Durchführbarkeit des Synthesekonzepts soll im Anschluss ein erster Kandidat eines solchen „molekularen Drahtes“ beschrieben werden. Ein besonderes Interesse gilt der Chromophor-Brücke, deren Möglichkeit der Energieweiterleitung anhand von Modellverbindungen eingehender untersucht werden soll. Abbildung 15 gibt noch einmal einen Überblick über die Ziele dieser Arbeit und verdeutlicht die Querbeziehungen der einzelnen Themen.

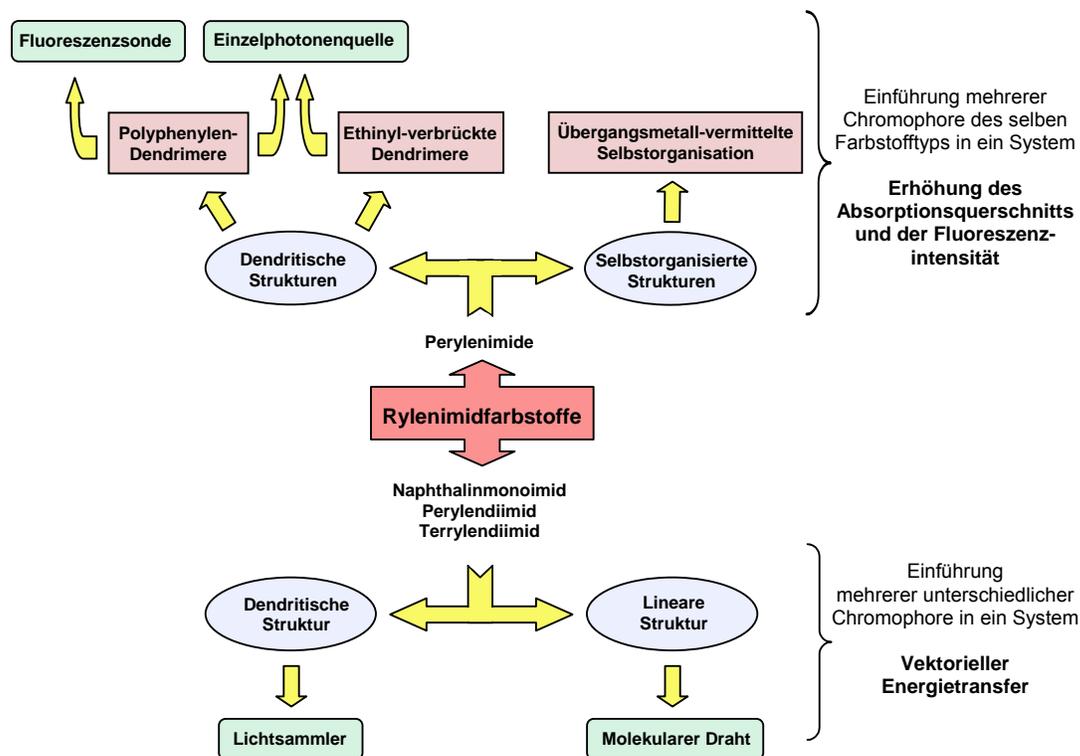


Abbildung 15: Graphische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit

Aufgrund der großen thematischen Überschneidungen der einzelnen Kapitel ergeben sich Themengebiete, die von allgemeiner Bedeutung für diese Arbeit sind. Einen Einblick in diese Themengebiete findet sich daher zur besseren Übersicht im Kapitel 9 „Exkursionen“ am Ende dieser Arbeit. Dort werden Themen wie die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung, die Quantenkryptographie, die Einzelmolekülspektroskopie und das konfokale Mikroskop sowie der strahlungslose Energietransfer behandelt.

3 Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere

In der Einleitung zu dieser Arbeit wurden mit den Dendrimern und den Farbstoffen zwei Forschungsgebiete vorgestellt, die jedes für sich in den letzten Jahren einen großen Wandel durchlebt haben. In beiden Fällen werden neue Forschungsschwerpunkte erschlossen. Die Trendwende innerhalb der Farbstoffchemie hin zu funktionellen Farbstoffe wurde in der Einleitung bereits beschrieben. So geht es nicht mehr alleine um den ästhetischen Eindruck einer Farbe, sondern um die Erfüllung bestimmter physikalischer oder chemischer Funktionen. Im Falle der Dendrimere verlagert sich das Forschungsgebiet von der Darstellung neuer Gerüsttypen und immer höheren Generationen zu der Suche nach praktischen Anwendungen. Solche Nanopartikel werden heutzutage gezielt „designt“, um in praktischen Feldern Anwendungen zu finden. So haben Dendrimere mittlerweile Zugang zu Anwendungen in der Medizin⁶⁸⁻⁷¹, der Biologie⁷²⁻⁷⁴ sowie als Katalysatoren in der (organischen) Chemie^{75,76} gefunden. Die Vereinigung dieser beiden interessanten und vielversprechenden Substanzklassen zu multichromophoren Systemen, die aufgrund ihrer Bauweise eine Aussage über Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen zulassen, soll Gegenstand dieses Kapitels werden.

3.1 Einleitung

3.1.1 Multichromophore Systeme

Das Design von multichromophoren Systemen beruht auf dem Konzept, viele Farbstoffe in einem begrenzten Volumen zu konzentrieren. In der Natur finden sich solche Systeme z. B. in Lichtsammelkomplexen⁷⁷ und fluoreszenten Proteinen.⁷⁸ Für künstlich hergestellte Systeme gibt es viele Möglichkeiten, Chromophore auf einen engen Raum zu konzentrieren. Diese reichen von der einfachen Einfärbung polymerer Materialien, über

eine kovalente Anbindung an eine Gerüststruktur bis hin zu Darstellung supramolekularer Strukturen, die keiner kovalenten Anknüpfung der Farbstoffe bedürfen.

Die Einfärbung polymerer Materialien mit niedermolekularen Farbstoffen oder Pigmenten findet auf industrieller Basis eine breite Anwendung. Der einfachen und kostengünstigen Handhabung stehen aber ungewollte Nebeneffekte entgegen. So können die Farbstoffe im Laufe der Zeit durch die polymere Matrix diffundieren und sich entweder an der Oberfläche anlagern oder im Polymer zu größeren Verbänden aggregieren. Die Folge sind eine ungleichmäßige Farbstoffverteilung und/oder ein Abfärben des Materials.

Durch ein kovalentes Einbringen der Farbstoffe in ein polymeres Material können migrationsechte Polymere erhalten werden. Die Farbstoffe können dabei sowohl in der Haupt- als auch in den Seitenketten eingebunden werden. Neben dem konventionellen Einsatz wie der Einfärbung bieten sich solchen Materialien auch für Hochtechnologie-Anwendungen an. So spielen multichromophore Polymere z. B. als aktiver Bestandteil von LED-Materialien eine Rolle.^{79,80}

Durch Miniemulsionspolymerisation von wasserunlöslichen Monomeren lassen sich mittlerweile Latex-Partikel darstellen, die Größen von weniger als 30 nm aufweisen und damit den Bereich von dendritischen Strukturen erreichen (vergleiche auch Kapitel 6.1.1.3). In vielen Fällen stehen die optischen Eigenschaften in direktem Zusammenhang mit dem Abstand und der räumlichen Anordnung der Chromophore zueinander. Will man also Aussagen über die photophysikalischen Abläufe in multichromophoren Systemen, wie Energietransfer, Excimerbildung oder Fluoreszenzlöschung, erlangen, bieten sich Strukturen an, bei denen die Anzahl der Farbstoffe genau bekannt ist. In multichromophoren Latex-Partikeln ist eine Aussage über den genauen Farbstoffgehalt aufgrund der Polydispersität und der damit verbundenen Varianz des Farbstoffgehaltes nicht gegeben. Das gleiche gilt für lineare oder verzweigte multichromophore Polymere. Dendrimere bieten dagegen aufgrund ihrer Monodispersität die Möglichkeit, die Anzahl von Funktionen innerhalb des Nanopartikels schon im Vorfeld der Synthese festzulegen. Durch eine geeignete Syntheseführung lässt sich diese Anzahl variieren, wobei die einzigartige Möglichkeit besteht, die Funktionen sowohl im Kern, im Gerüst als auch in der Peripherie zu lokalisieren.

3.1.1.1 Multichromophore Dendrimere

Auf der Suche nach praktischen Anwendungen für Dendrimere spielt die Verknüpfung der Dendrimere mit Farbstoffen eine wichtige Rolle. Das einzigartige Potential eine genau definierte Anzahl an Farbstoffen an unterschiedlichen Stellen im Molekül einzuführen, macht sie vor allem zur Untersuchung von Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen interessant. So wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl von multichromophoren Dendrimeren dargestellt, die zur Untersuchung photophysikalischer Ereignisse herangezogen wurden. Die meisten Systeme beinhalten dabei die Chromophore auf der Oberfläche. Abbildung 16 zeigt als Beispiel ein Poly(propylamin)-Dendrimer mit 32 Naphthylsulfonamiden auf der Oberfläche (**47**).⁸¹ Ein Beispiel für ein multichromophores Dendrimer mit Farbstoff-Einheiten im Gerüst wurde von *T. Aida* vorgestellt (Abbildung 16).⁸² Das Dendrimer **48** beinhaltet 29 Porphyrin-Einheiten, wobei der zentrale Farbstoff als Energie-Akzeptor dient und es zu einem effizienten Energietransfer von der Peripherie und dem Gerüst, hin zum Kern kommt. Die Verknüpfung von zwei oder mehreren unterschiedlichen Chromophoren innerhalb eines Moleküls und dem damit verbundenen gerichteten Energietransfer, ist Basis des Kapitels 7 und wird damit später in dieser Arbeit genauer betrachtet.

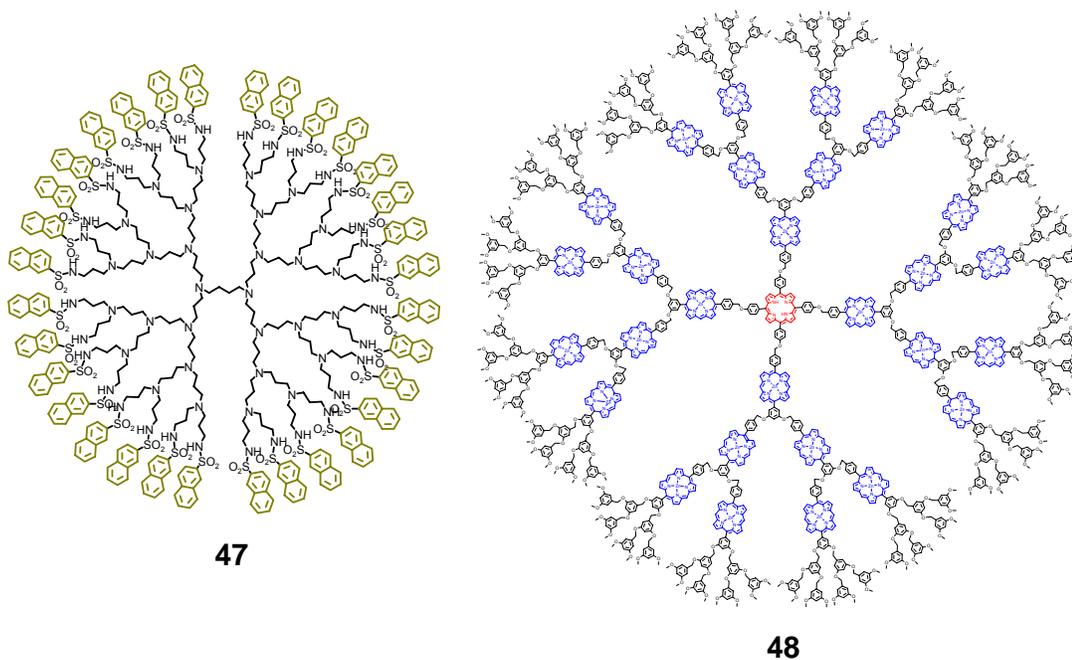


Abbildung 16: Literaturbekannte multichromophore Dendrimere **47** und **48**

Will man aber die photophysikalischen Ergebnisse, wie der für **48** beschriebene Energietransfer, genauer untersuchen und interpretieren, stößt man bei den meisten literaturbekannten Systemen auf große Schwierigkeiten. Dies ist vor allem auf die inhärente Flexibilität der Dendrimerräste (hervorgerufen durch langsame und schnelle Konformationsänderung der Dendrimierzweige) oder auf die meist schlechte Photostabilität und niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute der verwendeten Chromophore zurückzuführen.^{83,84} Dendrimer **47** zeigt z. B. im Vergleich zu den einzelnen Farbstoffen eine markante Veränderung der Absorptions- und Emissionsspektren sowie eine ausgeprägte Fluoreszenzlöschung. Diese Ergebnisse sind auf starke intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Chromophor-Einheiten sowie zwischen den Chromophoren und den Amingruppen der Gerüststruktur zurückzuführen.⁸¹

3.1.1.2 Farbstoffbeladene Polyphenylen-Dendrimere

Formpersistente Dendrimere, wie sie die Polyphenylen-Dendrimere darstellen, bieten die Möglichkeit, eine genauere Aussage über die geometrische Anordnung der Funktionen zueinander zu treffen, da eine Rückfaltung der Dendrimerräste nicht möglich ist.^{85,86} Die Struktur des Nanoteilchens, Position und Anzahl der Funktion lassen sich bei dieser Art von Molekülen vorhersagen. Im Falle von Chromophor-verknüpften Dendrimern ermöglicht diese Lokalisierung also eine Aussage über intramolekulare Chromophorabstände und vereinfacht so die Interpretation photophysikalischer Beobachtungen. Aus diesem Grund wurden in unserem Arbeitskreis schon einige Dendrimere synthetisiert, die Perylen-Chromophore als fluoreszente Chromophore tragen. Die bisher bereitgestellten multichromophoren Polyphenylen-Dendrimere tragen die Chromophore auf der Oberfläche des Dendrimers.^{60,87} Dazu wurden in einer terminierenden Reaktion Ethin-funktionalisierte Kern- oder Dendrimerrückgrate mit Farbstoff-beladenen Tetraphenylcyclopentadienon-Bausteinen umgesetzt.

Die Dekorierung von Tetraphenylcyclopentadienonen mit Rylene-Farbstoffen wurde erstmals von *A. Herrmann* beschrieben.^{87,88} Er wählte dafür die in Abbildung 17 dargestellte Synthesesequenz. Die Einführung des Chromophors gelingt dabei mittels einer Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung auf der Stufe des Tolans **53**. Eine anschließende Oxidierung zum Benzil **54** und die abschließende Knoevenagel-Kondensation mit 1,3-Diphenylaceton (**42**) führt zu dem einfach PMI-substituierten Cyclopentadienon **55**.

Der Farbstoff ist dabei in der *meta*-Position des Phenylrings des Tetraphenylcyclopentadienons verknüpft.

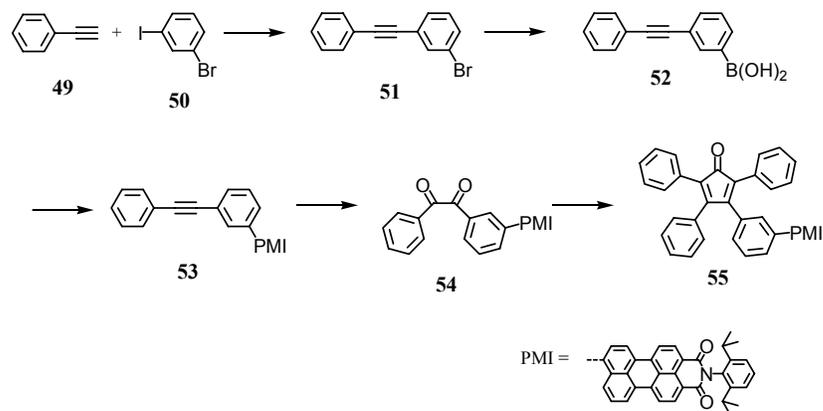


Abbildung 17: Syntheseweg zum Farbstoff-beladenen Cyclopentadienon-Baustein **55**

Diese *meta*-Substitution stellte sich in Bezug auf die räumliche Trennung der einzelnen Chromophore im resultierenden Dendrimer (ein Beispiel der zweiten Generation mit acht PMI-Farbstoffen zeigt Abbildung 18) als nicht optimal heraus, da sich durch Rotation der Pentaphenyleinheiten benachbarte Chromophore sehr nahe kommen können und es zu einer Bildung von Excimeren (excited dimers) kommt.^{89,90}

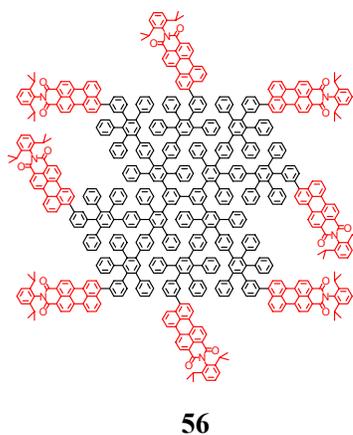


Abbildung 18: Polyphenylen-Dendrimer **56** der zweiten Generation mit acht *meta*-verknüpfte PMI-Chromophoren auf der Oberfläche

Eine verbesserte Art der Anknüpfung von Rylenefarbstoffen an die Cyclopentadienon-Bausteine gelang *T. Weil*. Sie führte die Chromophore auf der Stufe der Cyclopenta-

dienone ein und wählte dabei eine *para*-Substitution. So gelang ihr die Darstellung einer Vielzahl Farbstoff-beladener Cyclopentadienon-Bausteine (Abbildung 19).^{54,60}

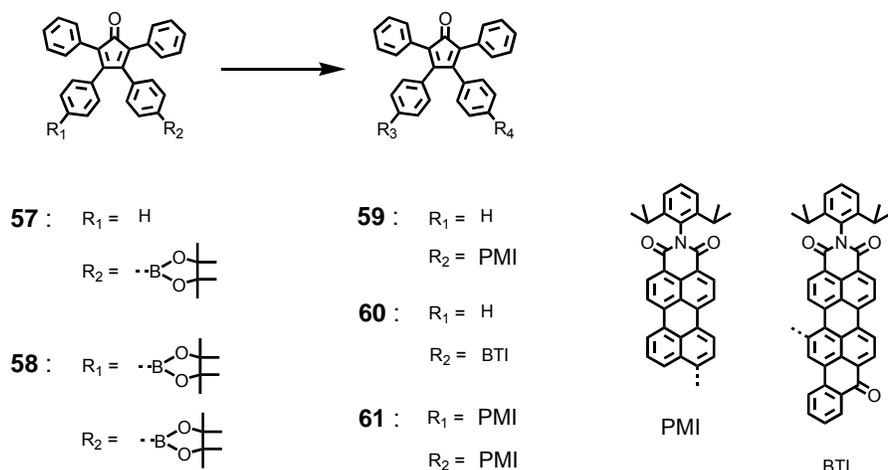


Abbildung 19: Literaturbekannte Cyclopentadienon-Bausteine mit Rylenefarbstoffen in der *para*-Position

Die resultierenden Farbstoff-beladenen Dendrimere (ein Beispiel der zweiten Generation mit acht PMI-Farbstoffen zeigt Abbildung 20) zeichnen sich durch Fluoreszenzquantenausbeuten nahe 1 aus. Excimerformationen und Fluoreszenzlöschungen wie in **56** sind in dieser Molekülarchitektur nicht zu beobachten.^{60,91}

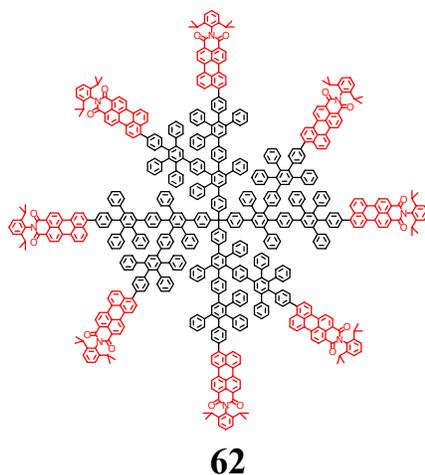


Abbildung 20: Polyphenylen-Dendrimer **62** der zweiten Generation mit acht *para*-verknüpfte PMI-Chromophoren auf der Oberfläche

3.1.2 Motivation und Zielsetzung

Die Bestückung von Polyphenylen-Dendrimern mit Rylenchromophoren gelang bisher sowohl im Kern^{58,59,63,92} als auch auf der Oberfläche (bis zu 32 PMIs auf der Oberfläche).^{54,60,87,89} Dabei zeigte sich, dass aufgrund der formpersistenten Struktur der Polyphenylen-Dendrimere die Fluoreszenzquantenausbeuten der jeweiligen Dendrimere nahezu unverändert bleiben. Die Rückfaltung der Dendrimerarmer ist nicht möglich, sodass eine Excimerbildung, wie sie bei flexiblen Dendrimern beobachtet wurde,⁹³⁻⁹⁵ verhindert wird. Aufgrund der ortsdefinierten Einführung der Chromophore können Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen abstandsabhängig untersucht werden. Es kommt zu keiner Fluoreszenzlöschung, die Fluoreszenzintensität steigt mit der Anzahl der Farbstoffe. Je höher also die Anzahl der Farbstoffe im Dendrimer, desto höher ist die Fluoreszenzintensität. Für Dendrimere, die mit fluoreszenten Farbstoffen beladen sind, sind Anwendungen als Fluoreszenzsonden oder molekulare Antennen denkbar. Je höher die Anzahl der fluoreszierenden Chromophore in diesem Dendrimer ist, desto sensitiver wäre solch eine Fluoreszenzsonde. Auf die Polyphenylen-Dendrimere angewendet heißt das, dass sie einen möglichst hohen Farbstoffanteil pro Volumen besitzen müssen, wobei die Chromophore keiner Fluoreszenzlöschung unterliegen dürfen.

Bisher ist die Anzahl der Chromophore in einem Polyphenylen-Dendrimer davon abhängig, wie hoch die Anzahl der Funktionen an der Oberfläche ist. Eine Steigerung der Farbstoffanzahl pro Molekül gelingt nur durch eine Erhöhung der Dendrimergeneration. Durch die Einführung der Chromophore in das Gerüst könnte dieser Umstand umgangen werden. Die Anzahl der Farbstoffe wäre nicht mehr auf die Anzahl der Oberflächenfunktionen limitiert. Des Weiteren wäre der Abstand der Chromophore innerhalb der gleichen oder zwischen unterschiedlichen Generationen dann von der Bauweise des Verzweigungbausteins abhängig.

Im Folgenden soll die Darstellung multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere beschrieben werden. Dabei sollen die Farbstoffe im Gerüst während des Dendrimeraufbaus eingeführt werden, so dass sich die Anzahl der Farbstoffe mit jeder Generation definiert vermehrt. Durch die Wahl der Polyphenylen-Dendrimere als Basisarchitektur soll ein ortsdefinierter Einbau der Chromophore gelingen. Im Anschluss an die Synthese sollen die Auswirkungen der Farbstoffanhäufung auf die optischen Eigenschaften wie Absorptions- und Fluoreszenzverhalten sowie auf die Geometrie und

Struktur der Nanoteilchen untersucht werden. Den Abschluss des Kapitels bilden einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen der dargestellten Multichromophore, wobei das Augenmerk auf der Möglichkeit der Einzelphotonenemission liegt.

3.1.3 Synthesestrategie

Polyphenylen-Dendrimere lassen sich durch eine Diels-Alder-Reaktion zwischen einer terminalen Ethin-Funktion und einem Tetraphenylcyclopentadienon aufbauen. Für die Einführung der Farbstoffe in das Gerüst von Polyphenylen-Dendrimern gilt daher ein besonderes Augenmerk der Synthese eines Verzweigungsbausteins, der mit den entsprechenden Farbstoffen beladen ist und die Möglichkeit zum weiteren Dendrimerwachstum besitzt. Durch diese *a priori*-Funktionalisierung ist eine genau definierte Vermehrung der Farbstoffe pro Generation gewährleistet.

In der Literatur ist bisher nur ein Beispiel bekannt, in dem ein Farbstoff in einen Gerüst-Baustein eines formstabilen Dendrimers eingebaut wurde. Das von *T. Weil* verwendete Tetraphenylcyclopentadienon-Derivat **63** trägt sowohl ein Perylenmonoimid als auch eine TiPS-geschützte terminale Ethin-Funktion (Abbildung 21).⁹⁶ Dieser Baustein lässt allerdings kein verzweigtes, sondern nur ein lineares Wachstum zu.

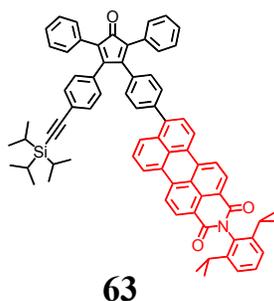


Abbildung 21: Cyclopentadienon-Baustein **63 mit dem bereits PMI-Chromophore in das Gerüst eines Polyphenylen-Dendrimers eingeführt wurde**

Um ein dendritisches Wachstum zu gewährleisten, muss der Verzweigungsbaustein mindestens die Multiplizität zwei besitzen, also über mindestens zwei terminale Ethin-Funktionen verfügen.

Die Einführung von Funktionen in einen Cyclopentadienon-Baustein kann prinzipiell an zwei Stellen des Cyclopentadienons erfolgen: an der α -Position oder an der β -Position

(vergleiche Abbildung 22). Im Falle von Tetraphenylcyclopentadienon-Derivaten sind die jeweiligen Funktionen über einen Phenylring mit dem Cyclopentadienon-Grundkörper verbunden. Die Funktionen sind also genau genommen nicht direkt an die α - bzw. β -Position geknüpft. Im Folgenden wird bei solch einem Substitutionsmuster aber zum besseren Verständnis trotzdem von einer α - bzw. β -Verknüpfung gesprochen, obwohl sich zwischen der Position des Grundkörpers und der Funktion ein Phenylring befindet.

Alle in bisherigen Arbeiten zum Aufbau von Polyphenylen-Dendrimern herangezogenen Verzweigungsbausteine besaßen Ethin-Gruppen in der β -Position. Dieses Substitutionsmuster soll auch für die angestrebten Farbstoff-beladenen Cyclopentadienon-Derivate beibehalten werden, da nur so ein Wachstum mehrerer Generationen gewährleistet ist. Die Einführung der Chromophore soll dagegen an beiden Positionen realisiert werden. Abbildung 22 verdeutlicht schematisch den Aufbau der angestrebten Farbstoff-beladenen Verzweigungsbausteine. In der Route A sollen die Chromophore in der α -Position des Tetraphenylcyclopentadienones eingebracht werden. Die Farbstoffe befinden sich dann im resultierenden Dendrimer in den Seitenketten des Dendrimers. Die Route B verwendet den Farbstoff quasi als „Spacer“ zwischen der Ethin-Funktion und dem Tetraphenylcyclopentadienon. Das resultierende Dendrimer trägt dann die Farbstoffe in seiner dendritischen Hauptkette.

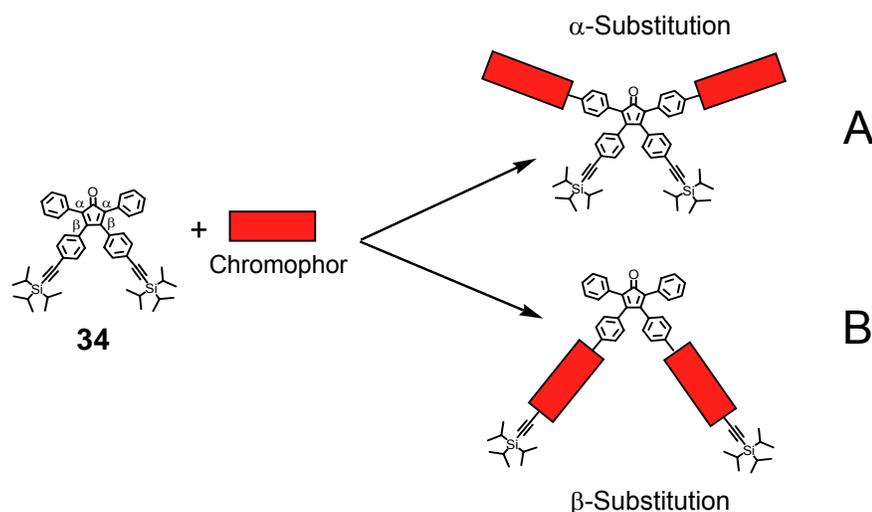


Abbildung 22: Einführung der Chromophore in zwei unterschiedliche Positionen des Cyclopentadienon-Verzweigungsbausteins

Es ist davon auszugehen, dass die unterschiedliche Verknüpfungsart zu unterschiedlichen Topologien der resultierenden Dendrimere führt. Während sich die Größe der Dendrimere nach Route A nicht allzu sehr von denen der ursprünglichen Polyphenylen-Dendrimere (dargestellt mit **34**) unterscheiden dürfte, kommt es bei den Dendrimeren nach Route B zu einer Vergrößerung des Dendrimerdurchmessers. In wie weit sich die Eigenschaften, wie das Absorptions- und Emissionsverhalten, die Fluoreszenzquantenausbeuten und das Vermögen von Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen, der jeweiligen Dendrimere unterscheiden, soll ein Hauptthema dieses Kapitels sein.

3.2 Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere mit Farbstoffen in der Seitenkette

3.2.1 Synthesestrategie

Die Funktionalisierung des Tetraphenylcyclopentadienons mit PMI-Farbstoffen soll mittels der Palladium-katalysierten Suzuki-Reaktion^{97,98} erfolgen. Dieses Synthesekonzept hat sich bereits in der ursprünglichen Darstellung von Farbstoff-beladenen Cyclopentadienonen von *A. Herrmann* (Abbildung 17) sowie in der von *T. Weil* (Abbildung 19) als geeignet herausgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit sind Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen wie die Suzuki- und die Hagihara-Reaktion für den Aufbau multichromophorer Systeme von signifikanter Bedeutung. Daher geht das Kapitel 9.1 genauer auf diesen Reaktionstyp ein und beschreibt die nötigen Reaktionsbedingungen. Abbildung 23 gibt die für die Suzuki-Kupplung benötigten Komponenten und den resultierenden Verzweigungsbaustein **66** an.

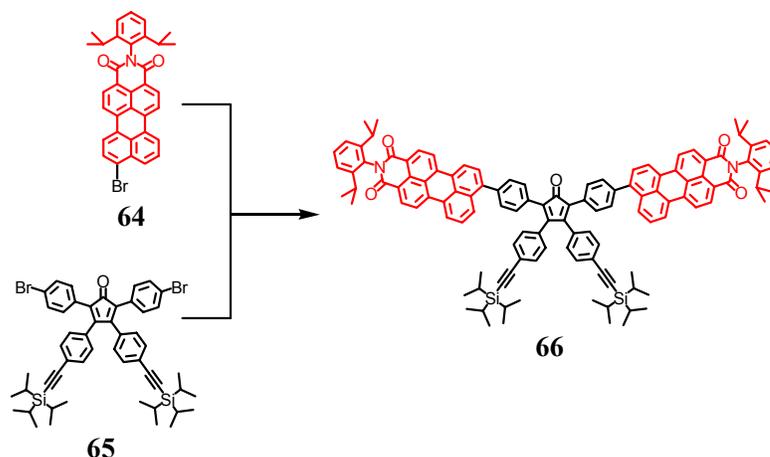


Abbildung 23: Benötigte Bausteine zur Darstellung des zweifach PMI-beladenen Verzweigungsbausteins 66

Für die Suzuki-Kupplung zwischen dem Tetraphenylcyclopentadienon und dem PMI-Chromophor muss eine der Komponenten in ein Boronsäurederivat überführt werden. Im Allgemeinen werden Boronsäureester-Derivate keiner aufwendigen chromatographischen Reinigung unterzogen. Die Wechselwirkung zwischen dem Kieselgel und dem Boronsäureester ist so groß, dass im Verlauf der Chromatographie immer mehr des Produktes vom Kieselgel absorbiert wird. Dies hat einen erheblichen Verlust an Produkt zur Folge. Meist schließt sich der Aufarbeitung deshalb nur eine kurze Filtration über wenig Kieselgel an. Eine vollständige Abtrennung von eventuellen Homokupplungen und dehalogenierten Produkten ist aus diesem Grunde oft nicht möglich. Daher bietet es sich an, den Boronsäureester von demjenigen Reaktionspartner zu bilden, der auf einfachere Weise in größeren Mengen zugänglich ist. Im Falle der Verknüpfung von PMI und einem Cyclopentadienon in der α -Stelle ist das PMI in größeren Mengen zugänglich, sodass in diesem Falle der Chromophor in den Boronsäureester überführt wird.

3.2.2 Synthese

3.2.2.1 Synthese und Charakterisierung eines α -substituierten Verzweigungsbausteins

Ausgehend von dem in der 9-Position bromierten PMI **64** erfolgt eine Palladium-katalysierte Kupplung mit 1.5 Äquivalenten Bis(pinakolato)diboron (**67**), 3 Äquivalenten

Kaliumacetat und 5% Pd(dppf) in Toluol (Abbildung 24). Verwendet man anstelle von Toluol ein Lösemittel, das die Reaktion beschleunigt (wie DMSO oder DMF), so erhält man einen Anstieg des homogekuppelten Nebenproduktes. Das Produkt **68** wird, wie bereits beschrieben, nach der Aufarbeitung nur über eine kurze Kieselgelsäule getrennt. Neben den Katalysatorresten können so auch gewisse Mengen des debromierten und des homogekuppelten Nebenproduktes abgetrennt werden. Eine vollständige Trennung von diesen Nebenprodukten gelingt aber nicht.

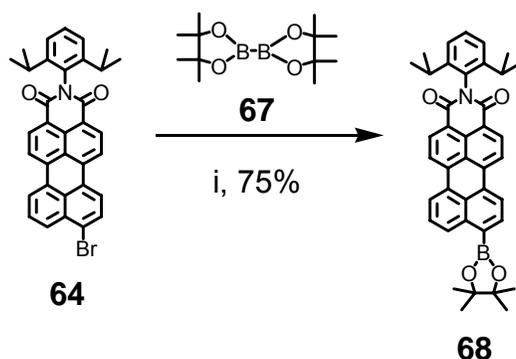


Abbildung 24: Darstellung des Boronester-funktionalisierten PMI-Chromophors **68**
 i) Bis(pinakolato)diboron (**67**), Kaliumacetat, Pd(dppf), Toluol, 80 °C,
 16 h, 75%

Das für die Suzuki-Kupplung benötigte, in der α -Stelle halogenierte, Cyclopentadienon **65** wird durch eine zweifache Knoevenagel-Kondensation des Benzils **71** mit 4,4'-Dibromdiphenylaceton (**73**) in Ethanol bei 80 °C erhalten (Abbildung 25). Der nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausfallende Niederschlag wird mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Petrolether (1/3) chromatographisch getrennt, wobei **65** mit einer Ausbeute von 70% isoliert werden kann. Die für die Knoevenagel-Kondensation verwendeten Reaktionspartner **71**⁴⁷ und **73**⁹⁹ sind literaturbekannt und wurden anhand dieser Reaktionsvorschriften dargestellt.

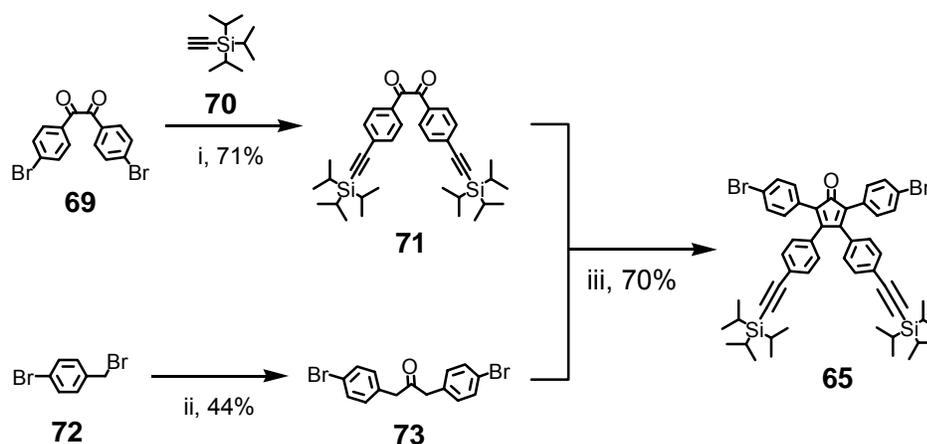


Abbildung 25: Darstellung des Cyclopentadienon-Derivats **65** i) Triisopropylphenylacetylen (**70**), CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂, THF/TEA, 80 °C, 16 h, 71%; ii) Fe(CO)₅, NaOH/H₂O, Benzyltriethylammoniumchlorid, CH₂Cl₂, 50 °C, 17 h, 44%; iii) KOH, Ethanol, 80 °C, 20 min, 70 %

In der anschließenden Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung wird ein Überschuss an Boronester-funktionalisiertem PMI **68** verwendet. Die Umsetzung mit dem Cyclopentadienon **65** erfolgt in einem Lösemittelgemisch aus Toluol und Ethanol unter Zugabe von 2 M K₂CO₃-Lösung und 10% Pd(PPh₃)₄-Katalysator bei 80 °C (Abbildung 26). Die chromatographische Trennung des Produktes gestaltet sich als sehr schwierig, da der Verzweigungsbaustein unter den sauren Bedingungen der Kieselgelsäule nicht sehr stabil ist. Wird ein Laufmittelgemisch gewählt, in dem das Produkt sehr langsam von der Säule eluiert, ist im Allgemeinen die Trennung von den Nebenprodukten besser. Allerdings bedeutet dies, dass das Produkt lange auf der Säule verbleibt und aufgrund der Instabilität des Verzweigungsbausteins die Ausbeuten sehr gering sind. Wird ein polarerer Laufmittelgemisch gewählt, verbleibt das Produkt kürzer auf der Säule. Allerdings ist dann die Trennung (gerade von monosubstituiertem Nebenprodukt) nicht gewährleistet. Gute Ergebnisse werden durch eine Kombination von zwei hintereinander ausgeführten Chromatographien erreicht. Dabei wird zuerst mit CH₂Cl₂ als polares Laufmittel eine grobe Vorreinigung erreicht. Es muss darauf geachtet werden, dass das Produkt möglichst schnell von der Säule eluiert. Die Trennung von den Nebenprodukten mit sehr ähnlichem Laufverhalten erfolgt durch eine zweite Säulenchromatographie mit dem unpolaren Laufmittelgemisch aus Toluol/Ethylacetat (50/3). Durch die Reduzierung an Nebenprodukten aufgrund der ersten Chromatographie kann die zweite Kieselgelsäule

kürzer gewählt werden. Dies reduziert die Kontaktzeit des Produktes mit dem Kieselgelmaterial. Durch sorgsame Fraktionierung kann **66** letztendlich mit einer Ausbeute von 47% erhalten werden.

Der Verzweigungsbaustein ist auch außerhalb der Kieselgelsäule nicht sehr stabil. So zersetzt sich **66** unter normalen Laborbedingungen mit Sonnenlichteinstrahlung und sauerstoffhaltiger Atmosphäre zu mehreren Nebenprodukten, deren Natur nicht abschließend geklärt werden konnte. Im FD-Massenspektrum lässt sich aber ein Nebenprodukt detektieren, das 16 Masseneinheiten über dem des Verzweigungsbausteins **66** liegt und aller Wahrscheinlichkeit nach von einer oxidierten Form des Pentadienongrundkörpers herrührt. Ein entscheidender Faktor für die Formierung der Nebenprodukte ist im Kontakt mit Sonnenlicht zu sehen. So bewirkt eine Lagerung von **66** unter Lichtausschluss eine längere Haltbarkeit. Zudem wurde durch die Abdunklung der Chromatographiesäulen die Ausbeute an Produkt erhöht, was auf eine Reduzierung der Nebenprodukte hindeutet. Die Formierung der Nebenprodukte kann durch die Lagerung des Verzweigungsbausteins **66** unter Argonatmosphäre bei 4 °C im Kühlschrank für mehrere Monate unterdrückt werden.

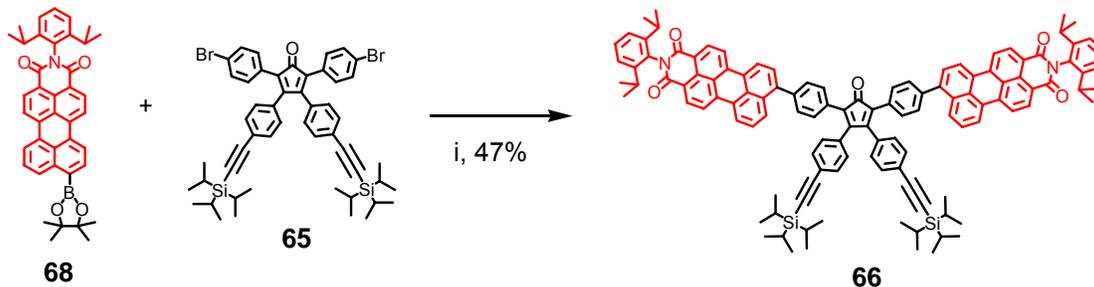


Abbildung 26: Darstellung des Verzweigungsbausteins **68** i) K_2CO_3/H_2O , Toluol, Ethanol, $Pd(PPh_3)_4$, 80 °C, 16 h, 47%

Charakterisierung

In Abbildung 27 ist das FD-Massenspektrum von **66** dargestellt. Man erkennt zwei Signale bei $m/z = 1704.4$ und $m/z = 852.5$. Der höhere Wert entspricht dabei dem Signal des einfach geladenen Moleküls (berechnet: 1704.33 g/mol). Der niedrigere Wert repräsentiert das Signal des zweifach geladenen Produktes.

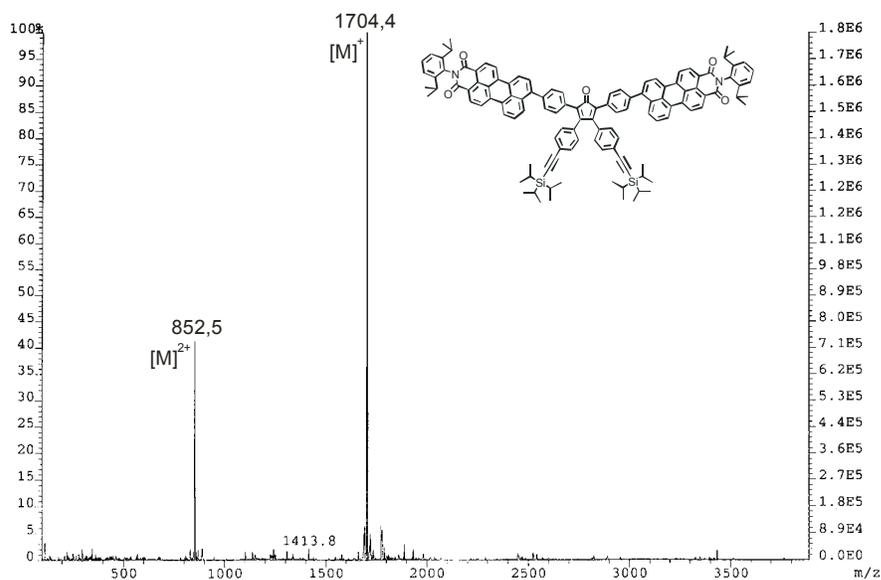
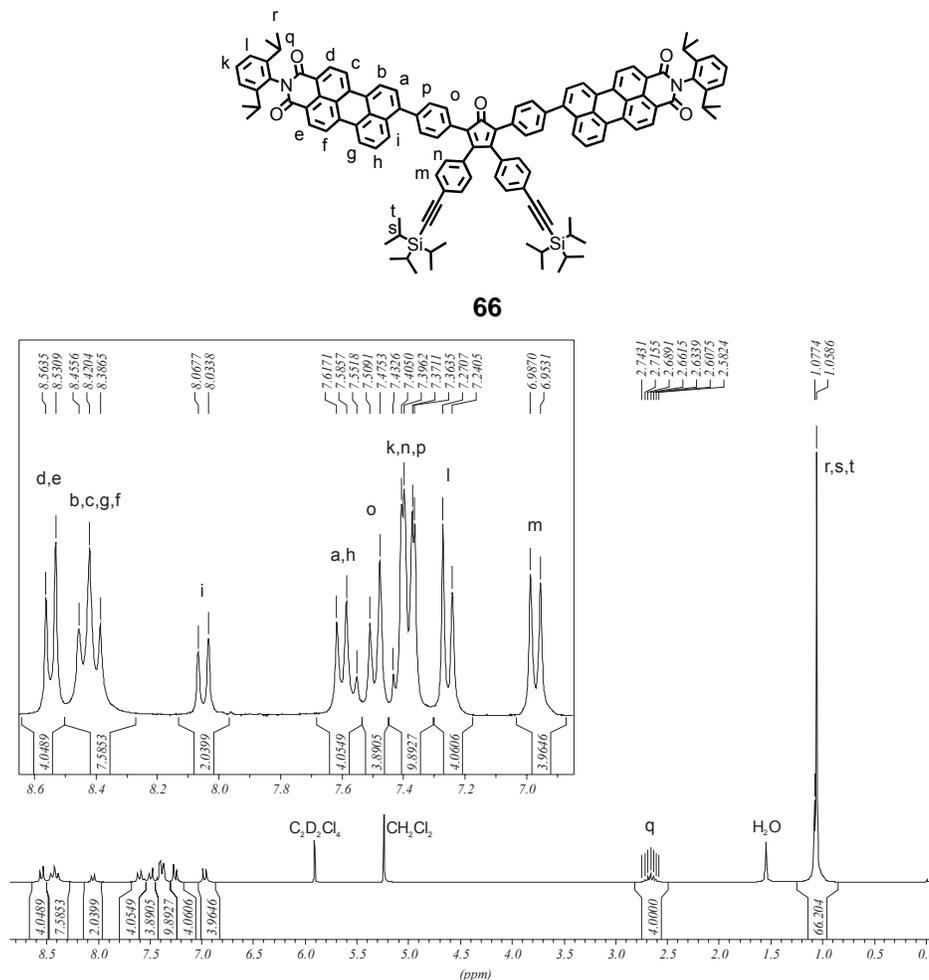


Abbildung 27: FD-Massenspektrum von **66**

Neben der Massenspektroskopie kann die Struktur vor allem NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Abbildung 28 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **66**. Die Zuordnung der Signale gelingt mit Hilfe eines H,H-COSY -Spektrums. Aufgrund der Symmetrie innerhalb des Moleküls kann so eine vollständige Zuordnung aller Signale erfolgen. Am tiefsten im Feld liegen die Signale der Imid-nahen Protonen des Perylengrundkörpers (H_d und H_e). Das benachbarte Multiplett zwischen 8.46 – 8.39 ppm ist den Protonen der *bay*-Region des Perylengrundkörpers (H_c , H_d , H_f und H_g) zuzuordnen. Das Dublett bei 8.05 ppm mit der relativen Intensität von zwei Protonen entspricht dem einzigen Proton in der *peri*-Position des Perylengrundkörpers (H_i). Die restlichen Protonen des Perylengrundkörpers (H_a und H_h) treten als Multiplett zwischen 7.62 - 7.55 ppm in Resonanz. Die aromatischen Protonen des Tetraphenylcyclopentadienon-Grundkörpers und der Imidstruktur des PMIs erscheinen zwischen 7.51 und 6.99 ppm. Dabei erkennt man drei separate Dubletts bei 7.49 (H_o), 7.26 (H_l) und 6.97 ppm (H_m). Das Multiplett zwischen 7.43 - 7.36 ppm ist den restlichen aromatischen Protonen (H_k , H_n und H_p) zuzuordnen. Im aliphatischen Bereich treten die Methin-Protonen der Imidstruktur (H_q) als Septett bei 2.66 ppm in Resonanz. Die Protonen der benachbarten Methyl-Gruppe (H_r) und die Protonen der TiPS-Schutzgruppe (H_s und H_t) erscheinen als Multiplett zwischen 1.08 - 1.06 ppm am höchsten im Feld.

Abbildung 28: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **66** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K)

Optische Charakterisierung

Das Absorptionsspektrum von **66** in Chloroform (Abbildung 29) weist im sichtbaren Bereich die für PMI-Chromophore typischen zwei Absorptionsmaxima auf. Im Vergleich zu den Absorptionsspektren eines unsubstituierten PMIs oder des PMI-Chromophors **64** liegen diese mit 513 und 526 nm aber bathochrom verschoben vor und weisen keine so deutliche Feinstruktur auf. Beide Phänomene rühren von der Vergrößerung des aromatischen Systems durch die Substitution an das Cyclopentadienon her. So zeigt auch das Fluoreszenzspektrum (Abbildung 29) ein bathochrom verschobenes Emissionsmaximum bei 569 nm und eine im Vergleich zu **64** reduzierte Feinstruktur. Der Extinktions-

koeffizient liegt mit $83000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ etwa doppelt so hoch wie der Extinktionskoeffizient des einzelnen Farbstoffes **64**.

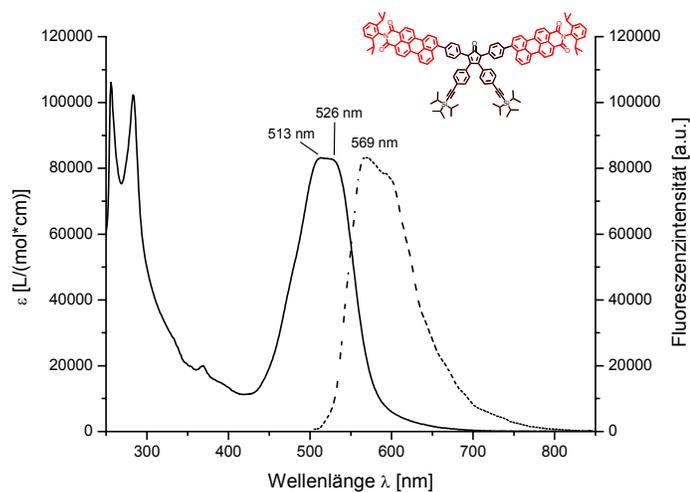


Abbildung 29: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 500 nm) des Verzweigungsbausteins **66 in CHCl_3**

Für die Darstellung multichromophorer Nanopartikel, deren Chromophor-Chromophor Interaktion und der damit eventuell einhergehenden Fluoreszenzlöschung so gering wie möglich gehalten werden soll, bietet sich am besten der tetraedische Kernbaustein **36** an. Durch ihn ist es möglich, möglichst viele Chromophore in das Dendrimer einzuführen, die aber untereinander einen möglichst großen Abstand zueinander haben. Wie in der Einleitung gezeigt, führt er bei Polyphenylen-Dendrimern zu formpersistenten globularen Nanopartikeln, deren Dendrimerarme sich in vier Raumrichtungen erstrecken. Dadurch weisen die Dendrimerarme alle den gleichen Abstand untereinander auf. Durch seine hohe Multiplizität garantiert er zusätzlich bereits bei niedriger Dendrimergeneration eine hohe Dichte an funktionellen Gruppen.

3.2.2.2 Synthese und Charakterisierung eines Polyphenylen-Dendrimers mit Perylenmonoimiden in der Seitenkette

Ausgehend von diesem tetraedischen Kernbaustein **36** gelingt die abschließende Diels-Alder-Cycloaddition mit einem Überschuss des Verzweigungsbausteins **66** in Diphenylether bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 30). Der Verlauf der Reaktion wird dabei mittels der

MALDI-TOF-Massenspektrometrie beobachtet. Ein vollständiger Umsatz wird unter diesen Bedingungen nach zwei Tagen erreicht. Die Reaktionszeit ist damit erheblich länger als diejenige, die für die Darstellung einer ersten Generation mit dem Verzweigungsbaustein **34** notwendig ist. Dies ist auf den wesentlich größeren sterischen Anspruch von **66** gegenüber **34** zu erklären. So zeigen die MALDI-TOF-Massenspektren während des Verlaufs der Reaktion zu **74** schon nach kurzer Zeit die Bildung der zwei- und dreifach umgesetzten Produkte. Aufgrund des erhöhten Platzanspruches des Verzweigungsbausteins **66** bedarf es dann aber noch einer relativ langen Reaktionszeit, bis es zum vollständigen Umsatz kommt. So verlängert sich auch die Reaktionszeit auf vier Tage, wenn man die Reaktion anstelle von Diphenylether in *o*-Xylol bei 145 °C durchführt. Zur Reinigung wird das Produkt mit einer Mischung aus Toluol/Ethylacetat (50/3) chromatographiert. Der im Überschuss eingesetzte Verzweigungsbaustein **66** eluiert als erste Fraktion. Während bei der Darstellung von Polyphenylen-Dendrimere in den meisten Fällen der Verzweigungsbaustein durch die anschließende Chromatographie für weitere Reaktionen zurückgewonnen werden kann, verhindert in diesem Fall die schon angesprochene Instabilität von **66** ein Abtrennen des Verzweigungsbausteins in größeren Mengen. Gerade im Hinblick auf die aufwendige Synthese des Verzweigungsbausteins **66** stellt dies einen klaren Nachteil im Vergleich zur Synthese bisheriger Polyphenylen-Dendrimere dar. Die durch die Instabilität von **66** während der Säulenchromatographie entstandenen Nebenprodukte machen eine weitere chromatographische Trennung des als zweites eluierenden Produktes notwendig. So wird das Produkt als nächstes einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit CH₂Cl₂ als Laufmittel unterworfen. Nach sukzessivem Ausfällen aus Methanol und Heptan wird **74** analysenrein in 69%iger Ausbeute erhalten.

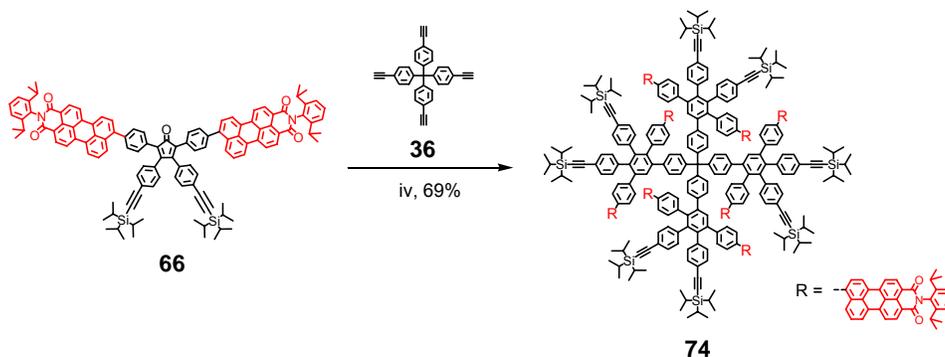


Abbildung 30: Darstellung des multichromophoren Dendrimers **74** i) **36**, Diphenylether, 180 °C, 2 d, 69%

Charakterisierung

Die massenspektroskopische Analyse des Dendrimers **74** mittels der MALDI-TOF-Massenspektroskopie ist in Abbildung 31 dargestellt. Als Matrix für diese und alle in dieser Arbeit beschriebenen MALDI-TOF-Messungen wird dabei 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol) verwendet. In dem Spektrum erkennt man drei Signale. Das Signal bei $m/z = 7122$ ist dem Molekülionenpeak zuzuordnen (berechnet: 7121.78 g/mol). Die beiden Signale bei niedrigeren m/z -Verhältnissen rühren aller Wahrscheinlichkeit nach von Fragmentierungsprozessen während der Laserdesorption her. Erstens entspricht das m/z -Verhältnis dieser beiden Signale keiner möglichen unvollständigen Umsetzung (dies hätte eine Massendifferenz von 1678.33 g/mol zur Folge). Zweitens erhöht sich die Intensität dieser beiden Signale im Vergleich zum Molekülionenpeak, wenn die Laserleistung erhöht wird. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem m/z -Verhältnis des Molekülionenpeaks bestätigt die Monodispersität des Multichromophors.

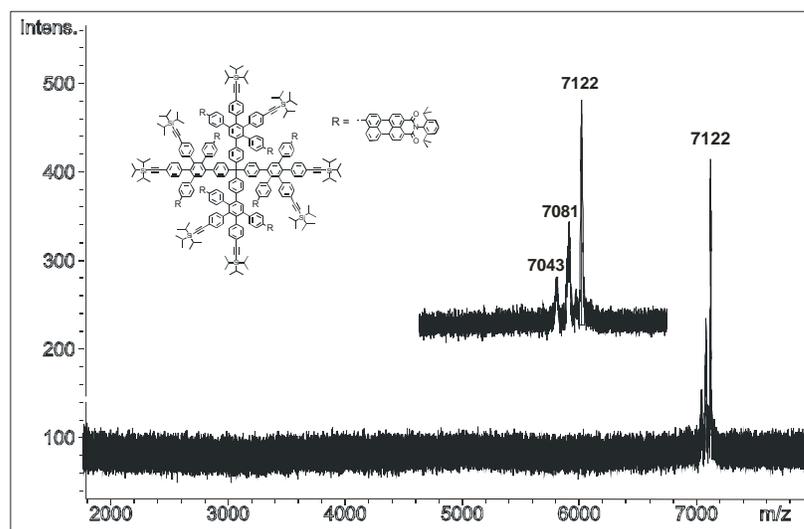
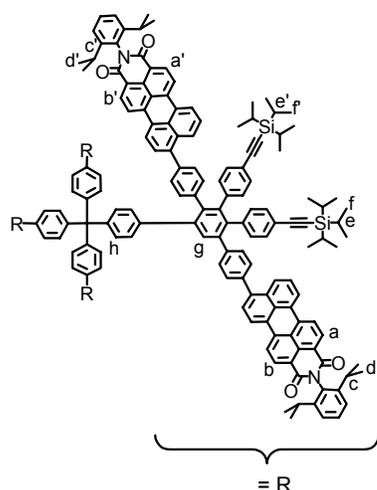


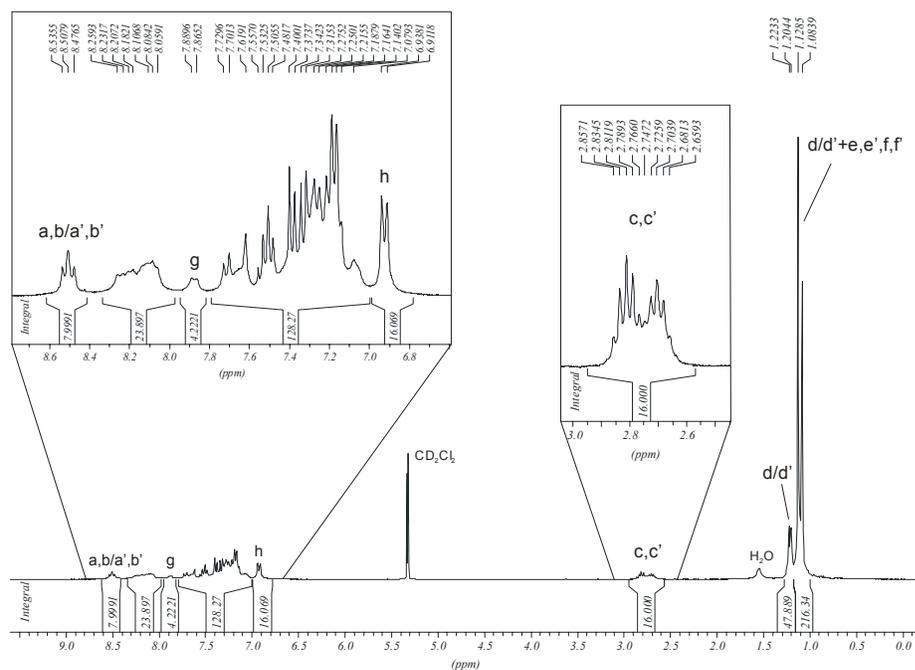
Abbildung 31: MALDI-TOF-Massenspektrum des Dendrimers **74**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **74** (Abbildung 32) ist deutlich komplexer als das des Verzweigungsbausteins **66**. Trotzdem lassen sich einige Signale eindeutig zuordnen. Anhand der Signalmuster und der Intensitäten der einzelnen Signale lässt sich erkennen, dass die Protonen der beiden PMI-Chromophore eines Dendrimerarms an

unterschiedlicher Stelle in Erscheinung treten. So weist das Multiplett, das am tiefsten im Feld zwischen 8.53 - 8.48 ppm zu erkennen ist, eine relative Intensität von 8 Protonen auf. Dieses Signal ist den Imid-nahen Protonen (H_a und H_b , oder $H_{a'}$ und $H_{b'}$) eines PMI-Chromophors zuzuweisen. Die entsprechenden Protonen des anderen PMI-Chromophors überlagern sich mit anderen Protonen der beiden Perylengrundkörper zu dem Multiplett zwischen 8.26 - 8.06 ppm. Um welchen PMI-Chromophor es sich handelt, dessen Protonen am tiefsten im Feld in Resonanz treten, ist allerdings nicht zu klären. Der spektroskopische Unterschied der beiden PMI-Chromophore lässt sich auch sehr gut im aliphatischen Bereich erkennen. So treten die Methin-Protonen der Imidstruktur (H_c und $H_{c'}$) als zwei sich überlagernde Septetts zwischen 2.86 - 2.66 ppm in Resonanz. Die beiden Signalgruppen sind in etwa gleich groß und weisen zusammen wie erwartet eine relative Intensität von 16 Protonen auf. Die Protonen der Methyl-Gruppe der Imidstruktur eines PMI-Chromophors (H_d und H_e oder $H_{d'}$ und $H_{e'}$) absorbieren als Dublett bei 1.21 ppm mit der relativen Intensität von 48 Protonen. Die entsprechenden Protonen des anderen PMI-Chromophors überlagern mit den Signalen der Protonen der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (H_f , $H_{f'}$, H_g und $H_{g'}$) zwischen 1.13 - 1.08 ppm. Eine Erklärung für die unterschiedliche Art der Resonanz der Protonen der beiden PMI-Chromophore kann zum einen im Substitutionsmuster und zum anderen in der räumlichen Struktur des Dendrimers gefunden werden. Der zentrale Phenylring der Pentaphenyleinheit trägt die beiden Chromophore (im Bezug auf den Kernbaustein) zum einen in der *ortho*-Position, zum anderen in der *meta*-Position. Daraus ergibt sich ein Unterschied in der elektronischen Struktur der beiden Chromophore, der zu einer unterschiedlichen Resonanz der Protonen führen kann. Ob sich daraus aber ein so großer Unterschied ergibt, dass selbst die Protonen der Imidstruktur unterschiedlich in Resonanz treten, darf bezweifelt werden. Betrachtet man die molekulare Berechnung des Dendrimers, wie sie in Abbildung 33 gezeigt wird, so erkennt man ein sehr dicht gepacktes Dendrimer. Die PMI-Chromophore, die sich in der *ortho*-Position des zentralen Phenylringes der Pentaphenyleinheit befinden, orientieren sich dabei mehr zum Dendrimer-Kern als die sich in der *meta*-Position befindenden Chromophore. So ergibt sich eine unterschiedliche Umgebung dieser beiden Chromophore eines Dendrimerarms, die als wahrscheinlichster Grund für die unterschiedliche Resonanz der Protonen angeführt werden kann.



74

Abbildung 32: 300 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **74** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Visualisierung und Simulation

Computergestützte molekularmechnische Berechnungen der dreidimensionalen Molekülstruktur können einen ersten Einblick in den strukturellen Aufbau eines Moleküls liefern. Dies gilt insbesondere, wenn es sich dabei um ein formpersistentes Molekül handelt, da hierbei eine reduzierte Molekülbeweglichkeit die Anzahl möglicher Strukturen

verringert. In früheren Arbeiten konnte anhand mehrerer Beispiele gezeigt werden, dass die Ergebnisse der molekularmechanischen Berechnung für Polyphenylen-Dendrimere eine gute erste Näherung der tatsächlichen dreidimensionalen Struktur liefern. So bestätigten die experimentellen Daten der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (fluorescence correlation spectroscopy, FCS),¹⁰⁰ der dynamischen Lichtstreuung (dynamic light scattering, DLS),^{100,101} der Elektronen-Transmissionsspektroskopie (transmission electron microscopy, TEM)^{50,101} sowie der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM)^{86,102} die Ergebnisse der molekularmechanischen Berechnungen in Bezug auf Dimension und geometrischen Anordnung der Dendrimere-Moleküle.

Für den ersten Einblick in die geometrische Struktur der in dieser Arbeit dargestellten Multichromophore wurde zur Berechnung der Geometrie, soweit nicht anders beschrieben, das Programmpaket „HyperChem 6.0“ von Hypercube Inc. unter Verwendung des MM+-Kraftfeldes und des „Fletcher-Reeves“-Algorithmus verwendet. Die Ergebnisse beziehen sich jeweils auf die Gasphase, Lösemittleffekte wurden nicht berücksichtigt. Für die dreidimensionale Struktur von **74** (Abbildung 33) wurden zuerst separat der Kernbaustein und die Farbstoff-tragende Pentaphenyl-Einheit optimiert. Anschließend wurden die Teilsegmente zusammengeführt und das Dendrimere als Ganzes optimiert, bis ein globales Minimum erhalten wurde. Die in Abbildung 33 dargestellte Struktur ist eines von vielen lokalen Minima, die aufgrund der komplexen Struktur des Dendrimers erhalten werden. Zur besseren Orientierung sind die Chromophore rot und der Kernbaustein grün hervorgehoben. Die tetraedische Struktur des Kernbausteins setzt sich nicht in der Form des Dendrimers fort. Aufgrund des sterisch anspruchsvollen Verzweigungsbausteins ergibt sich ein sehr dicht gepacktes Dendrimere, dessen Durchmesser von 4.2 nm nur etwa 1 nm größer ist als der des entsprechenden Dendrimers ohne die Farbstoffe **37**. Dies ist beachtlich, da sich die Molekülmasse von **37** zu **74** mehr als verdoppelt. Entsprechend der hohen Packungsdichte liegen die Chromophore sehr dicht beieinander. Die Mittelpunkte der Chromophorgrundgerüste sind teilweise weniger als 9 Å voneinander entfernt. Dieser geringe Abstand lässt Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen sehr wahrscheinlich werden.

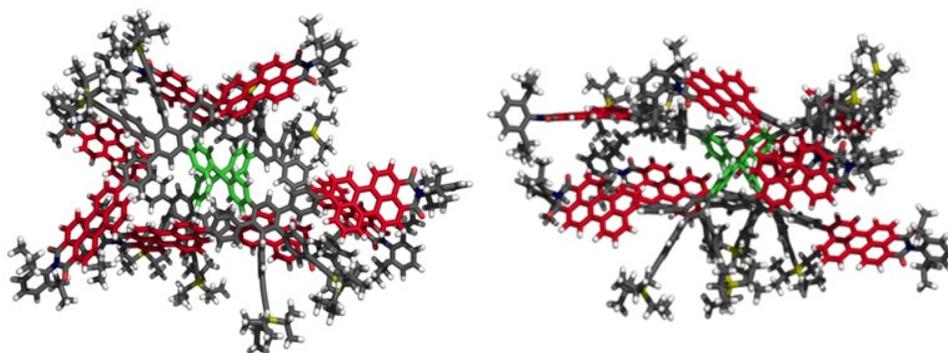


Abbildung 33: Molekularmechanisch optimierte 3D-Struktur des α -verknüpften Dendrimers **74**. Die Chromophore (rot) und der Kernbaustein (grün) sind farblich hervorgehoben

Optische Charakterisierung

Abbildung 34 zeigt die normierten Absorptions- und Emissionsspektren des PMI-Chromophors **64**, des Verzweigungsbausteins **66** und des Dendrimers **74**. Wie schon für den Verzweigungsbaustein **66** beschrieben, erkennt man nach der Substitution des PMI-Chromophors in der *peri*-Position und der damit verbundenen Erweiterung des aromatischen Systems eine bathochrome Verschiebung der PMI-Absorption und -Fluoreszenz. Zugleich reduziert sich mit der Formierung des Verzweigungsbausteins die Feinstruktur beider Spektren. Die Absorption des Dendrimers **74** ist im Vergleich zum Verzweigungsbaustein **66** um wenige Nanometer hypsochrom verschoben. Die Fluoreszenz dagegen erfährt eine bathochrome Verschiebung. Damit einher geht eine weitere Reduzierung der Feinstruktur. Dies deutet auf eine Wechselwirkung zwischen den Chromophoren innerhalb des Dendrimers hin. Wie die Molekülsimulation zeigt, haben die Chromophore einen sehr geringen Abstand untereinander. Wechselwirkungen, wie sie die Excimerbildung darstellt, sind somit begünstigt. Eine solche Excimerbildung könnte eine Erklärung für den Verlust der Feinstruktur sein. Nichtsdestotrotz zeigt das Dendrimer **74** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.95 und liegt damit vergleichbar hoch wie des einzelnen Farbstoffs **64**. (Für eine genaue Beschreibung der experimentellen Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute siehe Kapitel 9.5 (Exkursionen).) Eine Fluoreszenzlöschung, wie sie für Excimerbildung bekannt ist, ist also nicht detektierbar. Da sich die Fluoreszenzquantenausbeute auf einen Chromophor bezieht, verfügt das Dendrimer **74** demnach über eine achtmal höhere Fluoreszenzintensität als der einzelne Farbstoff **64**. Wie der Einschub in Abbildung

34 zeigt, steigen die Extinktionskoeffizienten linear mit der Erhöhung der Chromophorzahl.

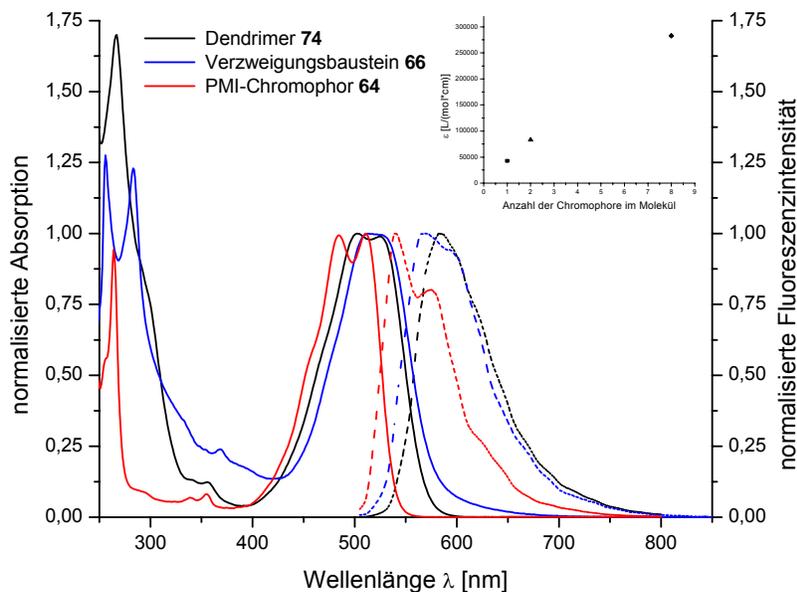


Abbildung 34: Normalisierte Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von PMI **64** (rot), Verzweigungsbaustein **66** (blau) und erster Generation **74** (schwarz) in CHCl_3 . Einschub: Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit zur Anzahl der PMI-Chromophore im Molekül

3.3 Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere mit Farbstoffen in der Hauptkette

Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit beschrieben, ist mit dem „normalen“ A_2B Baustein **34** kein monodisperser Dendrimeraufbau über die vierte Generation hinaus möglich. Die zu hohe Dichte an Funktionen auf der Oberfläche verhindert eine weitere vollständige Umsetzung.⁵² Das Verhältnis von Molekülgröße zu Anzahl der Oberflächenfunktionen der im vorigen Abschnitt eingeführten α -substituierten Polyphenylen-Dendrimere unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der ursprünglichen Polyphenylen-Dendrimere. Daher ist abzusehen, dass auch in diesem Fall der monodisperse Aufbau nicht über die dritte Generation hinaus geführt werden kann.

Vor kurzem ist es *E. Andreitchenko* gelungen, eine *p*-Terphenyl-Einheit als „Spacer“ zwischen Tetraphenylcyclopentadienon und der Ethin-Funktion einzubringen (vergleiche Abbildung 35). Durch Einsatz dieses Verzweigungsbausteins **75** konnte der monodisperse Aufbau einer sechsten Generation beschrieben werden.¹⁰¹ Mit einem Durchmesser von 22 nm ist die Dichte der Oberflächenfunktionen so weit herabgesetzt, dass ein Aufbau noch höherer Dendrimergenerationen zu erwarten ist.

Die Einführung eines PDI-Chromophors zwischen Tetraphenylcyclopentadienon und Ethin-Funktion, wie es in Abbildung 35 angedeutet wird, würde die Länge des „Spacers“ im Vergleich zu **75** um die Länge von etwa zwei Phenylringen steigern. Im Vergleich zum α -substituierten Verzweigungsbaustein **66** sollte die Einführung der Farbstoffe in die β -Position des Cyclopentadienons also theoretisch zum Aufbau höherer Generationen und somit auch zu mehr Farbstoffen pro Molekül führen. Natürlich ist die Einführung eines Farbstoffes als Spacer nicht nur aufgrund der Vergrößerung des resultierenden Polyphenylen-Dendrimers von Interesse. Solch ein funktioneller Spacer erlaubt auch Anwendungen der resultierenden Dendrimere, für die der *p*-Terphenyl-Spacer nicht geeignet ist. Der Einsatz als Fluoreszenzsonden, als molekulare Antennen oder als Emittter in der Einzelmolekülspektroskopie seien hier nur als einige der Beispiele genannt.

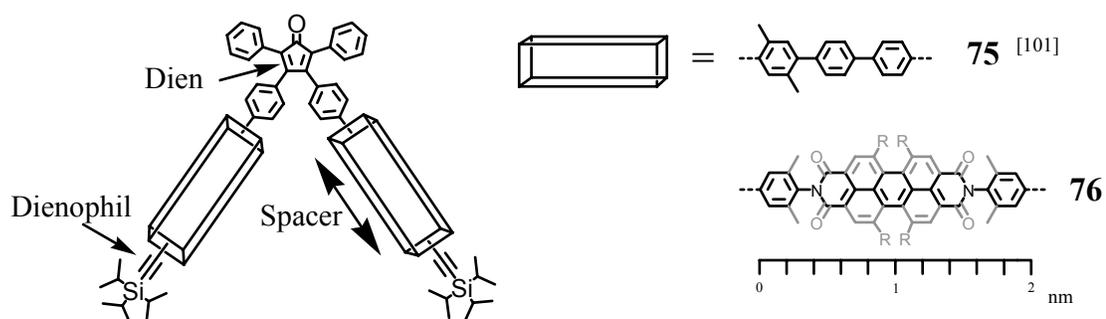


Abbildung 35: Die Einführung verschiedener Spacer zwischen Dien und Dienophil

3.3.1 Synthesestrategie

Analog zu der α -Verknüpfung soll die Einführung der PDI-Chromophore mittels einer Suzuki-Kupplung erfolgen. Der entscheidende Schritt ist dabei die Desymmetrisierung des PDI-Chromophors. Er muss zum einen über die zum weiteren Dendrimeraufbau benötigte geschützte Ethin-Funktion verfügen. Zum anderen bedarf es einer Halogen-Funktion, die

für die Verknüpfung mit dem Tetraphenylcyclopentadienon verwendet werden kann. Diese Funktionen sollen in der Imidstruktur der Chromophore eingeführt werden, um so die intrinsische Steifigkeit der Chromophore auszunutzen und die Formpersistenz der resultierenden Dendrimere zu erhalten. Um eine gute Löslichkeit der Zwischenstufen und vor allem der resultierenden Polyphenylen-Dendrimere zu garantieren, soll der PDI-Chromophor mit Phenoxy-Substituenten dekoriert werden. Entgegen der Verknüpfung mit PMI-Chromophoren stellt in dieser Syntheseroute der PDI-Farbstoff die schwerer zugängliche Komponente dar. Daher soll die für die Suzuki-Reaktion benötigte Boronester-Funktion auf der Stufe des Cyclopentadienon-Bausteins eingeführt werden. Abbildung 36 gibt schematisch die für die abschließende Suzuki-Kupplung benötigten Bausteine und den resultierenden Verzweigungsbaustein **78** an.

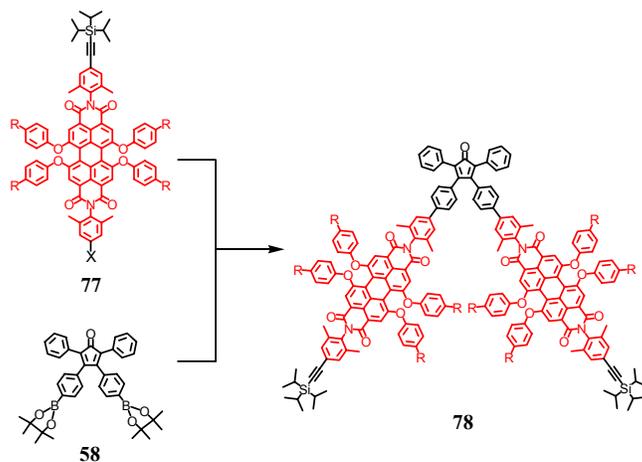


Abbildung 36: Benötigte Bausteine zur Darstellung des zweifach PDI-beladenen Verzweigungsbausteins 78

3.3.2 Synthese

3.3.2.1 Synthese und Charakterisierung des desymmetrisierten Perylendiimids 81

Die Desymmetrisierung des PDI-Farbstoffes kann auf zwei unterschiedliche Weisen erreicht werden. Diese beiden Syntheserouten sind in Abbildung 37 dargestellt. In Variante A erfolgt die Desymmetrisierung im letzten Schritt durch eine statistische Substitution der Brom-Funktionen von **80** durch Triisopropylsilylacetylen (TIPS-acetylen)

(**70**), während in Variante B die Einführung der zwei unterschiedlichen Funktionen durch eine statistische Imidisierung von **13** mit 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**77**) und 2,6-Dimethyl-4-triisopropylsilylethynylanilin (**82**) erfolgt. Da diese beiden Synthesesequenzen aus wichtigen Syntheseschritten bestehen, die noch an anderen Stellen in dieser Arbeit von Bedeutung sind, soll hier genauer auf die einzelnen Reaktionen eingegangen werden. Eine Beurteilung der beiden Synthesevarianten in Bezug auf ihre Effektivität zur Darstellung von **81** erfolgt dann im Anschluß.

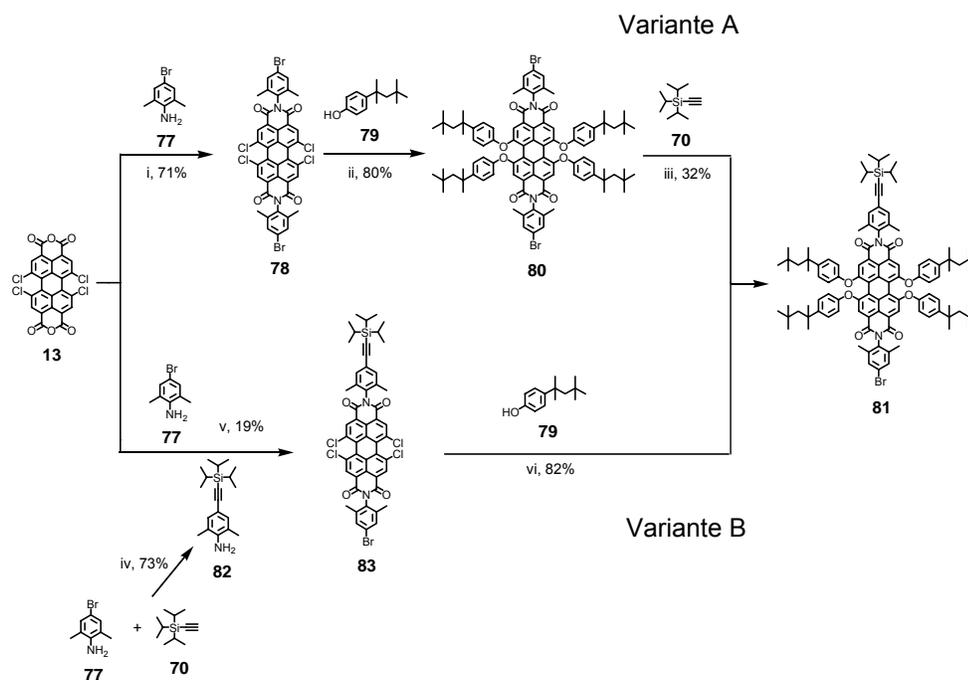


Abbildung 37: Darstellung des desymmetrisierten PDI-Chromophors **81**. i) 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**77**), Propionsäure, 150 °C, 16 h, 71%; ii) **79**, K₂CO₃, NMP, 90 °C, 16 h, 80%; iii) TiPS-acetylene (**70**), CuI, PPh₃ Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, 80 °C, 15 h, 32%; iv) TiPS-acetylene (**70**), CuI, PPh₃ Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, 80 °C, 18 h, 73%; v) **77**, **82**, Propionsäure, 150 °C, 16 h, 19%; vi) **79**, K₂CO₃, NMP, 90 °C, 16 h, 82%

Variante A:

Die Einführung der Funktionen in der Imidstruktur des PDIs erfolgt durch Imidisierung von 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**13**) mit einem Überschuss an kommerziell erhältlichem 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**77**) in Propionsäure bei 150 °C. Das Produkt kann nach 16 Stunden Reaktionszeit durch Zugabe von Wasser

ausgefällt und über einer Glasfritte abgesaugt werden. Eine chromatographische Reinigung ist aufgrund der geringen Löslichkeit von **78** sehr aufwendig und führt bei grösseren Mengen zu hohem Produktverlust. Daher bietet es sich an, das ausgefällte Rohprodukt nach dem Trocknen im Vakuum direkt mit dem sterisch anspruchsvollen Phenolderivat **79** zum phenoxylierten PDI **80** umzusetzen. Die Reaktion erfolgt in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) bei 80 °C mit einem Überschuss von 2 Äquivalenten **79** pro Chlor-Substituenten und 1 Äquivalent K_2CO_3 . Die Base deprotoniert das Phenol zum Phenolat und erhöht somit die Nucleophilie des Phenolderivats. Nach beendeter Reaktion wird das Substanzgemisch auf 2 N Salzsäure gegeben, wobei ein zäh-viskoser, violetter Feststoff ausfällt. Durch die Verdrillung des Perylengrundkörpers und die sterisch anspruchsvollen Alkyl-Substituenten ist die Aggregationsneigung von **80** gegenüber **78** deutlich herabgesetzt und daher die Löslichkeit des Chromophors **80** erheblich verbessert. Auf dieser Stufe kann nun die chromatographische Reinigung mit einer Petrolether/ CH_2Cl_2 -Mischung (3/2) als Eluent in größeren Gramm-Mengen erfolgen.

Die Desymmetrisierung des Farbstoffes erfolgt im letzten Schritt durch eine statistische Palladium-katalysierte Hagihara-Kupplung¹⁰³⁻¹⁰⁶ (siehe auch Kapitel 9.1) mit TiPS-acetylen (**70**). Die Reaktion verläuft in einem Lösemittelgemisch aus THF und Triethylamin (TEA) bei 80 °C unter der Verwendung von CuI, Triphenylphosphin (PPh_3) und dem Katalysator $Pd(PPh_3)_2Cl_2$. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit 2 N Salzsäure und CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser neutralgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Neben dem gewünschten Produkt fällt in dieser Reaktion auch das zweifach TiPS-ethinyl-substituierte PDI **84** als Nebenprodukt an (vergleiche Abbildung 38). Die Trennung dieser beiden Produkte voneinander und von nicht umgesetztem Edukt **80** gelingt mittels einer säulenchromatographischen Reinigung mit einer Petrolether/ CH_2Cl_2 -Mischung (3/2) als Eluent. Um die Bildung des Nebenproduktes **84** gering zu halten, muss während der Reaktionsführung darauf geachtet werden, möglichst verdünnt zu arbeiten. Da das einfach TiPS-ethinyl-substituierte Produkt **81** besser löslich ist als das Ausgangsprodukt **80**, ist in konzentrierten Lösungen die Wahrscheinlichkeit der zweifachen Substitution größer. Zusätzlich kann durch langsames Zutropfen von TiPS-acetylen (**70**) über einen Zeitraum von fünf Stunden, im Gegensatz zur vollständigen Zugabe zu Beginn der Reaktion, die Ausbeute an **81** fast verdoppelt werden. Die besten Ergebnisse werden mit einem Überschuss an **70** von 1.3 Äquivalenten erzielt. Ein größerer Überschuss führt zu einer vermehrten Bildung des zweifach

substituierten Produktes **84**, wohingegen ein geringerer Überschuss die generelle Ausbeute sinken lässt. Die optimierte Variante (siehe Experimenteller Teil) führt zu einer Ausbeute an **81** von 32%. Das zweifach substituierte PDI **84** kann mit einer 11%igen Ausbeute isoliert werden, wohingegen 43% des Startmaterials **80** wiedergewonnen werden. Im Gesamten ergibt diese Synthesesequenz eine Ausbeute für den gewünschten desymmetrisierten PDI-Farbstoff **81**, ausgehend von **13**, von 13%.

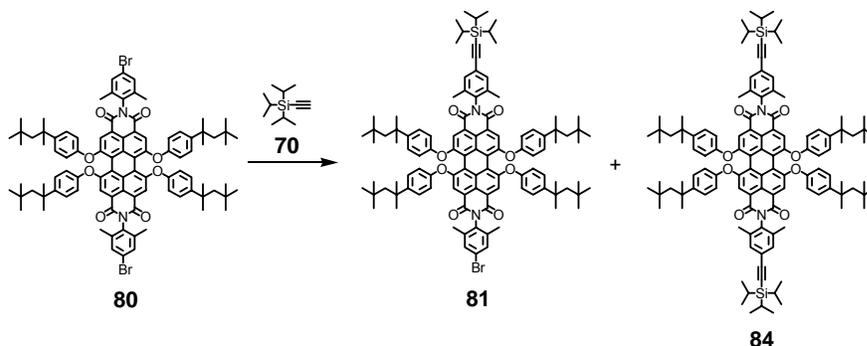


Abbildung 38: Reaktionsprodukte der statistische Hagihara-Reaktion

Variante B:

Die Desymmetrisierung erfolgt in Variante B schon auf der Stufe der Imidisierung. Dazu wird **13** mit 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**77**) und dem zuvor aus **77** und TiPS-acetylen (**70**) gebildetem Anilinderivat **82** umgesetzt. Aus dieser Imidisierung gehen drei Produkte hervor: das zweifach TiPS-ethinyl-funktionalisierte PDI **85**, das gewünschte Produkt **83** und das zweifach Brom-funktionalisierte PDI **78** (vergleiche Abbildung 39). Die Trennung dieser drei Produkte gelingt mittels säulenchromatographischer Reinigung mit Toluol als Eluent. Dabei ergibt sich eine Ausbeute an **83** von 19%.

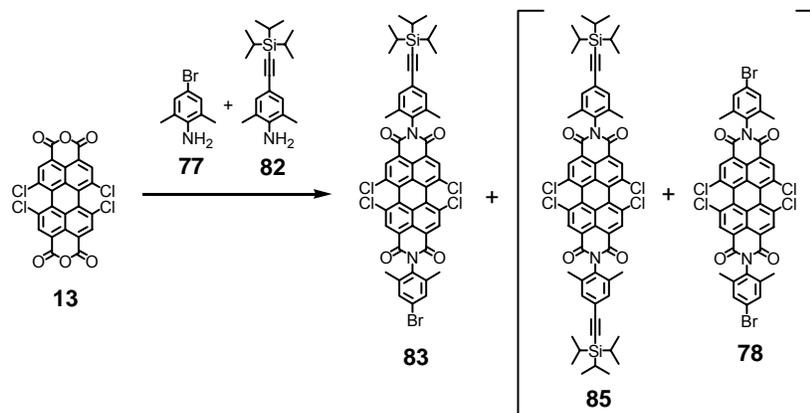


Abbildung 39: Reaktionsprodukte der statistischen Imidisierung

Die abschließende Phenoxylierung mit **79** unter den in Variante A besprochenen Bedingungen und anschließender chromatographischer Reinigung führt in 82%iger Ausbeute zum gewünschten desymmetrisierten PDI-Farbstoff **81**. Insgesamt verläuft diese Synthesesequenz, ausgehend von **13**, mit einer Ausbeute für **81** von 16%. Sie lässt sich um ein paar Prozentpunkte steigern, wenn die Trennung der statistischen Nebenprodukte nicht nach der Imidisierung, sondern nach der anschließenden Phenoxylierung erfolgt.

Damit führt die Variante B mit einer größeren Ausbeute zum desymmetrisierten PDI **81**. Allerdings verfügt Variante A in der Praxis über große Vorteile. Um gute Ausbeuten einer Imidisierung zu erzielen, bedarf es eines großen Überschusses an der Anilinkomponente. In Variante A kommt in der Imidisierung das kommerziell erhältliche Anilinderivat **77** zum Einsatz und kann in einem zehnfachen Überschuss eingesetzt werden. In Variante B muss mit **82** zuerst eine der Anilinkomponenten synthetisiert werden, deren Überschuss nach der Reaktion nicht mehr zurückgewonnen werden kann. Zudem lässt sich im entscheidenden Schritt der Desymmetrisierung in Variante A das nicht umgesetzte Edukt **80** während der Säulenchromatographie wiedergewinnen und somit in einem neuen Anlauf zu **81** umsetzen. Für einen einzelnen Durchgang mag die Ausbeute an **81** in der Variante A geringer sein, für die mehrfache Darstellung ist sie dank ihrer Vorteile aber die Variante der Wahl.

Es bleibt zu bemerken, dass eine Desymmetrisierung auf der Stufe von **78** durch eine statistische Hagihara-Reaktion mit **70** nicht gelingt, da die Substitution an den Chloratomen in der *bay*-Region und nicht an den Bromatomen in der Imidstruktur erfolgt.

Charakterisierung

In Abbildung 40 ist das FD-Massenspektrum von **81** dargestellt. Man erkennt nur ein Signal bei $m/z = 1675.7$ das dem Molekulargewicht der Verbindung entspricht (berechnet: 1675.5 g/mol). Neben dem Molekülionenpeak des FD-Massenspektrums und der korrekten Elementaranalyse stützt sich die Strukturverifizierung vor allem auf die NMR-Spektroskopie. Da das Konzept eines desymmetrisierten Chromophors in dieser Arbeit an mehreren Stellen Bedeutung erlangt, sollen im Folgenden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **81** genauer diskutiert werden.

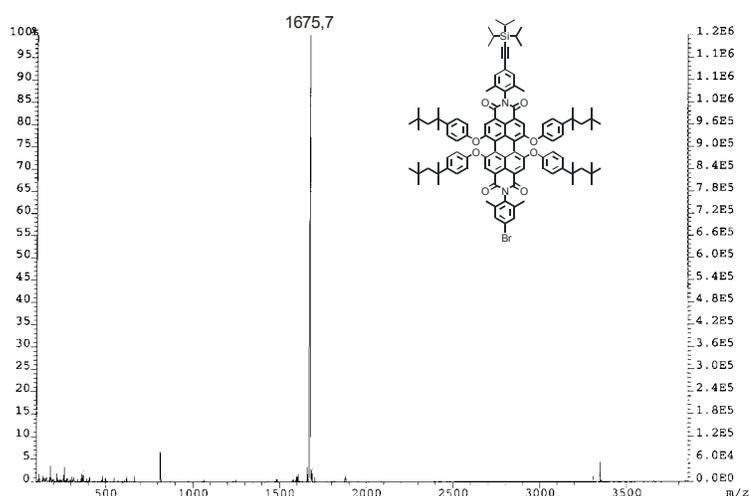


Abbildung 40: FD-Massenspektrum des desymmetrisierten PDI-Farbstoffes **81**

Das ^1H -NMR-Spektrum von **81** (Abbildung 41) zeigt für fast alle Protonengruppen gut aufgelöste Signale. Am weitesten im tiefen Feld erkennt man zwei sich überlappende Singulett, die zusammen eine relative Intensität von vier Protonen aufweisen. Sie entsprechen den Protonen des Perylengrundkörpers (H_a und H_b). Die Resonanz in zwei einzelne Singulett lässt sich durch den desymmetrisierten Charakter von **81** erklären. Die aromatischen Protonen der Imidstruktur (H_c und H_d) treten als zwei Singulett bei 7.29 und 7.25 ppm in Resonanz. Die beiden Dubletts bei 7.21 und 6.84 ppm, mit der Kopplungskonstante von jeweils 8.8 Hz und der relativen Intensität von acht Protonen, sind den aromatischen Protonen der Phenoxy-Substituenten (H_e , $\text{H}_{e'}$, H_f und $\text{H}_{f'}$) zuzuordnen. Eine Unterscheidung der Phenoxy-Substituenten ist hierbei nicht möglich. Die Protonen der Methylgruppe in der Imidstruktur treten, ähnlich den Protonen des

Perylengrundkörpers, als zwei sich überlappende Singulets bei 2.01 bzw. 2.00 ppm in Resonanz. Ebenso wie bei den aromatischen Protonen der Phenoxy-Substituenten reicht der desymmetrisierte Charakter des Chromophors nicht aus, um die aliphatischen Protonen der Phenoxy-Substituenten zu unterscheiden. So erscheinen sie jeweils als Singulett bei 1.64 (H_i und H_{i'}), 1.27 (H_k und H_{k'}) und 0.68 ppm (H_n und H_{n'}). Bei 1.05 ppm treten die Protonen der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (H_l und H_m) mit einer relativen Intensität von 21 Protonen in Resonanz.

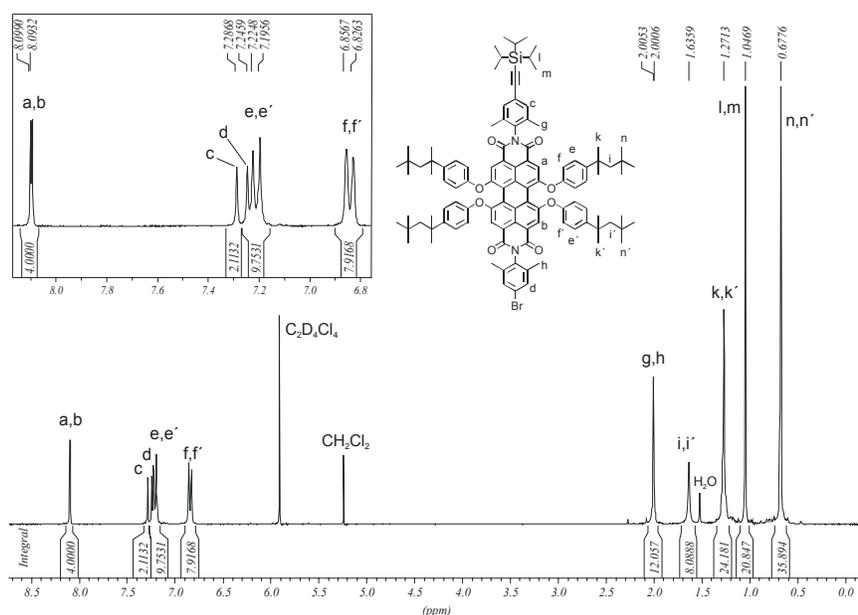


Abbildung 41: 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **81** ($C_2D_2Cl_4$, 298 K)

Das ¹³C-Spinechoexperiment von **81** ist in Abbildung 42 gezeigt. Wie erwartet liefern die Carbonylkohlenstoffe aufgrund der Asymmetrie des Moleküls zwei Signale bei 162.77 und 162.75 ppm. Die Asymmetrie reicht aber nicht für eine unterschiedliche Resonanz der aromatischen Kohlenstoffsignale der Phenoxy-Substituenten aus. So erscheinen sie bei 127.98 und 119.93 ppm als jeweils ein Signal. Daher erhält man nur sechs Resonanzen ternärer aromatischer Kohlenstoffe, anstatt der acht theoretisch möglichen. Für die quaternären aromatischen Kohlenstoffatome erhält man insgesamt 18 Signale. Theoretisch wären 22 unterschiedliche quaternäre Signale zu erwarten. Neben den aromatischen Kohlenstoffatomen der Phenoxy-Substituenten überlagern sich also noch vier weitere Kohlenstoffatome zu zwei Signalen. Diese Kohlenstoffatome lassen sich aller Wahrscheinlichkeit nach im Perylengrundkörper finden, da sie am weitesten von den beiden

unterschiedlichen Funktionen entfernt sind. Dieses Phänomen, dass sich die Asymmetrie im Bezug auf die Resonanz der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht über das gesamte Molekül auswirkt, wird noch an mehreren Stellen dieser Arbeit zu beobachten sein und resultiert jeweils in einer geringeren Anzahl an Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Im tiefen Feld lässt sich erkennen, dass sich die Asymmetrie auch nicht auf die aliphatischen Kohlenstoffatome der Phenoxy-Substituenten auswirkt. So erscheinen die quaternären Kohlenstoffatome der Phenoxy-Substituenten bei 57.20 und 38.55 ppm, die Kohlenstoffe der Methylengruppe bei 32.60 ppm sowie die ternären Methylkohlenstoffatome bei 32.14 und 31.83 ppm als jeweils ein Signal. Die Methylkohlenstoffatome der beiden Imidstrukturen treten hingegen als zwei einzelne Signale bei 18.15 und 18.12 ppm in Resonanz. Die Kohlenstoffatome der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe spiegeln sich in den Signalen bei 19.03 (Methinkohlenstoffatome) und 11.57 ppm (Methylkohlenstoffatome) wider. Zwischen den aromatischen und dem aliphatischen Bereich sind die beiden Signale der Kohlenstoffatome der Dreifachbindung bei 106.65 und 91.63 ppm zu erkennen.

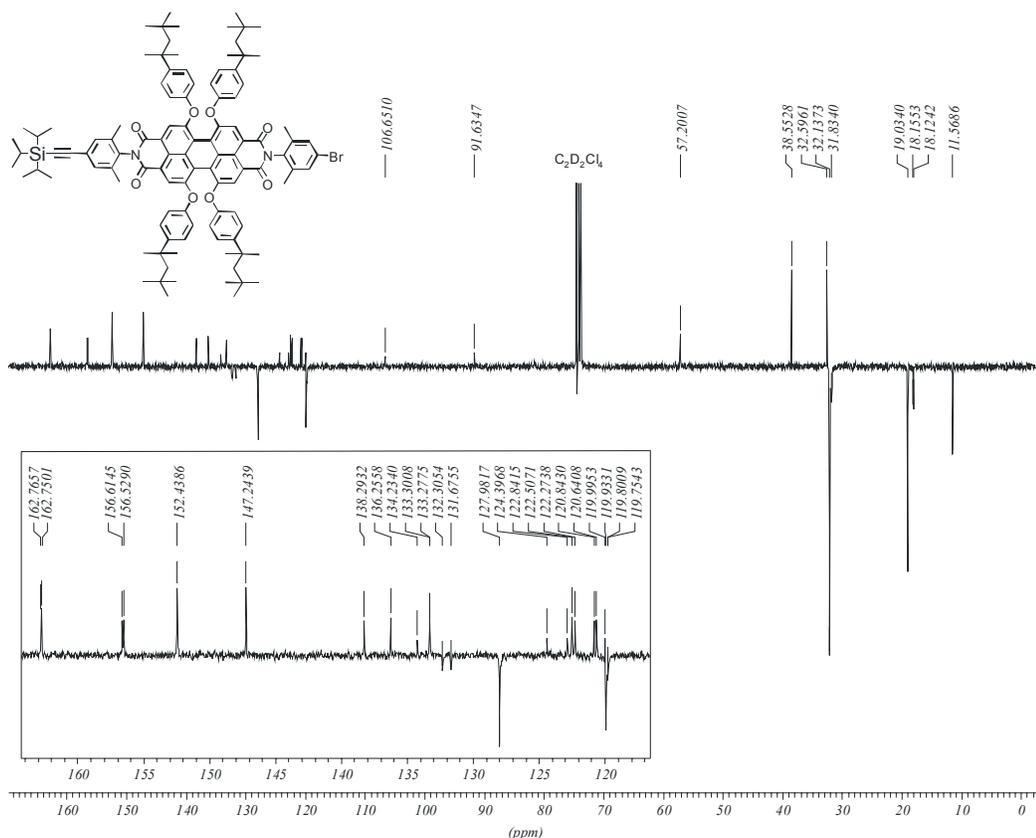


Abbildung 42: 75 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum von **81** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K)

Optische Charakterisierung

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **81** in Chloroform (Abbildung 43) zeigt die für phenoxylierte Perylendiimide typische Feinstruktur. So weist das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich zwei Banden auf. Die Absorptionsbande mit den Maxima bei 591 und 549 nm ist dem $S_0 - S_1$ Übergang zuzuordnen. Die strukturlosere Bande bei 453 nm ist charakteristisch für phenoxylierte Rylene und die damit einhergehende Verdrillung des Rylengrundkörpers. Sie rührt von einem $S_0 - S_2$ Übergang her. Der PDI-Farbstoff **81** zeigt eine intensive Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 621 nm und besitzt eine Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform von nahezu 1.

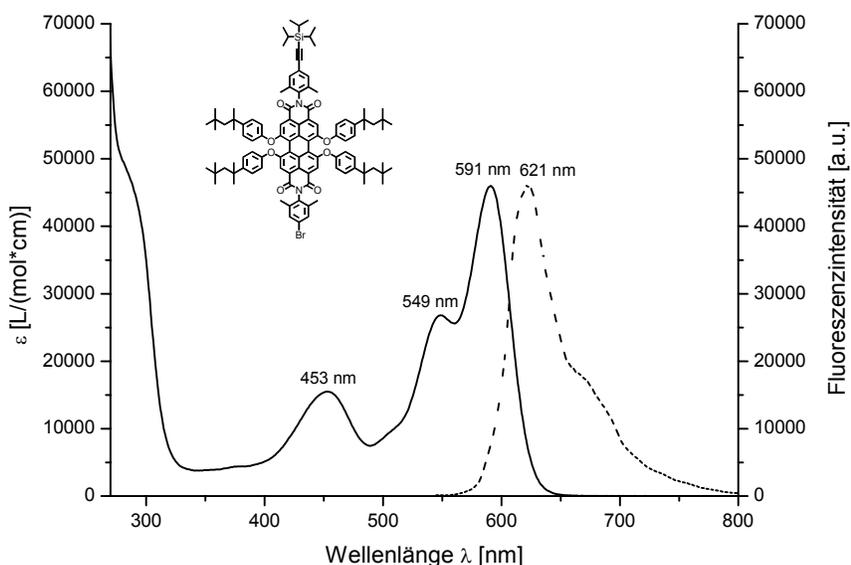


Abbildung 43: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) des desymmetrisierten PDI-Chromophors **81** in CHCl_3

3.3.2.2 Synthese und Charakterisierung des β -verknüpften Verzweigungsbausteins

87

Das Cyclopentadienon mit zwei Brom-Funktionen in der β -Position (**86**) ist in großen Gramm-Mengen durch eine Knoevenagel-Kondensation von kommerziell erhältlichem 1,3-Diphenylacetone (**42**) und 4,4'-Dibromdiphenylbenzol (**69**) zugänglich (Abbildung 44).

Die Reaktion erfolgt analog der Literatur.¹⁰⁷ Für die Verknüpfung des desymmetrisierten PDIs **81** und dem Tetraphenylcyclopentadienon werden die beiden Bromatome von **86** in zwei Boronester-Funktionen überführt. Dafür wird **86**, bezogen auf eine Bromfunktion, mit 1.5 Äquivalenten Bis(pinakolato)diboron (**67**), 5 Äquivalenten Kaliumacetat und 5% Pd(dppf)-Katalysator in trockenem Dioxan bei 75 °C zur Reaktion gebracht. Für eine analytische Charakterisierung kann das Produkt nach der Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ als Eluent chromatographisch gereinigt werden. Diese Trennung führt aber zu erheblichem Substanzverlust. Daher wird **58** nach der Aufarbeitung ohne chromatographische Reinigung zur weiteren Reaktion eingesetzt.

In der anschließenden Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung reagiert **58** mit einem vierfachen Überschuss an **81** unter den schon für **66** beschriebenen Reaktionsbedingungen. Nachdem das Reaktionsgemisch mit CH₂Cl₂ und Wasser extrahiert wurde, schließt sich eine chromatographische Reinigung mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/2) als Eluent an. Dabei wird der Anteil an CH₂Cl₂ im Verlauf der Chromatographie sukzessiv auf 60% erhöht. Auf diesem Weg kann der zweifach Farbstoff-beladene Verzweigungsbaustein **87** mit einer Ausbeute von 44% erhalten werden. Es empfiehlt sich auch hierbei die Chromatographiesäule während der Trennung abzudunkeln, da **87**, ebenso wie **66**, eine hohe Instabilität gegenüber Licht und Sauerstoff zeigt. Die resultierenden Nebenprodukte konnten auch hier nicht genauer aufgeklärt werden. Im Kühlschrank bei 4 °C unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre lässt sich **87** aber für mehrere Monate lagern.

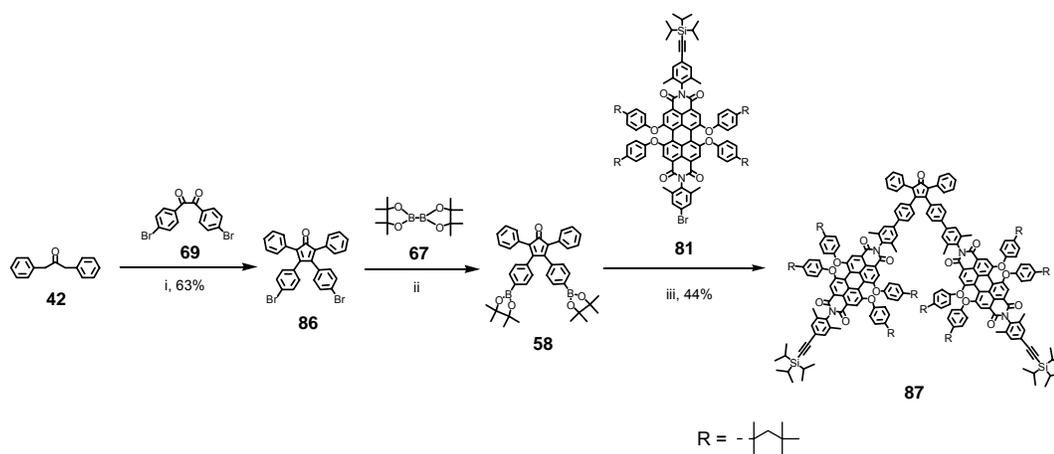
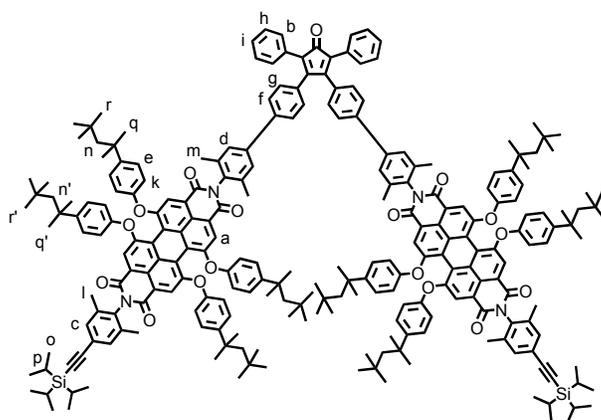


Abbildung 44: Synthese des zweifach PDI-beladenen Verzweigungsbausteins **87**
 i) 4,4'-Dibrombenzil (**69**), KOH, Ethanol, 80 °C, 15 min, 63%; ii)
 Bis(pinakolato)diboron (**67**), Kaliumacetat, Pd(dppf), Dioxan, 75 °C,
 16 h iii) **81**, K₂CO₃/H₂O, Pd(PPh₃)₄ Toluol/Ethanol, 80 °C, 16 h, 44%.

Charakterisierung

Abbildung 45 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Farbstoff-beladenen Verzweigungsbausteins **87**. Die Protonen des Perylengrundkörpers (H_a) treten als Singulett bei 8.12 ppm mit der relativen Intensität von acht Protonen in Resonanz. Die beiden Dubletts bei 7.43 und 6.97 ppm mit den jeweiligen Kopplungskonstanten von 7.3 Hz sind den Protonen der Chromophor-nahen Phenylringe des Cyclopentadienons (H_g und H_f) zuzuordnen. Die Protonen H_d aus der Imidstruktur der PDI-Chromophore absorbieren bei 7.36 ppm. Die Sauerstoff-nahen Protonen der Phenoxy-Substituenten (H_k) erscheinen als Dublett bei 6.86 ppm mit der relativen Intensität von 16 Protonen. Die restlichen aromatischen Protonen absorbieren zwischen 7.25 und 7.22 ppm als breites Multiplett. Aufgrund des asymmetrischen Charakters der Chromophor-Einheiten treten die Protonen der Methylgruppen der Imidstrukturen als zwei unterschiedliche Singulettts bei 2.08 und 2.01 ppm in Erscheinung. Aus demselben Grund erscheinen auch die aliphatischen Protonen der Phenoxy-Substituenten jeweils als zwei sich überlappende Singulettts. Dabei absorbieren die Protonen der Methylengruppe (H_n und $\text{H}_{n'}$) bei 1.65 und 1.64 ppm, die Protonen der Phenyl-nahen Methylgruppe (H_q und $\text{H}_{q'}$) bei 1.28 und 1.27 ppm und die Protonen der restlichen Methylgruppen bei 0.69 und 0.68 ppm. Die Protonen der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe treten zufällig isochrom bei 1.06 in Resonanz.



87

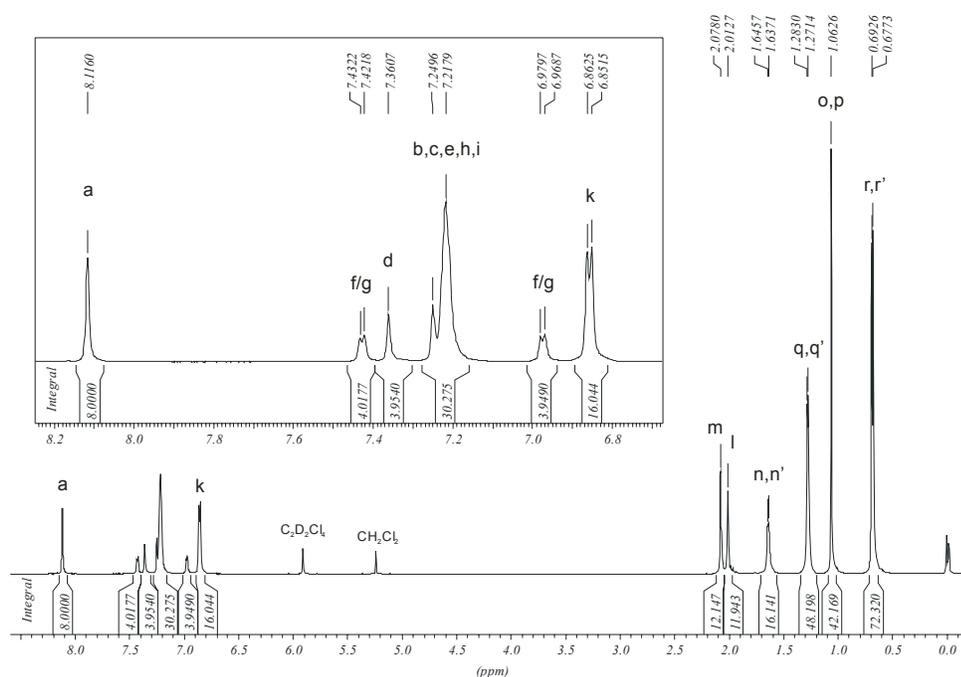


Abbildung 45: 700 MHz 1H -NMR-Spektrum von **87** ($C_2D_2Cl_4$, 298 K)

3.3.2.3 Synthese und Charakterisierung multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere mit Perylendiimiden in der dendritischen Hauptkette

Unter Verwendung des tetraedischen Kernbausteins **36**, der schon zur Darstellung des α -substituierten Polyphenylen-Dendrimers **74** zum Einsatz kam, erfolgt die Diels-Alder-Cycloaddition mit einem 2.5-fachen Überschuss des Verzweigungsbausteins **87** pro Ethin-Funktion des Kernbausteins. Die Reaktion erfolgt in *o*-Xylol unter Rückfluss und Argonatmosphäre innerhalb von fünf Tagen. Die relativ lange Reaktionszeit erklärt sich aufgrund des großen sterisch Anspruchs des Verzweigungsbausteins, der auch Anlass für den verhältnismäßig hohen Überschuss dieser Reaktionskomponente ist. Die Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie mit einer Mischung aus Petrolether/ CH_2Cl_2 (1/1), wobei das gewünschte Dendrimer **88** als erste Fraktion eluiert. Wie im Falle des α -substituierten Verzweigungsbausteins **66** lässt sich der im Überschuss eingesetzte Verzweigungsbaustein **87** aufgrund seiner Instabilität während der Säulenchromatographie nicht in lohnenden Mengen wiedergewinnen. Dies stellt gerade im Hinblick auf den für eine vollständige Umsetzung von **88** notwendigen relativ großen Überschuss an **87** einen klaren Schwachpunkt dieser Syntheseroute dar.

Die Entschützung der Ethin-Funktionen erfolgt unter Verwendung von 8 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF innerhalb von einer Stunde. In einer Säulenchromatographie kann zuerst mit Toluol als Eluent der Vorlauf abgetrennt werden. Das achtfach Ethin-funktionalisierte Dendrimer **89** eluiert dann durch Zugabe von Ethylacetat in einer Ausbeute von 90%.

Für die Synthese der zweiten Generation wird **89** mit einem Überschuss von 2 Äquivalenten **87** pro Ethin-Funktion zur Reaktion gebracht. Der Umsatz wird mittels der MALDI-TOF-Massenspektroskopie verfolgt. Die Reaktion verläuft sehr langsam. In Diphenylether bei 200 °C bedarf es 18 Tage, bis sich ein vollständiger Umsatz eingestellt hat. In refluxierendem *o*-Xylol wurde dieser Zustand selbst nach vier Wochen nicht erreicht. Auch hier ist wahrscheinlich der sterische Anspruch des Verzweigungsbausteins **87** der Grund für das langsame Voranschreiten der Reaktion. Zum einen ist die Bewegungsenergie dieses großen Moleküls gegenüber kleineren Verzweigungsbausteinen deutlich herabgesetzt. Zum anderen führt der große Platzbedarf der Verzweigungsbausteine gerade bei vorangeschrittenem Umsatz zu einem erschwerten Zugang zu den verbliebenen Ethin-Funktionen. Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt aus Methanol ausgefällt und über einer Glasfritte abgesaugt. Eine Reinigung zum analytisch reinen Produkt **90** gelingt nicht durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel. Alle von der Säule eluierende Fraktionen enthalten laut MALDI-TOF-Massenspektrum noch einen Grossteil des Verzweigungsbausteins **87**. Auch eine Dialyse in DMF führt nicht zur vollständigen Reinigung. Unter der Verwendung einer Dialysemembran mit einer Porengröße von 15.000 g/mol trennt sich zwar zu Anfang der Verzweigungsbaustein ab. Ab einem gewissen Punkt fällt aber die Substanz innerhalb des Dialyseschlauchs aus. Dieses Material enthält aber immer noch einen großen Anteil an **87**. Grund für die schwierige Trennung ist aller Voraussicht nach eine Einlagerung des Verzweigungsbausteins **87** in die dendritische Struktur. Die Einlagerung von Gastmolekülen wurde für Dendrimere schon mehrfach beschrieben^{108,109} und diente in einigen Systemen sogar als gezieltes Mittel, um z. B. pharmakologisch wirksame Substanzen zu transportieren.^{110,111} Auch für Polyphenylen-Dendrimere konnte mit Hilfe von Ultra-Microbalance-Messungen eine Aufnahme von Gastmolekülen gezeigt werden.⁶⁶ Dabei handelt es sich aber zumeist um sehr kleine Moleküle wie Toluol oder Anilin. In molekularen Berechnungen, wie sie im übernächsten Abschnitt gezeigt werden, lassen sich innerhalb des Dendrimers **90** sehr große Kavitäten erkennen. Sie bieten selbst für so große

Moleküle wie den Verzweigungsbaustein **87** einen guten Zugang. Die Einlagerung des Verzweigungsbausteins **87** wirkt sich anscheinend sogar löslichkeitssteigernd auf das Dendrimer aus. So ist zu erklären, dass das Dendrimer mit zunehmender Abtrennung des Verzweigungsbausteins **87** aus DMF ausfällt. Eine vollständige Abtrennung des Verzweigungsbausteins **87** lässt sich durch eine präparative Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF erreichen. Die Wechselwirkungen des Verzweigungsbausteins **87** mit dem Dendrimer sind also ausreichend labil, sodass ein steter Laufmittelstrom innerhalb der GPC eine Abtrennung der Moleküle bewirkt.

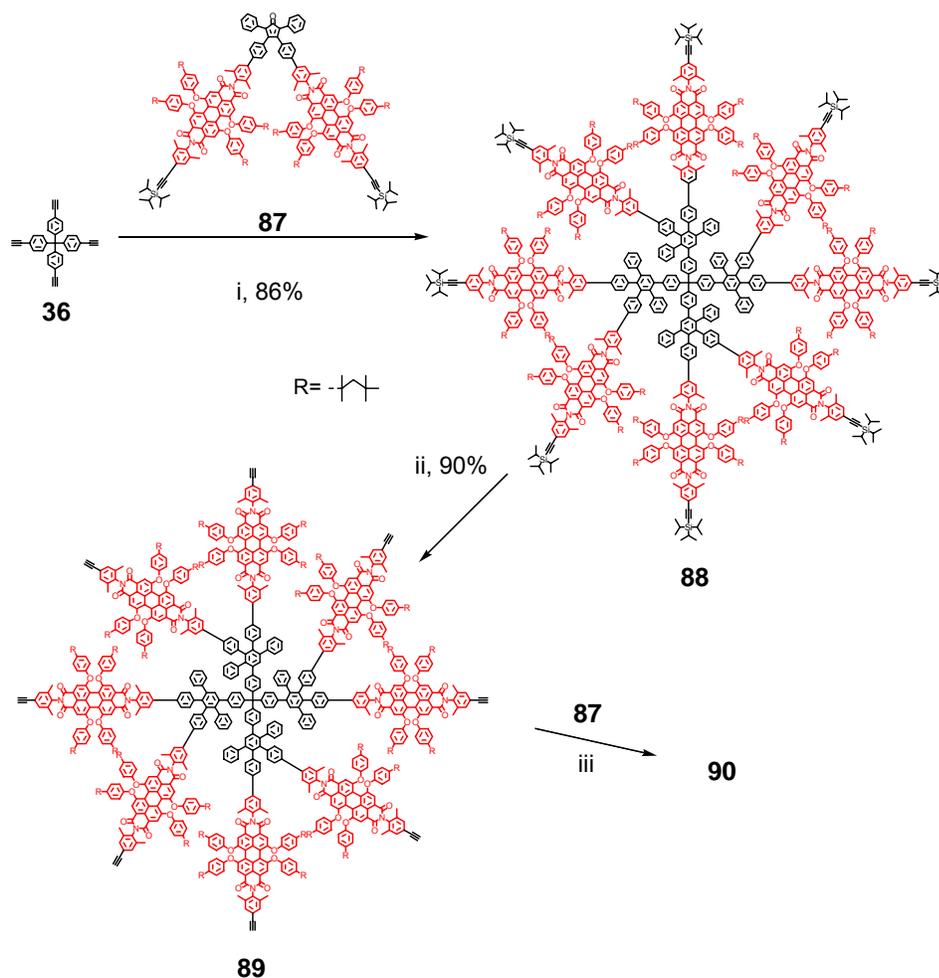


Abbildung 46: Darstellung der ersten (**88**) und zweiten Generation (**90**) β -verknüpfter, multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere i) **87**, *o*-Xylol, 150 °C, 5d, 86%; ii) TBAF, THF, 1 h, 90 %; iii) **87**, Diphenylether, 200 °C, 18 d

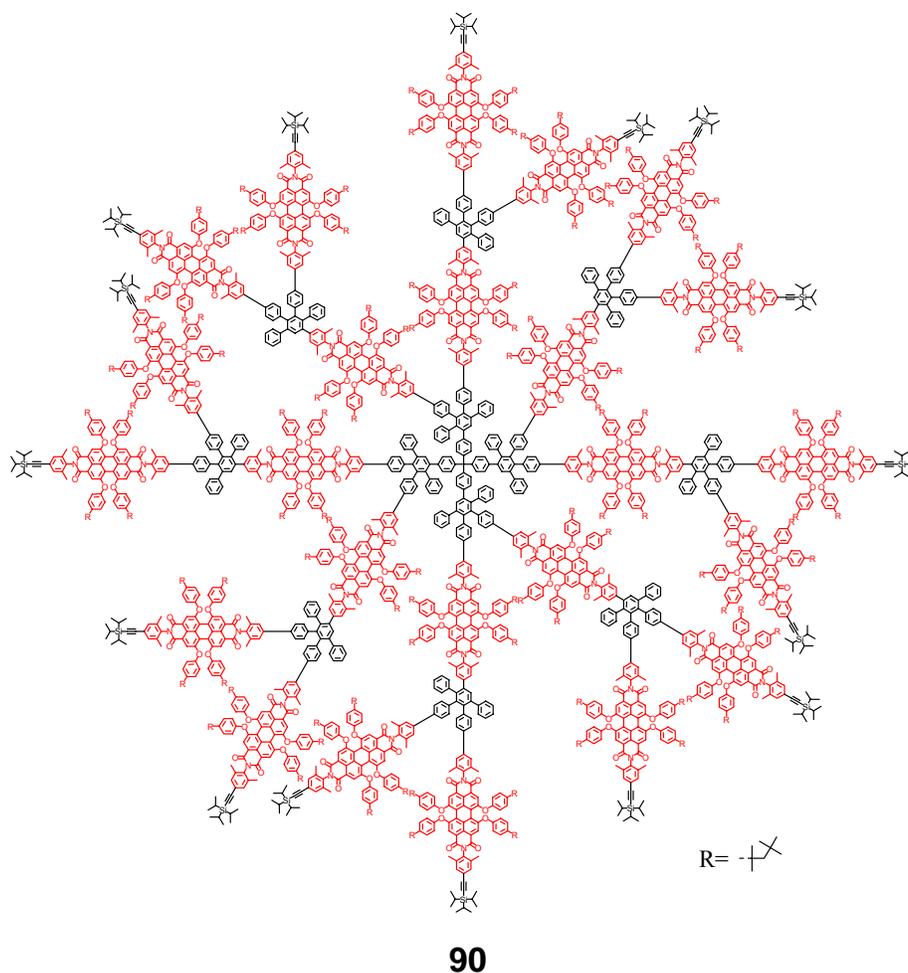


Abbildung 47: Zweite Generation des β -verknüpften Polyphenylen-Dendrimers 90 mit 24 PDI-Chromophoren

Charakterisierung

Die Strukturtreue der Dendrimere **88** und **90** kann mittels der MALDI-TOF-Massenspektroskopie sowie der NMR-Spektroskopie belegt werden. Die Elementaranalyse für **88**, wie sie der Experimentelle Teil zeigt, resultiert in einem zu geringen Anteil an Kohlenstoff. Dieses Phänomen ist für sehr kohlenstoffreiche Verbindungen bekannt und ergibt sich aus einer unvollständigen Verbrennung der Substanzen. Für **90** wurde um Substanz zu sparen keine Elementaranalyse durchgeführt. Abbildung 48 zeigt die MALDI-TOF-Massenspektren von **88** und **90**. Während **88** noch im Reflektor-Modus gemessen werden kann, muss die Messung für **90** aufgrund der hohen Molekularmasse im linearen Modus erfolgen. Dadurch ergeben sich sehr breite Signale für

90, während die Messung für **88** sehr scharfe Signale liefert. Die Messungen erfolgten unter Zusatz eines Natriumsalzes. So ist das Signal für **88** bei $m/z = 14641$ dem Dendrimer-Natrium-Cluster zuzuordnen (berechnet: 14635.23 g/mol). Auch das Molekülionensignal bei $m/z = 14601$ (berechnet: 14596.13 g/mol) ist zu erkennen. Aufgrund der doch recht hohen Molekularmasse erfolgt die Desorption des Dendrimers nur mit einer relativ hohen Laserleistung. Dies führt teilweise zu einer Fragmentierung des Dendrimers, deren Signale neben den beiden Molekülionensignalen zu erkennen sind. Ihr Verhältnis gegenüber den Molekülionensignalen steigt mit Erhöhung der Laserleistung. Daher kann von einem monodispersen Aufbau des Dendrimers ausgegangen werden, da auch Signale von eventuell unvollständig umgesetzten Produkten nicht zu erkennen sind. Das Signal bei $m/z = 7339$ entspricht der Masse des zweifach Kalium-beladenen Dendrimers.

Trotz des breiten Signals für **90** kann auch hier von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden, da eventuell unvollständig umgesetzte Nebenprodukte eine Massendifferenz von 3546 g/mol aufweisen würden. Die Breite des Clustersignals ist aber nicht so breit, um diese möglichen Signale zu überdecken. Neben dem Signal bei $m/z = 41674$ (berechnete Molekularmasse: 41704.66 g/mol) ist auch hier das zweifach geladene Dendrimer-Natrium-Cluster bei $m/z = 20799$ zu erkennen.

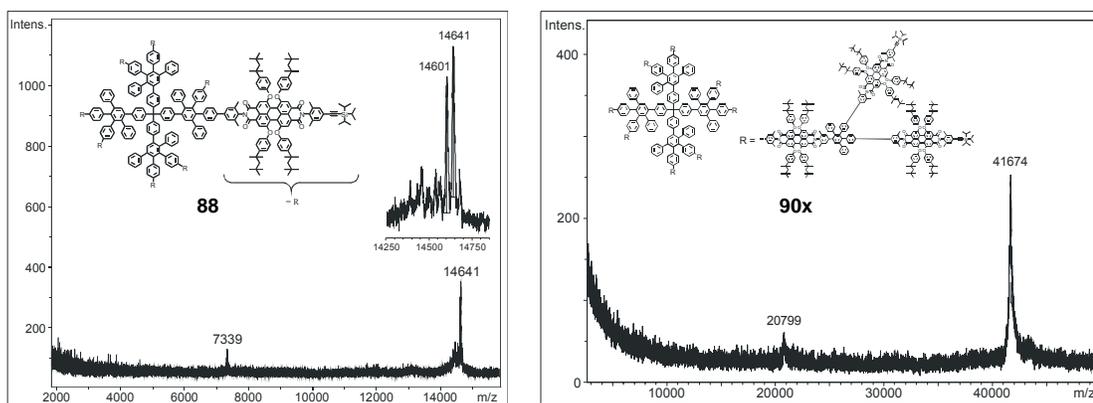
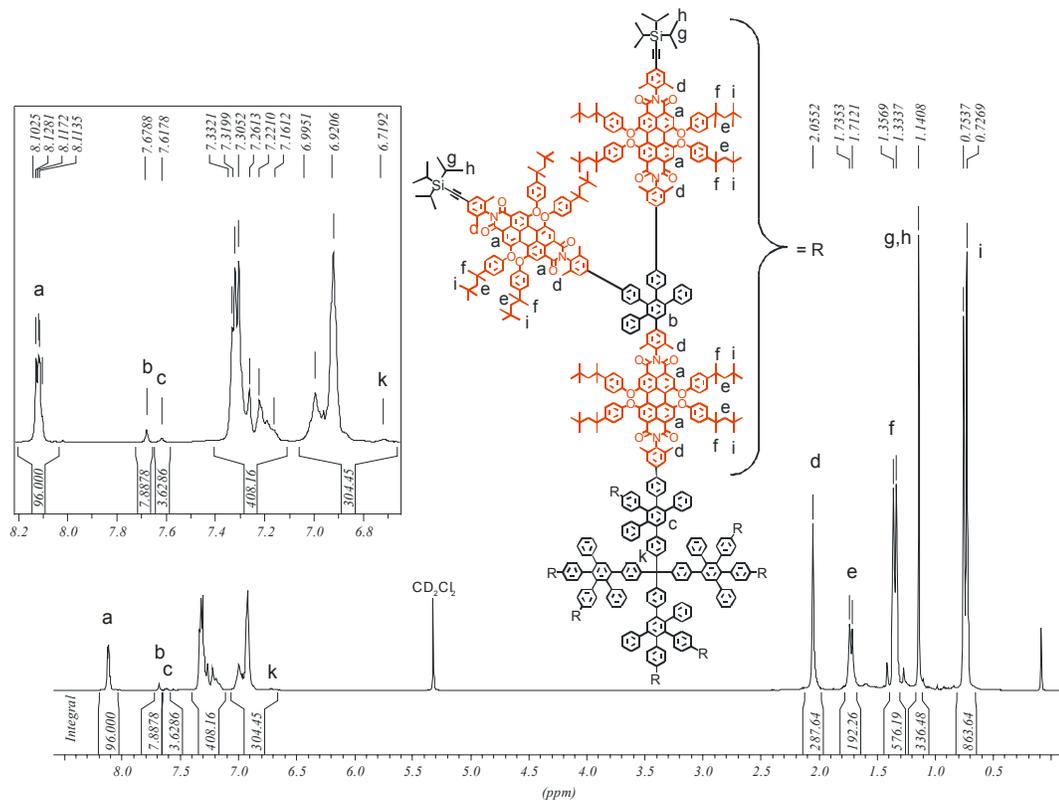
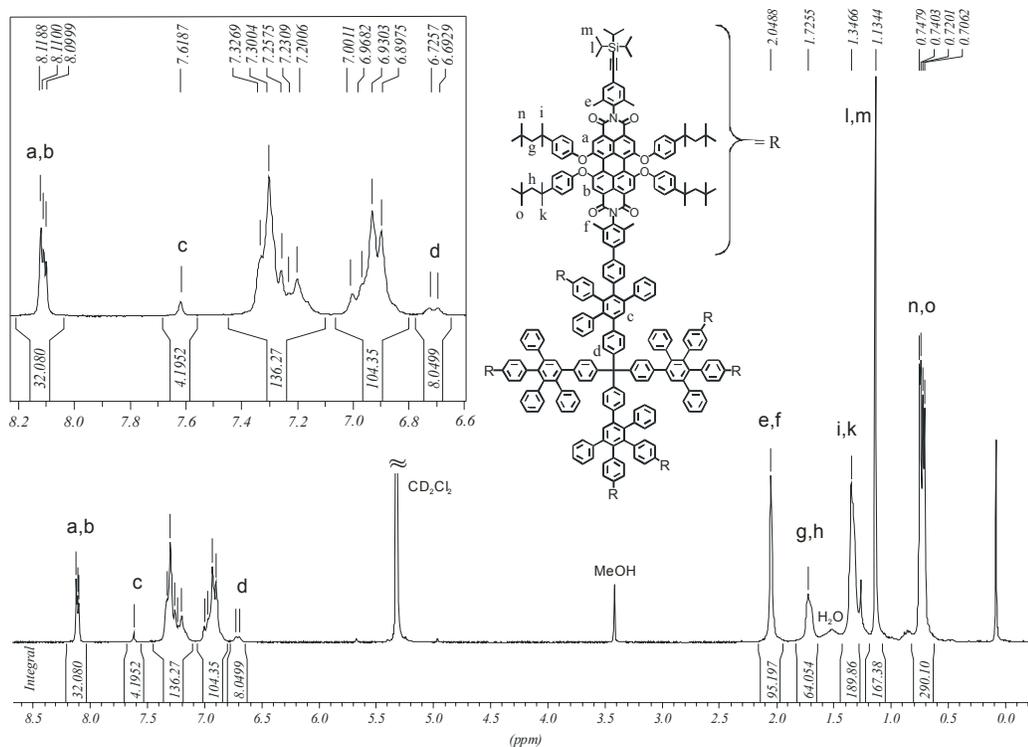


Abbildung 48: MALDI-TOF-Massenspektren von **88 und **90**. Die Messungen erfolgten unter Zusatz eines Natriumsalzes**

Abbildung 49 und Abbildung 50 zeigen die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Farbstoff-beladenen Dendrimere der ersten Generation **88** (Abbildung 49) bzw. zweiten Generation **90** (Abbildung 50). In beiden Spektren erkennt man am weitesten im tiefen Feld die Protonen des Perylengrundkörpers sowie bei 7.62 ppm das einzige Proton des zentralen

Phenylrings der Pentaphenyl-Wiederholungseinheit (Generationsproton) der ersten Generation. Im Spektrum von **90** erscheint zusätzlich das „Generationsproton“ der zweiten Generation bei 7.68 ppm. Übereinstimmend mit der Literatur erscheint dieses Signal tieffeldverschoben im Vergleich zum „Generationsproton“ der ersten Generation.⁵⁰ Da die „Generationsprotonen“ nur nach der erfolgreichen Diels-Alder-Cycloaddition entstehen, beweist der Vergleich der relativen Intensitäten dieser „Generationsprotonen“ mit denen der Protonen des Perylengrundkörpers für beide Fälle das korrekte Verhältnis zwischen Chromophoren und Pentaphenyleinheiten. Für **88** lässt sich dieses Verhältnis noch in Bezug auf den Kernbaustein bringen, da die in Nachbarschaft zum zentralen Methankern gelegenen aromatischen Protonen (H_d) zwischen 6.73 und 6.69 ppm in Erscheinung treten. Daraus ergibt sich wie erwartet ein Verhältnis für **88** von Kern zu Pentaphenyleinheit zu PDI-Farbstoff von 1:4:8. Für das Dendrimere der zweiten Generation **90** lassen sich diese Kernprotonen nicht mehr aufgelöst detektieren. Dieses Phänomen der reduzierten Auflösbarkeit der Kernprotonen mit steigender Generationszahl konnte schon früher in unserem Arbeitskreis beobachtet werden. So erhielt *E. Andreitchenko* für ihre vergrößerten Polyphenylen-Dendrimere ebenfalls nur für das Dendrimere der ersten Generation ein gut aufgelöstest Signal.¹⁰¹ Die Dendrimere höherer Generation ergaben keine genügend großen Signal-Rausch Verhältnisse mehr.

Die beiden Signalgruppen zwischen 7.33 - 7.20 ppm und 7.00 - 6.90 ppm repräsentieren eine Überlagerung der restlichen aromatischen Protonen von Chromophor, Pentaphenyleinheit und Kern, wobei eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale nicht möglich ist. Im aliphatischen Bereich treten in beiden Spektren die Methylprotonen der Imidstruktur bei 2.05 ppm in Resonanz. Im Gegensatz zu dem einzelnen desymmetrisierten PDI-Farbstoff **81** oder dem Verzweigungsbaustein **87** erscheinen sie nicht als zwei separate Singulets. Außer den Protonen der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe, die isochron bei 1.13 (für **88**) bzw. 1.14 (für **90**) absorbieren, erscheinen die restlichen aliphatischen Protonen als gut von einander separierte Multipletts. Trotz der offensichtlichen Komplexität dieser Spektren lassen sich also für beide Spektren die charakteristischen Signale der verschiedenen Untereinheiten wie Kern, Pentaphenyleinheiten und Chromophore gut unterscheiden. Somit stellt die ¹H-NMR-Spektroskopie eine gute Möglichkeit dar, die Funktionalisierung der Dendrimere mit PDI-Chromophoren zu belegen.



Visualisierung und Simulation

Anhand der geometrioptimierten, dreidimensionalen Struktur des Dendrimers **74** konnten Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen wie die Bildung von Excimeren vorausgesagt werden, welche sich sowohl anhand von Ensemble-Messungen als auch auf einzelmolekülspektroskopischer Basis bestätigen lassen. Das zeigt einmal mehr, dass computergestützte Berechnungen der dreidimensionalen Struktur für Polyphenylen-Dendrimere durchaus in der Lage sind, einen ersten Einblick in wichtige strukturelle Gegebenheiten zu bieten.

Für die Geometrieoptimierung der Dendrimere **88** und **90** wurden mit Hilfe des Programmpaketes HyperChem 6.0 unter Verwendung des MM+-Kraftfeldes und des „Fletcher-Reeves“-Algorithmus zuerst separat die Strukturen des einzelnen desymmetrisierten PDI-Chromophors, der Pentaphenyl-Wiederholungseinheit sowie des tetraedischen Kernbausteins berechnet. Anschließend wurden zwei Farbstoffe und die Pentaphenyl-Wiederholungseinheit zu einem Dendrimerastr erster Generation zusammengefügt und erneut optimiert. Nach der Zusammensetzung der Dendrimerastr mit dem Kernbaustein erfolgte die abschließende Geometrieoptimierung zur dreidimensionalen Struktur von **88** (Abbildung 51). Für die Struktur der zweiten Generation **90** wurden die TiPS-geschützten Ethin-Funktionen entfernt und an ihrer Stelle die Dendrimerastr erster Generation eingeführt. Eine erneute Geometrieoptimierung ergab die dreidimensionale Struktur von **90** (Abbildung 52). Die abgebildeten Strukturen stellen in beiden Fällen eine von vielen möglichen lokalen Minima dar, die sich aus der Komplexität der Verbindungen ergeben. Zur besseren Übersicht sind in den Abbildungen die Chromophore rot und der Kernbaustein grün hervorgehoben.

Im Gegensatz zu **74** setzt sich die tetraedische Struktur des Kernbausteins in der Struktur der Dendrimere **88** und **90** fort. Die Dendrimerastr erstrecken sich in die vier Raumrichtungen, sodass zwischen den Dendrimerastrn große Kavitäten entstehen. Sie sind, wie im vorigen Abschnitt besprochen, aller Voraussicht nach der Grund für die erschwerte Abtrennung des Verzweigungsbautsteins **87** vom Dendrimer. Die Einführung der PDI-Chromophore als Spacer wirkt sich natürlich auf die Größe des Dendrimers aus. Die erste Generation weist einen Durchmesser von ca. 7.2 nm auf. Damit ist sie gut 3 nm größer als die erste Generation des α -verknüpften Dendrimers **74** und mehr als doppelt so groß wie das entsprechende Dendrimer ohne Farbstoff **37**^{50,53}. Der Durchmesser der

zweiten Generation **90** liegt bei etwa 13.4 nm und entspricht damit in etwa dem Durchmesser der dritten Generation des Dendrimers mit einem *p*-Terphenyl-Spacer.¹⁰¹ Im Vergleich zum Dendrimer ohne „Spacer“ **39** ist der Durchmesser um gut 2.5-mal vergrößert.

Die Chromophore zeigen sich in **88** gut voneinander separiert. Aufgrund der großen Abstände zwischen den Dendrimerästen besteht der geringste Abstand zweier Chromophore, vom Mittelpunkt der beiden Chromophorgrundkörper berechnet, zwischen den Chromophoren einer Wiederholungseinheit. Dieser ist mit 14 Å deutlich größer als der entsprechend geringste Abstand in **74** (< 9 Å). Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen, wie sie in **74** beobachten werden, sind aufgrund der großen Chromophorabstände nicht zu erwarten.

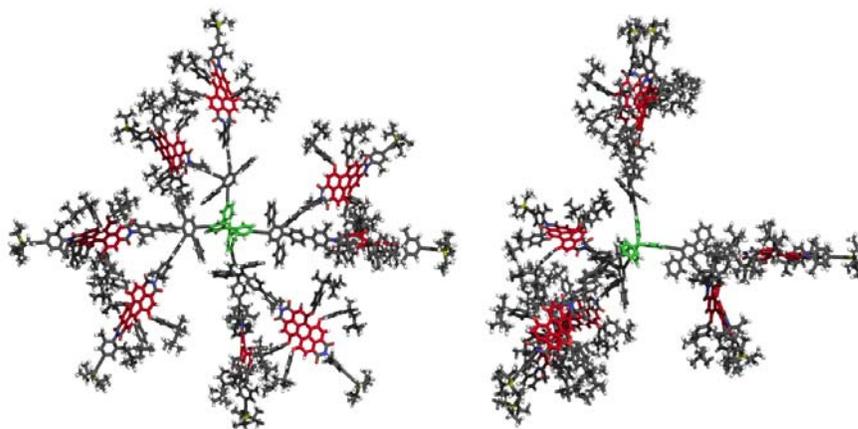


Abbildung 51: Molekularmechanisch optimierte 3D-Struktur des β -verknüpften Dendrimers der ersten Generation **88. Die Chromophore (rot) und der Kernbaustein (grün) sind farblich hervorgehoben**

Dies gilt trotz der großen Chromophoranzahl auch für **90**. Auch hier ist der geringste Chromophorabstand zwischen den Chromophoren der gleichen Wiederholungseinheit zu finden. Selbst durch Rotation der Wiederholungseinheiten der zweiten Generation ist keine Überlagerung der Chromophore gleicher oder verschiedener Dendrimergenerationen möglich. Tabelle 1 fasst die geometrischen Eigenschaften der beiden Multichromophore **88** und **90** zusammen.

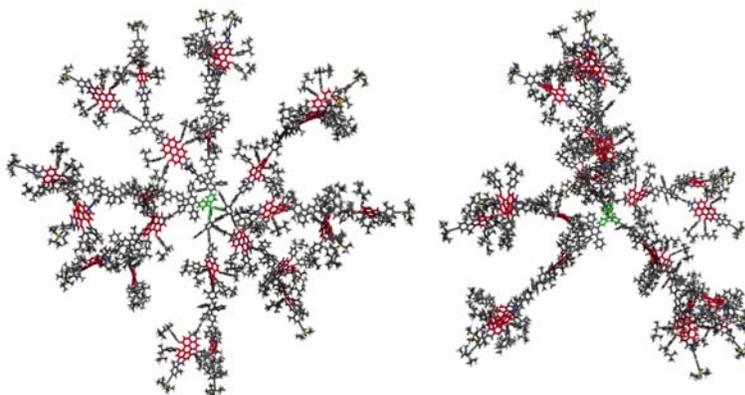


Abbildung 52: Molekularmechanisch optimierte Struktur des β -verknüpfen Dendrimers der zweiten Generation **90**. Die Chromophore (rot) und der Kernbaustein (grün) sind zur besseren Übersicht farblich hervorgehoben

Tabelle 1: Überblick über die anhand molekularmechanischer Berechnungen erhaltenen geometrischen Eigenschaften von **88** und **90**

Verbindung	Molekularmasse [g/mol]	Durchmesser [nm]	geringster Abstand zweier Chromophore* [nm]	größter Abstand zweier Chromophore* [nm]
88	14596	7.4	~ 0.9	~ 4.3
90	41705	13.4	~ 1.4	~ 9.9

* berechnet vom Mittelpunkt der Chromophorgrundgerüste

Optische Charakterisierung

Abbildung 53 zeigt die normalisierten Absorptions- und Emissionsspektren des PDI-Chromophors **81**, des Dendrimers der ersten Generation **88** und des Dendrimers der zweiten Generation **90** in Chloroform. Im sichtbaren Bereich sind die Form der Spektren und die Lage der Maxima nahezu identisch. Im Gegensatz zum α -verknüpfen Dendrimer **74** kommt es mit der Bildung der Dendrimere zu keinerlei Verlust der Feinstruktur. Auch eine Verbreiterung der Absorptionsbanden bleibt aus. Im Bereich um 300 nm, der von der Absorption der Phenylringe bestimmt wird, erkennt man die deutlich größere Absorption der Dendrimere **88** und **90** gegenüber dem einzelnen Farbstoff **81**. Dies ist mit der Formierung der aus gegeneinander verdrehten Phenylringen bestehenden Pentaphenyl-Wiederholungseinheiten zu erklären. Da sich das Verhältnis zwischen Farbstoff und Pentaphenyl-Wiederholungseinheit zwischen **88** und **90** nicht verändert, zeigen beide Dendrimere in diesem, auf die Farbstoffe normierten, Spektrum nahezu die gleichen

Absorptionsintensitäten. Wie der Einschub in Abbildung 53 verdeutlicht, steigen die Extinktionskoeffizienten mit steigender Chromophorzahl annähernd linear an. Das Dendrimer der zweiten Generation **90** besitzt einen Extinktionskoeffizienten bei 591 nm von $1090000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und verfügt damit über einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt. Die Fluoreszenzspektren von **81** und **88** sind in Form und Lage nahezu identisch und zeigen Maxima bei 627 nm (für **81**) und 628 nm (für **88**). Die Fluoreszenz des Dendrimers der zweiten Generation **90** ist dagegen um etwa 3-5 nm hypsochrom verschoben und zeigt ein Maximum bei 623 nm. Es kommt allerdings zu keiner merklichen Verbreiterung des Emissionsspektrums, wie es für **74** der Fall ist. Sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren deuten auf eine Abwesenheit von starken intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren hin. Dies spricht für eine gute räumliche Isolierung der Chromophore, wie sie auch die geometrieoptimierte Struktur vermuten lässt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen mit 0.96 für **88** und 0.95 für **90** im gleichen nahezu quantitativen Bereich wie die des einzelnen Farbstoffes **81** (0.97). (Für eine genaue Beschreibung der experimentellen Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute siehe Kapitel 9.5 (Exkursionen).) Die Tabelle 2 fasst die optischen Eigenschaften zusammen.

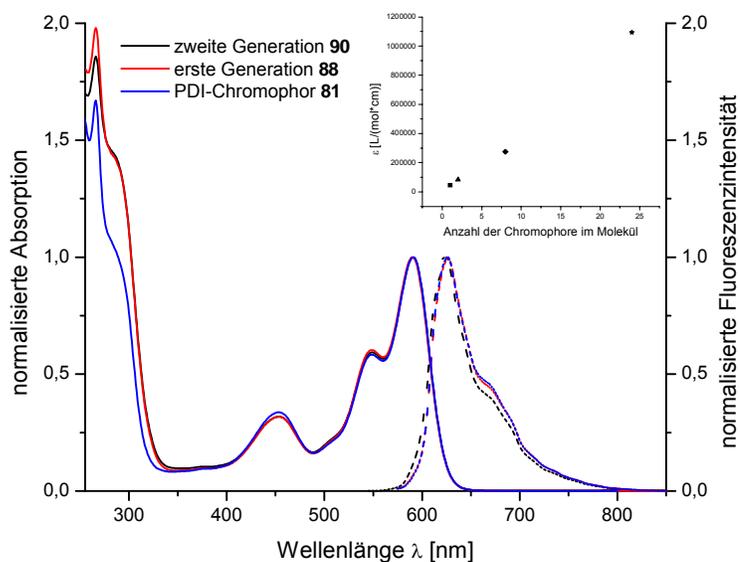


Abbildung 53: Normalisierte Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von PDI **81** (blau), erste Generation **88** (rot) und zweite Generation **90** (schwarz) in CHCl_3 . Einschub: Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit zur Anzahl der PDI-Chromophore im Molekül

Tabelle 2: Optische Eigenschaften des desymmetrisierten PDIs **81 sowie der β -verknüpften Dendrimere **88** und **90****

Verbindung	Anzahl der Chromophore	Extinktionskoeffizient ϵ [L/(mol*cm)]	Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F
PDI 81	1	46000	0.97
erste Generation 88	8	27500	0.96
zweite Generation 90	24	1090000	0.95

3.3.3 Zusammenfassung der Darstellung multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere

Dieses Kapitel hatte den Einbau von Perylen-Chromophoren in das Gerüst von Polyphenylen-Dendrimern zum Ziel. Dazu wurden zwei Konzepte vorgestellt, die sich in der Anknüpfung der Farbstoffe an den Tetraphenylcyclopentadienon-Verzweigungsbaustein unterscheiden. Die erste Route sieht eine Verknüpfung der Chromophore in der α -Position des Verzweigungsbausteins vor, wodurch das resultierende Dendrimer die Farbstoffe in der Seitenkette trägt. Die zweite Route baut die Farbstoffe in der Hauptkette der Polyphenylen-Dendrimere ein, indem PDI-Chromophore als „Spacer“ zwischen dem Tetraphenylcyclopentadienon und den TiPS-geschützten Ethin-Funktionen platziert werden. In beiden Fällen gelingt die Anknüpfung der Chromophore durch eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung. Nach Umsetzung der Verzweigungsbausteine mit dem tetraedischen Kernbaustein **36** werden die achtfach Perylen-beladenen Polyphenylen-Dendrimere **74** bzw. **88** erhalten. Wie geometrie-optimierte dreidimensionale Strukturen zeigen, unterscheiden sich die Dendrimere deutlich in ihren jeweiligen Chromophorabständen. Während das Dendrimer **74** mit den Chromophoren in der Seitenkette eine sehr kompakte Struktur mit teilweise sehr kleinen Chromophorabständen von weniger als 9 Å aufweist, liegt der kleinste Chromophorabstand in **88** bei über 14 Å. Dieser Unterschied hat Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Dendrimere. Während das Absorptions- und Emissionsspektrum von **88** in Form der Spektren und Lage der Maxima nahezu identisch mit denen des einzelnen Farbstoffes **81** sind, zeigt **74** eine deutliche Verbreiterung des Emissionsspektrums. Starke Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen, wie sie eine Excimerbildung darstellen, sind durch den geringen Chromophorabstand in **74** begünstigt. Nichtsdestotrotz zeigen

beide Dendrimere einen linearen Anstieg der Extinktionskoeffizienten und nahezu quantitative Fluoreszenzquantenausbeuten.

Im Falle des β -substituierten Verzweigungsbausteins **87** gelingt der Aufbau der zweiten Generation **90**, die insgesamt 24 PDI-Chromophore trägt. Auch hierbei können keine starken intramolekularen Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen beobachtet werden. So zeigt **90** einen Extinktionskoeffizienten von $1090000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ mit einer immer noch nahezu quantitativen Fluoreszenzquantenausbeute.

In diesem Kapitel ist es also gelungen, Polyphenylen-Dendrimere darzustellen, die eine hohe Zahl an Chromophoren in der Gerüststruktur tragen. Mittels der beiden unterschiedlichen Verzweigungsbausteine **66** und **87** kann die Struktur der Nanoemitter und damit auch die Art der intramolekularen Chromophor-Wechselwirkungen beeinflusst werden. Die Vergrößerung der Partikeldurchmesser, die mit Hilfe der PDI-Spacer erreicht werden, ermöglicht aller Voraussicht nach den Aufbau von Polyphenylen-Dendrimern über die vierte Generation hinaus. Dadurch wird der Zugang zu Nanopartikeln eröffnet, deren Chromophoranzahl und Fluoreszenzintensität ansonsten nur von Farbstoff-beladenen Latexpartikel (vergleiche Kapitel 6.1.1.3) erreicht werden. Höhere Generationen, die mittels des α -verknüpften Verzweigungsbausteins **66** aufgebaut werden, können aufgrund ihrer definierten Chromophoranzahl und ihrer geringen Chromophor-abstände als Modell-System für Farbstoff-beladene Polymerpartikel und deren Chromophor-Wechselwirkungen dienen.

3.4 Farbstoff-beladene Polyphenylen-Dendrimere als Einzelphotonenquelle und ihre potentielle Verwendung zur Quantenkryptographie

3.4.1 Quantenkryptographie

Seit Jahrtausenden sind die Menschen daran interessiert, Informationen untereinander auszutauschen, ohne dass diese Informationen an Unbefugte geraten. Neben der klassischen wohl ältesten Variante eines vertrauensvollen Boten ist die Verschlüsselung von Nachrichten (Kryptographie) die wichtigste Form der sicheren Kommunikation. Unter

die Benutzer dieser Informations-Verschlüsselung fallen das Militär, aber auch die Politik und mit zunehmender Datenverarbeitung via Internet auch die Wirtschaft. Die Sicherheit der heutigen Nachrichten-Verschlüsselung basiert zumeist auf dem zu hohen Aufwand, der zur Entschlüsselung der Information notwendig ist. Dieser Aufwand, der durch die Rechnerleistung von Computern beschränkt ist, könnte aber durch die Entwicklung von rechenstarken Computern in Zukunft minimiert werden. Die Quantenkryptographie bietet dagegen eine Möglichkeit, Informationen unabhängig von der Rechenleistung zukünftiger Computer absolut sicher zu verschlüsseln. Die Methode der Quantenkryptographie wird in Kapitel 9.2 anschaulich erklärt, weshalb hier nur kurz auf die Funktionsweise eingegangen wird.

Das Prinzip der Quantenkryptographie besteht darin, dass vor der Übertragung der eigentlichen Nachricht zwischen den zwei Partnern ein gleichlanger Schlüssel in Form von einzelnen Photonen ausgetauscht wird. Jedes einzelne Photon trägt dabei ein Bit an Information (0 oder 1), codiert durch die Schwingungsrichtungen (Polarisation) der Photonen. Für den Erhalt der Sicherheit wird die Tatsache ausgenutzt, dass es für ein feindliches Abhören der Informationsübertragung nicht möglich ist, nur einen Teil der Information abzufangen und den Rest unbemerkt zum Empfänger passieren zu lassen. Bei einer Abhöraktion muss daher die Gesamtheit der Photonen abgehört (durch Bestimmung der einzelnen Polarisationsrichtung) und anschließend an den eigentlichen Empfänger weitergeleitet werden. Aus quantenmechanischen Gründen, die ebenfalls in Kapitel 9.2 genauer betrachtet werden, kann eine Abhöraktion nicht unbemerkt bleiben. Durch einen Vergleich eines Teils der Bitfolge können Sender und Empfänger feststellen, ob die Übertragung abgehört wurde. Falls ja, so kann noch vor der Übertragung der eigentlichen Nachricht ein sicherer Kanal gewählt werden und eine erneute Schlüsselübertragung erfolgen.

3.4.2 Einzelphotonenquellen

Innerhalb der Quantenkryptographie ist also die Entsendung einzelner Photonen zu einem bestimmten Zeitpunkt von entscheidender Bedeutung. Apparaturen, Materialien oder Moleküle, die dieser Eigenschaft entsprechen, werden Einzelphotonenquellen¹¹² genannt. Die Photonenemission klassischer Lichtquellen, wie die der Glühbirne oder des Lasers, gehorcht der Poisson-Statistik. Das heißt, es gibt für die Zahl der von diesen Lichtquellen

zu einem bestimmten Zeitpunkt ausgestrahlten Photonen eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die auch die Entsendung von zwei oder mehr Photonen zur gleichen Zeit zulässt. Selbst wenn die Intensität des Lichtstrahls so weit abgeschwächt wird, dass im Mittel nur ein Photon emittiert wird, so kommt es bei diesen klassischen Lichtquellen neben einer großen Zahl an null Photonen pro Zeiteinheit auch zur Emission von mehr als einem Photon.

Das Phänomen der Einzelphotonenemission wurde zum ersten Mal bei der Fluoreszenz einzelner Atome wie den Kalzium-Atomen¹¹³ und den Natrium-Atomen¹¹⁴ beobachtet. Dazu wurde ein Strahl von diesen Atomen so weit verdünnt, dass sich jederzeit nur ein Atom innerhalb des mit Licht bestrahlten Anregungsfokus befand. Mittlerweile gibt es eine Reihe von Systemen, die zur Emission von einzelnen Photonen sowohl bei tiefen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur geeignet sind. Darunter fallen die erwähnten Atome oder Ionen in der Gasphase, Farbzentren in Kristallen (z. B. Diamanten mit Stickstoff-Fehlstellen),^{115,116} organische Moleküle¹¹⁷⁻¹¹⁹ oder Halbleiterkristallen (z. B. CdSe-Quantendots^{120,121} (vergleiche auch Kapitel 6.1.1.2)). Neben der Emission einzelner Photonen gibt es innerhalb der Quantenkryptographie noch andere Anforderungen an die Einzelphotonenquelle:

- 1) Die Emission des Photons soll kontrollierbar sein. Das heißt, dass die Emission durch einen Auslöser vom Benutzer gesteuert werden kann. Solch ein Auslöser kann z. B. die Einstrahlung eines Laser-Pulses oder die Anlegung einer elektrischen Spannung sein.
- 2) Die Emission soll nach dem Auslösen mit einer hohen Wahrscheinlichkeit erfolgen, damit keine Lücken innerhalb der Übertragung entstehen. Dafür sind hohe Fluoreszenzquantenausbeuten nahe 1 und eine hohe Wahrscheinlichkeit der Anregung des Systems von Bedeutung.
- 3) Die Einzelphotonenquellen sollen unter den Anwendungsbedingungen eine hohe Stabilität und damit eine lange Emissionszeit aufweisen.

Gerade in Bezug auf die beiden zuerst genannten Punkte bietet die Verwendung von organischen Molekülen einige Vorteile, vor allem was die Handhabung betrifft. Viele organische Moleküle besitzen nahezu quantitative Fluoreszenzquantenausbeuten. Die Anregung kann auf einfache Weise mittels eines Lasers erfolgen. Je höher der Extinktionskoeffizient des Moleküls ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Anregung des Moleküls. Organische Moleküle besitzen zwar im angeregten Zustand viele

energetische Niveaus, die höher angeregten Zustände relaxieren aber sehr schnell über strahlungslose Prozesse in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand (S_1), sodass die Fluoreszenz immer nur von dem niedrigsten Niveau des angeregten Singulett-Zustandes erfolgt. So führt selbst eine Anregung des Moleküls mit mehreren Photonen nur zu der Emission eines Photons. Für eine Einzelphotonenquelle muss allerdings sichergestellt werden, dass das eingestrahlte Laserlicht nur ein einziges Molekül angeregt. Um dieses zu gewährleisten, wird das fluoreszierende Molekül in einer sehr hohen Verdünnung in eine Matrix (z. B. ein Polymerfilm) eingebracht. Im Idealfall befindet sich nur ein Farbstoffmolekül in dem Bereich, der von dem Laser bestrahlt wird. So kann es nur zu einer Emission eines Photons kommen.

Ein Problem bei der Verwendung von Farbstoffen für die Einzelphotonenerzeugung ist das Ausbleichen der Chromophore („photobleaching“). Farbstoffe degradieren wesentlich schneller als z. B. Farbzentren in Kristallen, da sie innerhalb ihrer Matrix kleinen Molekülen wie dem Sauerstoff ausgesetzt sind. Photochemische Reaktionen der angeregten Farbstoffe mit diesen Molekülen können zum Verlust der Fluoreszenz oder einer Verschiebung der Absorption führen.¹²² Geeignete Farbstoffe müssen also, neben hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und hohen Extinktionskoeffizienten, eine hohe Photostabilität aufweisen.

Die Klasse der Rylenfarbstoffe verbindet diese Anforderungen. So wurde Terrylen, das in großer Verdünnung in eine *p*-Terphenyl-Matrix einbettet wurde, erfolgreich zur Einzelphotonenerzeugung eingesetzt und zeigte auch bei intensiver Laseranregung sehr lange Fluoreszenzzeiten.¹²³ Die hohe Photostabilität von PMI- und PDI-Farbstoffen, die schon mehrfach in einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen dokumentiert wurde,^{88,89,124} machen auch diese Chromophore interessant für die Einzelphotonen-emission.

3.4.3 Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere als Einzelphotonenemitter

Wie gut ein Farbstoff durch Licht einer bestimmten Wellenlänge angeregt wird, erkennt man am molaren Extinktionskoeffizienten. Je höher dieser liegt, desto wahrscheinlicher ist es, dass der einzelne Fluorophor nach der Bestrahlung mit Licht in einen angeregten Zustand übergeht und es zur Emission eines Photons kommt. Für die Verwendung als Einzelphotonenquelle ist es von Bedeutung, dass diese Anregung mit einer hohen Wahrscheinlichkeit erfolgt, damit es während der Übertragung von Informationen zu

keinerlei Photonen-Lücken kommt. Eine Möglichkeit, den molaren Extinktionskoeffizienten zu erhöhen, besteht in der Erhöhung der Anzahl an Farbstoffen innerhalb eines Moleküls. *F. C. DeSchryver* und *J. Hofkens* von der Katholischen Universität in Leuven (Belgien) haben gezeigt, dass sich Polyphenylen-Dendrimere mit zwei bzw. vier PMI-Chromophoren auf der Oberfläche (**92** bzw. **93**, vergleiche Abbildung 56) wie ein Quantensystem verhalten und es zur Emission von nur einem Photon kommt, auch wenn mehr als ein Chromophor pro Molekül angeregt wurde.^{65,125,126} Ausschlaggebend dafür ist eine effiziente Singulett-Singulett-Auslöschung („singlett-singlett-annihilation“). Durch den geringen Abstand innerhalb des Multichromophors stehen die Chromophore in Wechselwirkung zueinander. Befinden sich zwei benachbarte Chromophore im ersten angeregten Zustand (S_1), so kann die Energie eines Chromophors auf den andern Chromophor übergehen, wodurch der zweite Chromophor in einen Zustand höherer Anregung (S_n) gelangt und der erste in den Grundzustand (S_0) zurückkehrt. Wie schon für den einzelnen Chromophor beschrieben, erfolgt die Relaxation aus einem höher angeregten Zustand in den ersten angeregten Zustand sehr schnell auf strahlungslosem Weg.

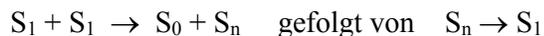


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Singulett-Singulett-Auslöschung

Diese Singulett-Singulett-Auslöschung vollzieht sich so lange, bis sich innerhalb des Multichromophors nur noch ein Chromophor im ersten angeregten Zustand befindet. Danach erfolgen zwangsläufig die Fluoreszenz und die Aussendung genau eines Photons. Neben der Erhöhung der Anregungswahrscheinlichkeit verlängert sich durch die Erhöhung der Farbstoffanzahl gleichzeitig auch die Zeit, in der das Molekül als Einzelphotonenemitter verwendet werden kann, da das Ausbleichen einer Farbstoffeinheit innerhalb des Moleküls nicht wie bei einem einzelnen Farbstoff zwangsläufig das Ende der Photonenemission zur Folge hat.

3.4.3.1 Einige Vorbemerkungen zur Untersuchungen von Einzelphotonenemittern

Es liegt in der Natur der Sache, dass die Eigenschaften eines Einzelphotonenemitters nur am einzelnen Molekül bestimmt werden können. Ensemble-Messungen, wie sie die

Absorptions- und die Fluoreszenzspektroskopie in Lösung darstellen, geben zwar einen ersten Überblick, z. B. über die Fluoreszenzquantenausbeuten und eventuelle intramolekulare Wechselwirkungen, sie bieten letztendlich aber keinen Aufschluss über das Verhalten eines einzelnen Moleküls. Zur Untersuchung von Chromophoren auf Einzelmolekül-Niveau hat sich in den letzten Jahren die Einzelmolekülspektroskopie (single molecule spectroscopy, SMS)¹²⁷ zu einer der wichtigsten Methoden entwickelt. Dies gilt insbesondere, wenn zur Detektion die Fluoreszenz von Chromophoren verwendet wird. Die Einzelmolekülspektroskopie wird noch an anderer Stelle in dieser Arbeit als Grundlage spektroskopischer Untersuchungen dienen. Deshalb geht das Kapitel 9.3 etwas genauer auf diese Methode ein und beschreibt insbesondere die Verwendung des konfokalen Fluoreszenzmikroskops.

Die Güte eines Einzelphotonenemitters lässt sich durch sogenannte Photon-Antibunching-Messungen bestimmen.^{128,129} In diesem Experiment wird in einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop (vergleiche auch Kapitel 9.3.1) ein einzelnes Molekül durch einen Laserpuls angeregt. Der Laserpuls selber muss dabei deutlich kürzer sein als die Fluoreszenzlebensdauer des Moleküls, und die Zeit zwischen zwei Laserpulsen muss länger als die Fluoreszenzlebenszeit gewählt werden. So wird gewährleistet, dass pro Puls nur ein Photon emittiert und damit detektiert werden kann. Die Leistung des Lasers muss so hoch gewählt werden, dass die Anregung mehrerer Chromophore im Molekül möglich ist. Nach der Anregung wird das Fluoreszenzlicht durch einen 50/50-Strahlenteiler geleitet. Jedes Photon, das auf den Strahlenteiler trifft, hat eine 50%ige Wahrscheinlichkeit von dem Spiegel reflektiert zu werden oder ihn zu passieren. Sowohl die reflektierten als auch die hindurch gelassenen Photonen werden mit jeweils einer Avalanche-Photodiode detektiert. Zur Bestimmung der Güte einer potentiellen Einzelphotonenquelle wird nun die zeitliche Differenz zwischen dem Auftreffen eines Photons auf dem einen Detektor und dem nächst folgenden Photon auf dem anderen Detektor betrachtet (Interphotonenzeit). Im Falle einer reinen Einzelphotonenquelle können die beiden Detektoren niemals zur gleichen Zeit von einem Photon getroffen werden. Der zeitliche Unterschied zwischen dem Auftreffen eines Photons auf dem Detektor A und dem Auftreffen auf Detektor B ist daher vom zeitlichen Abstand der Laserpulse abhängig. Sendet ein Molekül zwei Photonen gleichzeitig ab, so besteht aufgrund des Strahlenteilers für jedes Photon eine 50%ige Wahrscheinlichkeit zu einem der beiden Detektoren gelenkt zu werden. Somit ergibt es sich auch, dass mit 50% Wahrscheinlichkeit an beiden Detektoren zur gleichen

Zeit ein Photon registriert wird. Der zeitliche Unterschied zwischen dem Auftreffen jeweils eines Photons auf den beiden Detektoren ist in diesem Fall also null. Abbildung 55 zeigt eine Verteilung der zeitlichen Abstände der Photonenregistrierung, wie sie sich nach einer Vielzahl von ausgesendeten Photonen ergibt. Das Signal bei $t = 0$ entspricht dem gleichzeitigen Auftreffen von Photonen auf den beiden Detektoren. Die Signale für die nicht gleichzeitig eintreffenden Photonen wiederholen sich in Abständen von etwa 122 ns, das dem Abstand zwischen zwei Laserpulsen entspricht. Die Breite des Signals entspricht der Fluoreszenzlebensdauer. Zur Vereinfachung werden nur die jeweils ersten Signale dargestellt. Abbildung 55A zeigt die Verteilung für einen Ti:Saphir-Laser.¹³⁰ Da die Photonenverteilung des Laserlichtes wie angesprochen einer Poisson-Verteilung entspricht und somit auch mehrere Photonen gleichzeitig entsendet werden, ist die Intensität des zentralen Signals genauso groß wie die der beiden äußeren Signale. Das Verhältnis des zentralen Signals (N_c) zu den äußeren Signalen (N_L) entspricht daher: $N_c/N_L = 1$. Für einen reinen Einzelphotonenemitter würde sich ein Verhältnis von null ergeben. Abbildung 55B zeigt die Verteilung, wie sie sich für das vierfach PMI-beladene Dendrimer **93** ergibt.¹³⁰ Trotz der vier Chromophore verhält sich das Dendrimer wie ein Quantensystem, was sich anhand des Verhältnisses von N_c zu N_L von 0.05 belegen lässt. Es bleibt anzumerken, dass aufgrund von Photonen, die vom Untergrund emittiert werden, selbst bei effizienten Einzelphotonenemittern ein geringes Signal bei $t = 0$ erhalten wird.

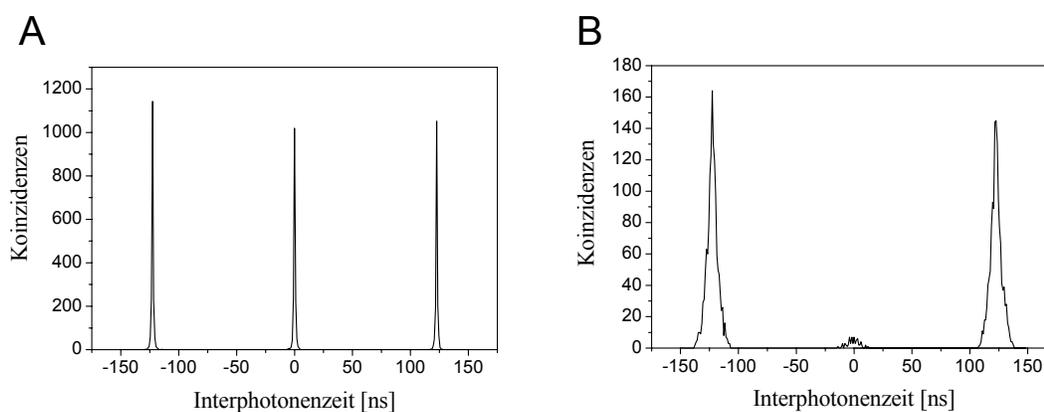


Abbildung 55: Verteilung der Interphotonenzeiten eines Ti:Saphir-Lasers (A) und von **93 (B)**

Die Effizienz einer Einzelphotonenquelle wird durch den Mandel-Parameter Q beschrieben.¹³¹⁻¹³³ Er gibt an, in wie weit der untersuchte Lichtstrahl von der Poisson-Statistik abweicht. Berechnen lässt er sich durch die durchschnittliche Anzahl der detektierten Photonen pro Laserpuls (n_{av}) und der Varianz (σ^2).

$$Q = \frac{\sigma^2 - n_{av}}{n_{av}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Folgt der untersuchte Lichtstrahl der Poisson-Verteilung, so ist die Varianz (σ^2) genauso groß wie die Anzahl der detektierten Photonen (n_{av}), und der Mandel-Parameter ist 1. Sinkt die Varianz, so nimmt Q einen negativen Wert an. Für einen perfekten Einzelphotonenemitter wird die Varianz 0 und der Mandel-Parameter ist -1.

3.4.4 Untersuchung der neuen Farbstoff-beladenen Dendrimere **74** und **88** als Einzelphotonenquelle

In Zusammenarbeit mit *F. C. DeSchryver* und *J. Hofkens* von der Katholischen Universität in Leuven (Belgien) wurden die beiden in diesem Kapitel dargestellten Farbstoff-beladenen Polyphenylen-Dendrimere der ersten Generation **74** und **88** auf ihre Eigenschaft als Einzelphotonenemitter hin untersucht. Als Vergleich dienten bereits bestehende Polyphenylen-Dendrimere mit einem (**91**), zwei (**92**) bzw. vier (**93**) PMI-Chromophoren auf der Oberfläche. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 56 dargestellt. Das Dendrimer **74** bietet dabei im Vergleich zu den bereits bestehenden Dendrimern sowohl eine Erhöhung der Farbstoffanzahl als auch eine wesentlich kompaktere Struktur, was zu kleineren Abständen zwischen den einzelnen Chromophoren führt. Im Dendrimer **88** ist nicht nur die Anzahl der Farbstoffe verändert, sondern auch die Art der Farbstoffe an sich. Von Interesse hierbei ist, ob die Veränderung vom PMI- zum PDI-Chromophor zu Auswirkungen in der Einzelphotonenemission führt.

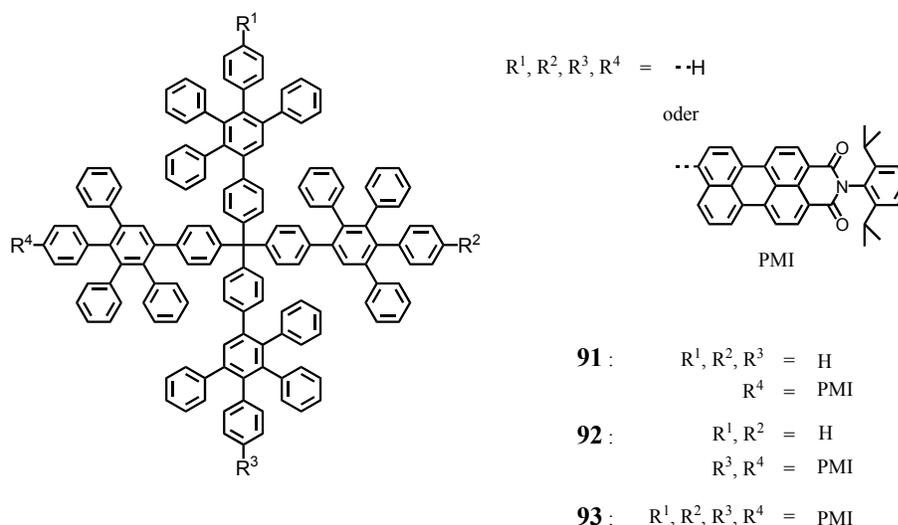


Abbildung 56: Struktur literaturbekannter Einzelphotonenemitter auf Basis von Polyphenylen-Dendrimeren

3.4.4.1 Untersuchung des achtfach Perylenmonoimid-beladenen Dendrimers **74** als Einzelphotonenquelle

Die Untersuchungen an **74** und der Vergleich mit den Ergebnissen für **91** - **93** sollen Einblicke liefern, in wie weit sich die Erhöhung der Farbstoffanzahl und die geometrischen Veränderung dieses Dendrimers, verglichen mit den literaturbekannten PMI-beladenen Dendrimeren **91** – **93**, auf das Verhalten als Einzelphotonenquelle auswirken. Ein Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von **74** und **93** in Toluol (Abbildung 57) zeigt einen deutlichen Unterschied im optischen Verhalten dieser beiden Dendrimere. Die Form der Spektren und die Lage der Maxima von **93** sind nahezu identisch mit denen des einfach PMI-beladenen Dendrimers **91**.¹³⁰ Dies deutet darauf hin, dass die Chromophore in **93** keiner starken Wechselwirkung unterliegen. Wie bereits gezeigt, kommt es bei **74** aufgrund der geringen Chromophorabstände und der damit verbundenen Bildung von Excimeren zu einer Verbreiterung der Spektren. Gerade im Fluoreszenzspektrum, das eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung und einen Verlust der Feinstruktur aufweist, wird diese starke Chromophor-Wechselwirkung deutlich. Der Vergleich zwischen den Eigenschaften von **74** und den literaturbekannten Dendrimeren **91** - **93** darf also nicht nur vor dem Hintergrund der Erhöhung der Farbstoffanzahl, sondern auch als Vergleich zwischen schwach und stark wechselwirkenden multichromophoren Systemen betrachtet werden.

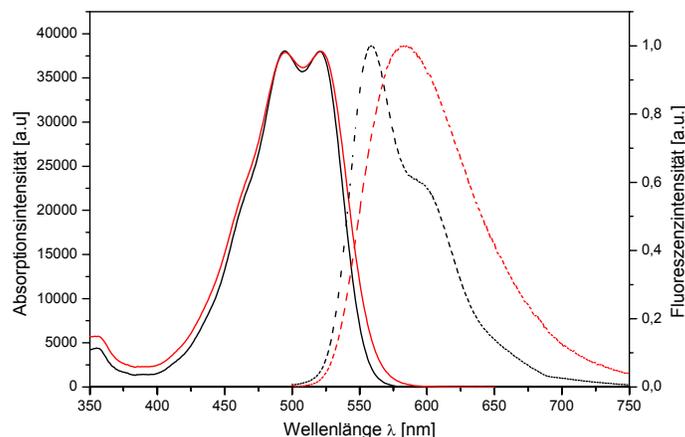


Abbildung 57: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektren (gestrichelt) von 93 (schwarz) und 74 (rot) in Toluol

Auf einzelmolekülspektroskopischer Basis lassen sich diese starken Wechselwirkungen unter anderem anhand von zeitaufgelösten Fluoreszenzabklingkurven belegen. Abbildung 58A zeigt eine Fluoreszenzzeitspur von **74** in Zeonex. Die entsprechenden zeitaufgelösten Fluoreszenzlebensdauern sind in Abbildung 58B dargestellt. Sie schwanken zwischen 4 - 14 ns. Dendrimer **93** zeigt bei gleicher Messung eine gleichmäßige Lebenszeitverteilung von etwa 4 ns,¹³⁰ die auf die Fluoreszenz einzelner Farbstoffe zurückzuführen ist. In den *meta*-verknüpften PMI-beladenen Dendrimern wie **56** konnte gezeigt werden, dass die Dimerfluoreszenz eine Fluoreszenzlebensdauer von etwa 8 ns besitzt und damit deutlich höher liegt als die des einzelnen Farbstoffes.^{89,90,124} Die Fluoreszenzzeitspur zeigt mehrere Intensitätsniveaus. Dies ist für multichromophore Systeme typisch und lässt sich dem schrittweise auftretenden Ausbleichen der einzelnen Chromophore zuordnen. Zu Beginn der Zeitspur sind noch alle Chromophore aktiv. Mit zunehmendem Ausbleichen der Chromophore wird die Wahrscheinlichkeit einer Excimerbildung geringer. So erklären sich die relativ langen Fluoreszenzlebenszeiten zu Beginn der Zeitspur. Sie variieren um 8-9 ns und sind der Excimerfluoreszenz zuzuordnen. Wie in der Einleitung zu diesem Abschnitt beschrieben, stehen die Chromophore infolge ihres geringen Abstandes miteinander in Wechselwirkung. Existiert in solch einem multichromophoren System ein Excimer, so liegt dieses energetisch gesehen am niedrigsten und wirkt somit als Energiefalle. Die Anregungsenergie von anderen Chromophoren wird auf dieses Excimer transferiert, und es kommt ausschließlich zur Excimerfluoreszenz. Im Laufe der Messung

bleichen immer mehr Farbstoffe aus, sodass es zwischenzeitlich zur Fluoreszenz einzelner Farbstoffe mit einer Fluoreszenzlebensdauer von etwa 5 ns kommt. Die wesentlich längeren Fluoreszenzlebensdauern von **74** lassen sich somit auf die starken Wechselwirkungen wie die Bildung von Excimeren zurückführen. Die Schwankungen der Lebenszeiten von **74**, wie sie in Abbildung 58B zu sehen sind, deuten auf eine dynamische Veränderung der Chromophor-Wechselwirkungen bei Raumtemperatur hin.

Die Fluoreszenzzeitspur zeigt gerade zu Beginn reversible Sprünge zwischen höheren und niedrigeren Intensitäten. Noch deutlicher sind die Perioden zu erkennen, in denen die Fluoreszenzintensität auf das Niveau des Grundrauschens abfällt. Diese sogenannten Aus-Zeiten können relativ lange Zeitspannen von mehreren zehn Sekunden umfassen. Das reversible Ausbleiben der Fluoreszenz ist demnach auf eine strahlungslose Deaktivierung der angeregten Chromophore zurückzuführen. Eine Möglichkeit der Deaktivierung ist der strahlungslose Übergang von einem angeregten Singulettzustand in einen Triplettzustand (intersystem crossing, ISC). Die Lebenszeit solcher Triplettzustände liegt im Allgemeinen im Bereich von Millisekunden. Triplettzustände von mehreren Sekunden sind sehr unwahrscheinlich. Die beobachteten langen Aus-Zeiten müssen daher auf anderen Prozessen der Deaktivierung beruhen. Trotz intensiver Studien ist es bisher noch nicht gelungen die Ursachen für diese langen Aus-Zeiten vollständig aufzuklären. Unter anderem wurde für ein bichromophores System aus zwei PDI-Farbstoffen ein intramolekularer Elektronentransfer als eine Ursache für lange Aus-Zeiten ausgemacht.¹³⁴

Für Koinzidenzmessungen muss sichergestellt werden, dass der Laserstrahl so energiereich ist, dass mit einem Laserpuls mehr als ein Chromophor angeregt werden kann. Diese notwendige Leistung kann bestimmt werden¹³⁰ und wird für alle hier beschriebenen Messungen durch eine Leistung von 3-5 μW erreicht. Abbildung 58C zeigt die Verteilung der Interphotonenzeit (interphoton arrival time distribution) die innerhalb des ersten Intensitätsniveaus der Zeitspur aus Abbildung 58B aufgenommen wurde. Anhand des sehr geringen Signals bei $t = 0$ zeigt sich, dass sich **74** als Einzelphotonenemitter verhält. Die Zeitspur der N_c/N_L -Verhältnisse ist in Abbildung 58B dargestellt. Nach dem ersten Intensitätsniveau vergrößern sich die Verhältnisse zwar, bleiben aber dennoch in einem Bereich, in dem man von einer Einzelphotonenquelle sprechen kann. Damit zeigt sich, dass es auch in **74** zu einer effizienten Singulett-Singulett-Auslöschung kommt. Die erhöhten N_c/N_L -Verhältnisse gegen Ende der Zeitspur können mit einem verminderten

Signal-Rausch-Verhältnis erklärt werden, da zum Ende hin immer mehr Chromophore des Systems ausgeblühen sind.

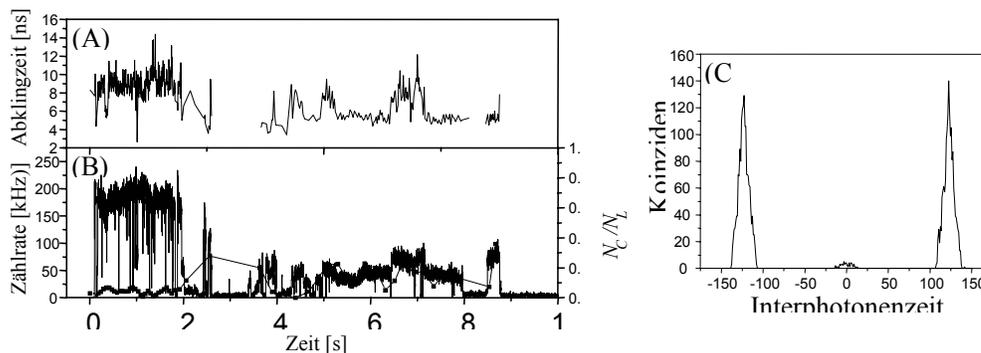


Abbildung 58: Fluoreszenzzeitspur (B, durchgezogenen Line), zeitaufgelöste Fluoreszenzabklingzeiten (A) und N_C/N_L -Werte (B, Quadrate) von 74 in Zeonex sowie die Verteilung der Interphotonenzeiten (C), gemessen innerhalb der ersten Fluoreszenzintensität der Fluoreszenzzeitspur

Die Mandel-Parameter von 74, berechnet von den ersten Intensitätsniveaus und unter verschiedenen Bedingungen, können der Tabelle 3 entnommen werden. Wie die Tabelle zeigt, ist die Effizienz als Einzelphotonenquelle von 74 geringer als die des vierfach PMI-beladenen Dendrimers 93. Abbildung 59 zeigt die auf 91 normalisierten Mandel-Parameter der, in Zeonex unter Umgebungsbedingungen untersuchten, Einzelphotonenemitter 91, 92, 93 und 74.¹³⁰ Das Maximum der Effizienz liegt unter diesen Bedingungen bei 93. Die Erhöhung des Farbstoffgehaltes hat also nicht zwangsläufig eine Erhöhung der Effizienz zur Folge.

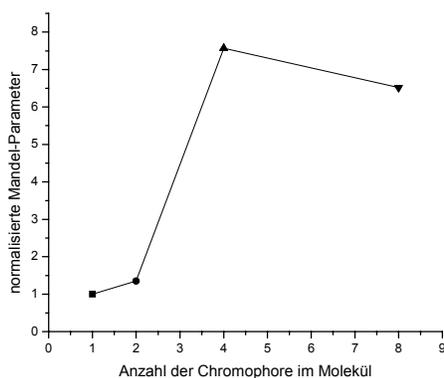


Abbildung 59: Auf 91 (■) normalisierte Mandel-Parameter von 92 (●), 93 (▲) und 74 (▼) ($3 \mu\text{W}$, gepulste Anregung, Zeonex, Umgebungsbedingungen)

Die geringere Effizienz von **74** gegenüber **93** kann zum einen natürlich mit der verringerten Fluoreszenzquantenausbeute der Excimer-Spezies erklärt werden. Zum anderen muss aber auch der Einfluss der Aus-Zeiten auf die Effizienz betrachtet werden. Wie schon beschrieben, können sich kurze Aus-Zeiten aufgrund von Übergängen vom angeregten Singulettzustand in einen angeregten Triplettzustand (intersystem crossing, ISC) und der damit verbundenen strahlungslosen Relaxation ergeben. Das Auftreten starker Wechselwirkungen zwischen zwei Chromophoren und die daraus folgende Exciton-Aufspaltung hat ein energetisch niedriger liegendes Niveau zur Folge, das im Vergleich zum Originalzustand näher am Triplettzustand liegt.^{135,136} Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang dieser beiden Zustände. Tatsächlich hängt die Einzelphotonen-Effizienz für **74** stärker vom Triplett-Blinken ab als dies für **91** oder **93** der Fall ist. In Untersuchungen für **91** und **93** konnte festgestellt werden, dass für PMI-funktionalisierte Polyphenylen-Dendrimere die Anwesenheit von Sauerstoff Triplett-Blinken entscheidend unterdrückt.¹³⁰ Dies ist darauf zurückzuführen, dass Sauerstoff als effizienter Triplett-Löscher wirkt.¹³⁷ Der Einfluss des Sauerstoffes auf die Effizienz der Einzelphotonenemitter ist anhand der Tabelle 3 zu erkennen. Die Effizienzen der Substanzen (Mandel-Parameter) sind in PMMA deutlich geringer als in Zeonex. Dies ist auf die wesentlich niedrigere Sauerstoffkonzentration im PMMA zurückzuführen. PMMA hat eine 20-mal geringere Durchlässigkeit für Sauerstoff als Polystyrol niedriger Dichte, was aller Voraussicht nach die gleiche Durchlässigkeit wie Zeonex besitzt.¹³⁸ Werden die Untersuchungen in Zeonex unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, so ergeben sich ähnlich niedrige Effizienzen wie in PMMA. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist also ein entscheidendes Kriterium für die Effizienz dieser Einzelphotonenemitter.

Bezieht man den Übergang zu einem Triplettzustand mit ein, so muss der photophysikalische Prozess von Abbildung 54 erweitert werden (Abbildung 60). Die Singulett-Singulett-Auslöschung zweier angeregter Chromophore führt demnach immer noch zu einem Chromophor in einem höher angeregten Zustand S_n und einem Chromophor im Grundzustand S_0 (Prozess 1). Der Chromophor im höher angeregten Zustand S_n kann nun neben der schon beschriebenen strahlungslosen Relaxation zu S_1 (Prozess 1a) auch zum höher angeregten Triplettzustand T_n übergehen (Prozess 1b), der seinerseits strahlungslos zum einfach angeregten Triplettzustand T_1 relaxiert. Befindet sich in einem System jeweils ein Chromophor im ersten angeregten Singulettzustand S_1 und im Triplettzustand T_1 , so kann eine Singulett-Triplett-Auslöschung zu einem Chromophor im

Grundzustand S_0 und einem Chromophor im höher angeregten Triplettzustand T_n führen (Prozess 2). Der höher angeregte Triplettzustand kann seinerseits wieder strahlungslos zum ersten angeregten Triplettzustand T_1 relaxieren (Prozess 2a) oder zum höher angeregten Singulettzustand S_n übergehen (Prozess 2b).

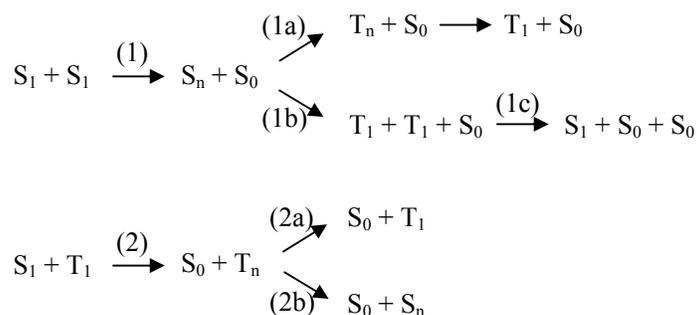


Abbildung 60: Erweiterte photophysikalische Prozesse bei Anwesenheit zweier angeregter Chromophore

Für **74** ergeben sich im Vergleich zu **91** und **93** kürzere Triplettlebenszeiten (τ_t) und höhere Quantenausbeuten für den Singulett-Triplett-Übergang (Y_{ISC} , intersystem crossing yield). Die genauen Daten sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Nun ist nicht klar, ob diese erhöhten Triplett-Quantenausbeuten auf die starken Wechselwirkungen der Chromophore in **74** zurückzuführen sind oder auf eine höhere Frequenz des Prozesses 1b (vergleiche Abbildung 60). Der Prozess 1b resultiert aus einer effizienten Singulett-Singulett-Auslöschung. Folglich ist er nur möglich, wenn sich zuvor mindestens zwei Chromophore im angeregten Zustand befunden haben. Dies wurde bisher durch die nötige Leistung des gepulsten Laserstrahls sichergestellt. Mit Veränderung des Anregungsstrahls in einen kontinuierlichen Strahl sinkt die Wahrscheinlichkeit, mehr als einen Chromophor im Molekül gleichzeitig anzuregen. Die Triplett-Quantenausbeute von **74** beträgt bei kontinuierlicher Anregung 4×10^{-3} und liegt damit zum einen deutlich höher als die von **93** (5×10^{-5}) und **91** (2×10^{-5}) und zum anderen im Gegensatz zu **93** im selben Bereich wie bei gepulster Anregung. Dieses Ergebnis zeigt, dass die hohe Übergangsrate nicht von Prozess 1b bestimmt wird, sondern von dem $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang. Sie ist also eine Folge der starken Wechselwirkung in **74**. Aus den oben beschriebenen Ergebnissen lässt sich somit sagen, dass die Triplett-Quantenausbeute in schwach wechselwirkenden Systemen mit

steigender Chromophorzahl zunimmt. Eine weitere Steigerung erfährt sie durch eine Exciton-Aufspaltung in stark wechselwirkenden Systemen.

Die größere Triplett-Quantenausbeute zeigt, dass sich die Chromophore in **74** häufiger im Triplettzustand befinden als dies für die Chromophore in **91** und **93** der Fall ist. Gleichzeitig ist aber die Triplettlebenszeit für **74** verkürzt (vergleiche Tabelle 3). Eine aufgrund der größeren Anzahl an Farbstoffen vermehrte Singulett-Triplett-Auslöschung (Prozess 2) ist ein Grund dafür. Ein anderer ist in der erhöhte Rate des entgegengesetzten Singulett-Triplett-Übergangs (Prozess 2b) zu finden. Dieser Prozess ist durch den energetisch herabgesetzten Singulettzustand der Excimere im stark wechselwirkenden System begünstigt.

Tabelle 3: Triplettlebenszeit (τ_t), Triplett-Quantenausbeute (Y_{ISC}) und Mandel-Parameter (Q) von **91, **93** und **74** unter verschiedenen Bedingungen**

	Polymermatrix	Bedingungen	Triplett-lebenszeit τ_t [ms]	Triplett-Quantenausbeute Y_{ISC}	Mandel-Parameter Q
91	PMMA	Umgebungsbedingungen	0.37	1×10^{-4}	-0.071
	Zeonex	Umgebungsbedingungen			-0.094
93	Zeonex	N ₂	1.05	2×10^{-5}	
	PMMA	Umgebungsbedingungen	0.12	5×10^{-4}	-0.364
	Zeonex	Umgebungsbedingungen			-0.542
74	Zeonex	N ₂	0.40	7×10^{-4}	-0.378
	PMMA	Umgebungsbedingungen	0.061	5×10^{-3}	-0.306
	Zeonex	Umgebungsbedingungen			-0.466
	Zeonex	N ₂	0.043	6×10^{-3}	-0.298

Jeder Wert wurde innerhalb des ersten Intensitätsniveaus der jeweiligen Fluoreszenzzeitspur berechnet und ist ein Mittelwert aus 50 individuellen Molekülen.

Einfluss von langen Aus-Zeiten auf die Effizienz der Einzelphotonenemitter

Neben den beschriebenen kurzen Aus-Zeiten, die auf Triplett-Blinken zurückzuführen sind, zeigen die multichromophoren Systeme oft wesentlich längere Aus-Zeiten, die im zweistelligen Sekundenbereich liegen können. Eine Fluoreszenzzeitspur von **74**, die eine solche lange Aus-Zeit von etwa 35 Sekunden enthält, ist in Abbildung 61 dargestellt.

Sowohl die Frequenz als auch die Länge dieser Aus-Zeiten sind von der Anzahl an Chromophoren im System so wie von der Art der Polymermatrix abhängig.

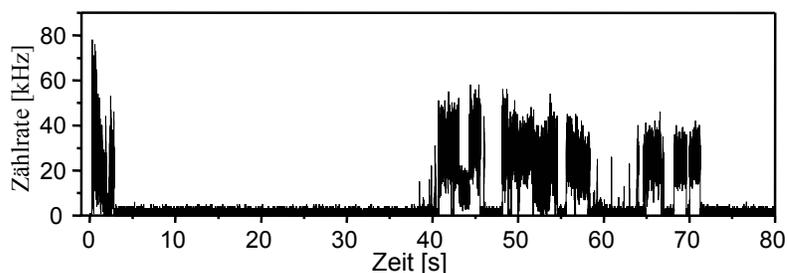


Abbildung 61: Fluoreszenzzeitspur von 74 in PMMA mit langen Aus-Zeiten zwischen drei und 38 Sekunden

Das Histogramm in Abbildung 62A zeigt für 93 und 74 in PMMA die Verteilung der langen Aus-Zeiten (länger als eine Sekunde) nach der Häufigkeit und der Zeitspanne. Es wird deutlich, dass 93 wesentlich häufiger und längere Aus-Zeiten aufweist als 74. Insgesamt zeigen 69% der Moleküle von 74 und 55% der Moleküle von 93 solche langen Aus-Zeiten. Verändert man die Polymermatrix, so lassen sich die Aus-Zeiten unterdrücken. Wie Abbildung 62B darlegt, treten die langen Aus-Zeiten in Zeonex wesentlich weniger frequent auf. So zeigen nur noch 43% der Moleküle von 74 diese langen Aus-Zeiten. Dies ist insofern interessant, als dass Sauerstoff-Adukte unter anderem für die Ursache der langen Aus-Zeiten in Betracht gezogen wurden.¹³⁹ Da Zeonex die größere Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist, kann für den Fall von PMI-beladenen Polyphenylen-Dendrimern der Einfluss von Sauerstoff-Adukten auf die Aus-Zeiten ausgeschlossen werden.

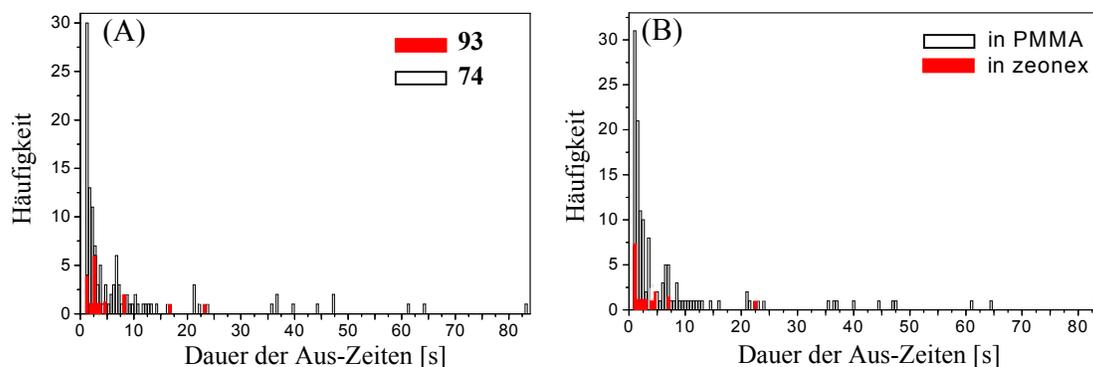


Abbildung 62: Histogramme der langen Aus-Zeiten (> 1s) von 93 und 74 in PMMA (A) und von 74 in PMMA und Zeonex (B)

3.4.4.2 Untersuchungen des achtfach Perylendiimid-beladenen Dendrimers **88** als Einzelphotonenquelle

Das Dendrimer **88** birgt in Bezug zu **74** zwei Veränderungen. Zum einen sind nicht PMI-Chromophore, sondern PDI-Chromophore an der Emission beteiligt. Zum anderen kommt es aufgrund der veränderten Molekülstruktur in **88** zu keinen erkennbaren starken Wechselwirkungen. Abbildung 53 zeigt für **88** eine relativ große Überlappung des Absorptionsspektrums mit dem Emissionsspektrum. In Toluol ergibt sich eine Überlappung von $9.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^6 \text{ mmol}^{-1}$. Zusammen mit der hohen Fluoreszenzquantenausbeute begünstigt dies den intramolekularen Energietransfer zwischen den einzelnen Chromophoren (Energie-Hopping). Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine effiziente Singulett-Singulett-Auslöschung, die für die multichromophoren Einzelphotonenquellen unentbehrlich ist. Da die Effizienz der Singulett-Singulett-Auslöschung vom Abstand der Chromophore zueinander abhängt,¹³⁰ ermöglicht der intramolekulare Energietransfer, dass sich die zwei angeregten Chromophore (irgendwann) nahe genug beieinander befinden. Durch zeitaufgelöste Einzelphotonenzählungen (time-correlated single-photon counting, TCSPC) von **88** in Toluol und THF erhält man monoexponentielle Abklingfunktionen der Fluoreszenz. Die Fluoreszenzlebenszeiten liegen bei 5.5 ns in Toluol und bei 5.9 ns in THF.

Die Fluoreszenzzeitpur von **88** in Zeonex (Abbildung 63A, unten) zeigt innerhalb des Beobachtungszeitraums nur wenige reversible Sprünge auf niedrigere Intensitätsniveaus sowie wenige und kurze Aus-Zeiten. Im Gegensatz zu **74** weist **88** über die gesamte Zeitspur eine enge Verteilung der Fluoreszenzlebensdauern auf (Abbildung 63A, oben). Sie schwanken um 5.9 ns und liegen damit im gleichen Bereich, wie die im Ensemble gemessenen Lebenszeiten. Dies zeigt auf einzelmolekülspektroskopischer Basis, dass es in **88** zu keiner starken Wechselwirkung wie der Excimerformation kommt.

Die Verteilung der Interphotonenzeit, wie sie für alle Photonen der Fluoreszenzzeitpur aus Abbildung 63A erhalten wird (Abbildung 63B), zeigt die klaren Charakteristiken einer Einzelphotonenquelle, wobei sich ein Verhältnis zwischen N_c und N_L von 0.064 errechnen lässt. Um Domänen eventueller multipler Photonenemission zu detektieren, wurden alle 50000 Photonen N_c/N_L -Verhältnisse bestimmt. Sie sind in Abbildung 63A dargestellt. Die Verhältnisse verbleiben über die gesamte Zeitspur sehr klein (< 0.1) und belegen so, dass es keine Regionen multipler Photonenemission gibt.

Von 77 gemessenen Molekülen von **88** besitzen 66 (86%) Werte der N_C/N_L -Verhältnisse von weniger als 0.1. Neun Moleküle (12%) haben Werte zwischen 0.1 und 0.2 und können damit immer noch als Einzelphotonenemitter angesehen werden. Die leicht erhöhten Werte können unter anderem auch von einer erhöhten Untergrundstrahlung herrühren. Die verbleibenden zwei Moleküle (3%) zeigen Domänen mit niedrigen und hohen N_C/N_L -Verhältnissen. Keines der untersuchten Moleküle weist durchgehend hohe Werte auf. Abbildung 63C zeigt das Histogramm der erhaltenen Werte.

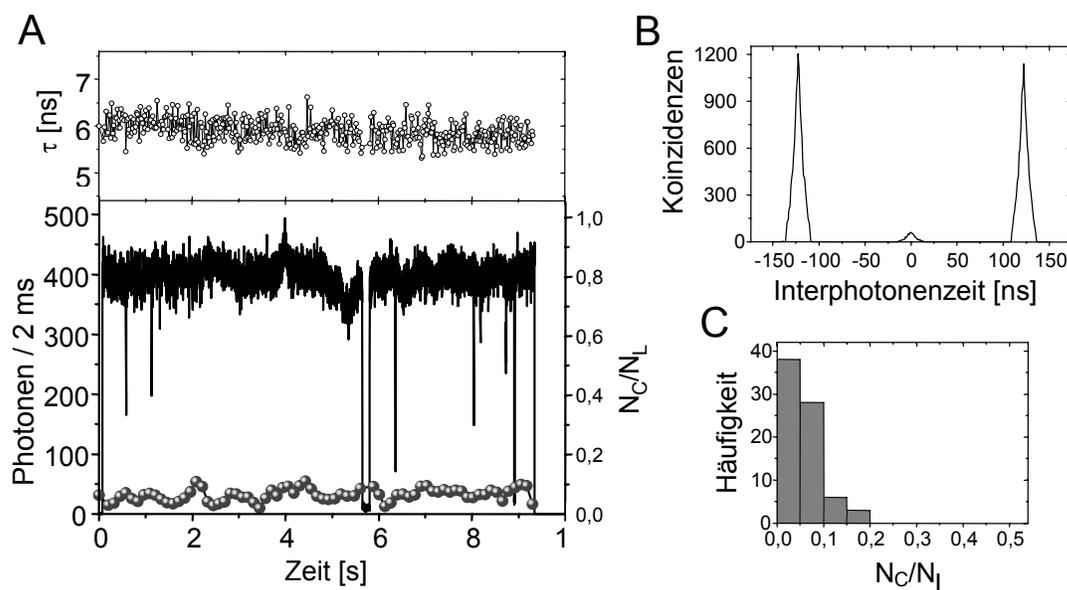


Abbildung 63: A) Fluoreszenzzeitspur von **88** in Zeonex unter Umgebungsbedingungen ($3 \mu\text{W}$, Anregung: 543 nm, 8.13 MHz) mit den entsprechenden zeitaufgelösten Fluoreszenzlebenszeiten (oben) und den N_C/N_L -Werten (gemessen alle 50000 Photonen) (unten); B) Interphotonenzeiten über die gesamte Zeitspur betrachtet; C) Histogramm der N_C/N_L -Werte von 75 Molekülen

Wie schon für **74** beschrieben, reduzieren Chromophore in Tripletzuständen die Effizienz der Einzelphotonenquellen. Zum einen löschen sie die Fluoreszenz direkt, zum anderen sorgen sie durch Singulett-Triplett-Auslöschung (Prozess 2, Abbildung 60) für eine länger anhaltende Fluoreszenzlöschung. Wie gezeigt, weist **88** keine starke Wechselwirkung auf. Im Gegensatz zu **74** kommt es somit zu keiner damit verbundenen Steigerung der Singulett-Triplett-Übergangsrate. Die Triplettlebenszeit und die Triplett-Quantenausbeute können anhand der Autokorrelationsspur zweiter Ordnung berechnet werden, die sich anhand der Fluoreszenzzeitspur ergibt. Die Triplettlebenszeit, wie sie sich aus dem in

Abbildung 64 dargestellten Graphen ermitteln lässt, beträgt $122 \mu\text{s}$, die Triplett-Quantenausbeute 1.2×10^{-4} . Die Messung erfolgte dabei in Zeonex unter Stickstoffatmosphäre. Wie schon für **74** dargelegt, lassen sich die Triplettzustände durch die Anwesenheit von Sauerstoff unterdrücken. Im Falle von **88** sind für Messungen in Zeonex unter Umgebungsbedingungen keine Triplettlebenszeiten sowie Triplett-Quantenausbeuten zu ermitteln, da durch das Löschen des Sauerstoffs die Triplettlebenszeit unter die Auflösung des Detektors sinkt. Unter Stickstoffatmosphäre zeigen 15 Moleküle Triplettlebenszeiten und Triplett-Quantenausbeute, die im Bereich von $100 \mu\text{s}$ bzw. 10^{-5} - 10^{-4} liegen. Die Untersuchung von 15 Molekülen reicht zwar noch nicht für eine verlässliche Statistik aus, sie zeigt aber dennoch, dass die Triplettlebenszeit von **88** ähnlich der eines einzelnen PDI-Chromophors¹⁴⁰ ist. Damit ist sie kürzer als die Triplettlebenszeit eines PMI-Chromophors. So zeigt z. B. das vierfach PMI-beladene Dendrimer **93** Triplettlebenszeiten in Zeonex unter Stickstoffatmosphäre von $400 \mu\text{s}$ und liegt damit deutlich über **88**. In Anbetracht dessen, dass die Triplett-Quantenausbeute für beide Arten der Dendrimere gleich bleibt, stellt PDI **90** in Bezug auf die Triplett-verursachten Aus-Zeiten den besseren Chromophor für Einzelphotonenquellen dar.

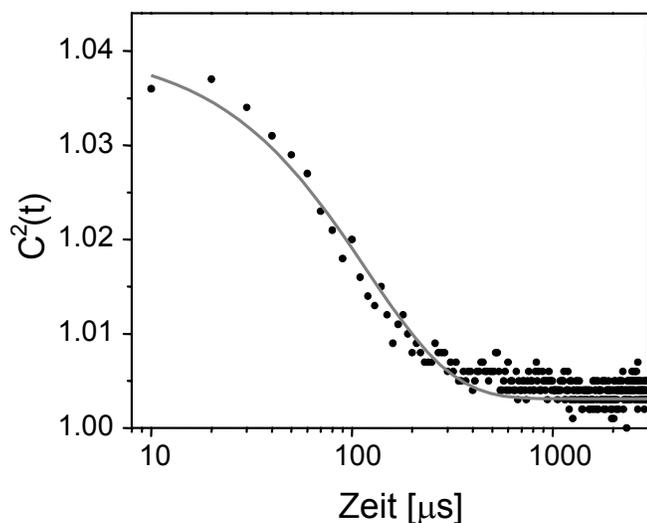


Abbildung 64: Diagramm der Autokorrelationsspur zweiter Ordnung (schwarze Punkte), erstellt anhand der Fluoreszenzzeitspur von **88** in Zeonex unter Stickstoffatmosphäre ($3 \mu\text{W}$, Anregung: 543 nm , 8.13 MHz). Die Korrelationsfunktion (durchgezogene Linie) entspricht einer monoexponentiellen Abklingfunktion

3.4.5 Zusammenfassung über das Verhalten von **74** und **88** als Einzelphotonenquellen

Sowohl **74** als auch **88** weisen sich in Photo-Antibunching-Messungen als Einzelphotonenquellen aus. Grund dafür ist eine effektive Singulett-Singulett-Auslöschung, die selbst bei Anregung mehrerer Chromophore im System letztendlich zu einer einzigen angeregten Spezies und deren Fluoreszenz führt. Die starken intramolekularen Wechselwirkungen, die für **74** anhand geometrieoptimierter Strukturberechnungen und der optischen Ergebnisse im Ensemble vermutet werden, können auf Einzelmolekül-Niveau nachgewiesen werden. So zeigt **74** zeitaufgelöste Fluoreszenzlebensdauern, die zwischen 4 und 14 ns schwanken. Die kurzen Lebenszeiten sind dabei der Fluoreszenz eines separierten Chromophors, die langen Lebenszeiten der Fluoreszenz einer Excimer-Spezies zuzuordnen. Diese starken Wechselwirkungen haben Einfluss auf das Verhalten von **74** als Einzelphotonenemitter. So ergeben sich für **74** im Vergleich zum vierfach PMI-beladenen Dendrimer **93** niedrigere Mandel-Parameter, die unter anderem auf die häufigeren und längeren Aus-Zeiten von **74** zurückzuführen sind. Neben der erhöhten Triplett-Quantenausbeute, die sich durch die stärkeren Wechselwirkungen ergibt, spielt die Anwesenheit von Sauerstoff eine entscheidende Rolle für die Anzahl und Länge der Aus-Zeiten. So lässt sich die Anzahl der Aus-Zeiten durch die Anwesenheit von Sauerstoff signifikant reduzieren. Dies gilt im Übrigen für alle untersuchten PMI-beladenen Polyphenylen-Dendrimere¹³⁰ und zeichnet damit eine Sauerstoffatmosphäre als ein Kriterium für die Verwendung von PMI-beladenen Dendrimern als effiziente Einzelphotonenquelle aus.

Das achtfach PDI-beladene Polyphenylen-Dendrimer **88** zeigt wie vermutet auch auf einzelmolekülspektroskopischer Basis keine starken Wechselwirkungen seiner Chromophore. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzlebenszeiten sind eng um 5.9 ns verteilt und sind damit vergleichbar mit den Fluoreszenzlebenszeiten, die sich für Ensemble-Messungen ermitteln lassen. Der große spektrale Überlapp zwischen der Absorption und der Emission des Dendrimers begünstigt ein intramolekulares Energie-Hopping zwischen den Chromophoren. Dies garantiert eine räumliche Annäherung zweier angeregter Zustände, was Voraussetzung für eine effiziente Singulett-Singulett-Auslöschung ist. Während unter Sauerstoffbedingungen die Triplettzustände effektiv gelöscht werden, zeigt **88** unter Stickstoffatmosphäre eine ähnliche Triplett-Quantenausbeute wie die PMI-beladenen

Dendrimere. Aufgrund ihrer geringeren Triplett-Lebenszeiten stellen schwach gekoppelte, PDI-beladene Polyphenylen-Dendrimere in Bezug auf die Triplett-verursachten Auszeiten die besseren Systeme für Einzelphotonenquellen dar.

Wie im Falle der PMI-beladenen Dendrimere gezeigt werden konnte, steigt die Güte der Einzelphotonenemitter mit der Anzahl an Chromophoren im Molekül, solange diese Chromophore nur schwachen Wechselwirkungen unterliegen. Vor diesem Hintergrund stellt das Dendrimer **90** mit seinen insgesamt 24 schwach in Wechselwirkung stehenden PDI-Chromophoren ein viel versprechendes System für eine Einzelphotonenquelle dar. Die Eigenschaft dieses Multichromophors als Einzelphotonenquelle zu dienen wird daher im Arbeitskreis von *J. Hofkens* an der Universität in Leuven in weiterführende Studien untersucht.

Die hier vorgestellten multichromophoren Dendrimere eignen sich durch ihre hohen Photostabilitäten in besonderer Weise für einzelemolekülspektroskopischen Untersuchungen, da sie lange Beobachtungszeiten garantieren. Nichtsdestotrotz können heutzutage Einzelphotonenquellen auf Basis organischer Farbstoffe aufgrund ihrer geringeren Lebensdauer noch nicht mit anorganischen Einzelphotonenquellen wie Quantendots oder Farbzentren in Diamanten konkurrieren. Die in diesem Kapitel untersuchten Systeme weisen aber einen guten Weg, um diesen Abstand zu minimieren.

4 Dendritische Multichromophorsysteme ohne Polyphenyleneinheiten

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, wie Perylen-Farbstoffe in das Gerüst formpersistenter Dendrimere eingebracht werden können. Als Gerüststruktur dienten dabei Polyphenylen-Dendrimere. Die Strukturtreue dieser multichromophoren Polyphenylen-Dendrimere, was sowohl die Anzahl der Farbstoffe innerhalb des Multichromophors als auch die räumliche Anordnung der Chromophore betrifft, haben sich bei der Untersuchung von Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen als hilfreich erwiesen. Aufgrund der Formpersistenz konnte die intramolekulare Aggregation der Farbstoffe unterdrückt werden, was sich in hohen Fluoreszenzquantenausbeuten der Multichromophore verdeutlicht. Für diese Vorteile, die sie den meisten anderen Dendrimern voraushaben, werden aber auch einige Nachteile in Kauf genommen. Das folgende Kapitel soll eine Möglichkeit aufzeigen, Perylenfarbstoffe in eine andere dendritische Struktur einzubauen, ohne die bewährten Eigenschaften der Polyphenylen-Dendrimere, wie Monodispersität, Formpersistenz und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten, einbüßen zu müssen. Eine entscheidende Rolle beim Aufbau dieser Dendrimere spielt dabei die Palladium-katalysierte Hagihara-Reaktion, deren Syntheseprinzip und Eigenschaften deshalb in Kapitel 9.1 genauer beschrieben werden.

4.1 Einleitung

4.1.1 Limitierende Faktoren Farbstoff-beladener Polyphenylen-Dendrimere

Die Darstellung multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere beruht auf einer komplexen Synthesestrategie. Sowohl die Synthese als auch die resultierenden Dendrimere beinhalten Faktoren, die den Einsatz solcher im Kapitel 3 dargestellten Nanostrukturen für geplante Anwendungen, wie die Einzelmolekülspektroskopie oder molekularer Antennen, limitieren. Diese Faktoren regen dazu an, in diesem Kapitel

Rylenchromophore in andere dendritische Strukturen zu bringen, um so die Vorteile formpersistenter Multichromophore zu nutzen, die Nachteile der Polyphenylen-Dendrimere aber zu umgehen. Im Folgenden werden einige dieser Punkte benannt:

- Der für den Aufbau multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere entscheidende Schritt ist die Synthese eines Farbstoff-beladenen Cyclopentadienon-Bausteins. Wie für **66** und **87** gezeigt, beinhaltet dies eine mehrstufige Synthesesequenz, wodurch die Zugänglichkeit der Verzweigungsbausteine und damit der resultierenden Dendrimere begrenzt ist.
- Für die Diels-Alder-Cycloaddition wird der Verzweigungsbaustein im Überschuss eingesetzt. Nach der erfolgreichen Umsetzung zum Dendrimer lässt sich der Verzweigungsbaustein aber aufgrund der beschriebenen Instabilität dieser Cyclopentadienon-Derivate nicht mehr zurückgewinnen. So steigt die für die Synthese der Dendrimere benötigte Menge an dem ohnehin schwer zugänglichen Verzweigungsbaustein.
- Die massenspektroskopische Charakterisierung der Dendrimere mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektroskopie gerät mit zunehmender Dendrimergeneration an ihre Grenzen. Aufgrund der hohen Molekularmassen kann eine Detektion nur noch im linearen Modus erfolgen. Durch die daraus resultierenden breiten Signale können niedermolekulare Fehlstellen der molekularen Struktur nicht mehr eindeutig zugeordnet oder erkannt werden.
- Für die Eigenschaft als Multichromophor ist die hohe Anzahl an Phenylringen, die das Grundgerüst der Polyphenylen-Dendrimere bilden, nicht dringend erforderlich. Sie reduzieren sogar den Absorptionsquerschnitt des Dendrimers, da sie zum Volumen und zur Masse des Dendrimers beitragen, im sichtbaren Bereich des Lichtes aber nicht absorbieren. Pro Volumen reduziert sich also die Wahrscheinlichkeit, Licht des sichtbaren Bereiches zu absorbieren.
- In Kapitel 3 kamen nur Cyclopentadienon-Bausteine mit einer C_2 -Symmetrie zum Einsatz. Werden zum Aufbau der Polyphenylen-Dendrimere wie in früheren Arbeiten aber Cyclopentadienon-Bausteine ohne C_2 -Symmetrie verwendet, so kommt es zu einem weiteren Nachteil. Da während der Diels-Alder-Cycloaddition ein solches Cyclopentadienon-Derivat prinzipiell zwei Möglichkeiten hat, an die terminale Ethin-Gruppe anzugreifen, liegt das Produkt immer als ein Gemisch aus mehreren Konstitutionsisomeren vor (Abbildung 65).^{91,141,142}

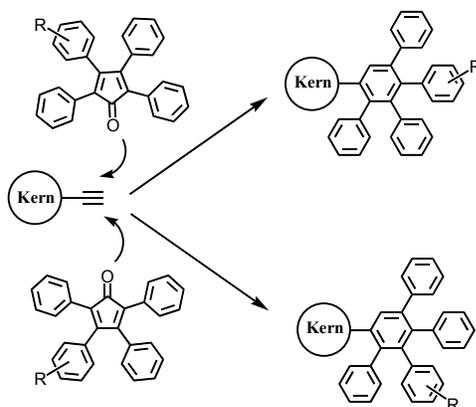


Abbildung 65: Bildung von Isomeren während der Diels-Alder-Cycloaddition monofunktionalisierter Tetraphenylcyclopentadienone

Der Aufbau eines Polyphenylen-Dendrimers mit einem einfach PMI-funktionalisiertem Cyclopentadienon-Baustein, wie er in Abbildung 66 angedeutet ist, resultiert in fünf verschiedenen Konstitutionsisomeren.⁶⁰ Zwei davon sind in Abbildung 66 dargestellt. Der Unterschied der Isomere macht deutlich, dass sich dadurch auch die Abstände zwischen den einzelnen Chromophoren unterscheiden. Da diese Isomeren auf präparativem Weg nicht voneinander zu trennen sind, müssen solche Abstandsunterschiede gerade bei einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen beachtet werden.^{125,130}

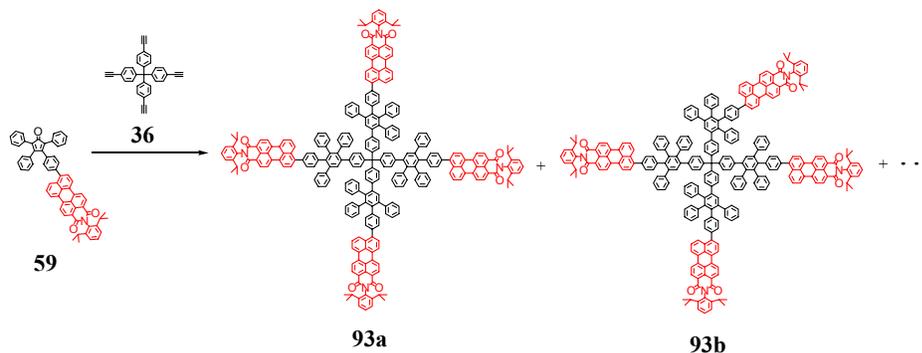


Abbildung 66: Zwei von fünf möglichen Konstitutionsisomeren

- Wenn der Farbstoff nicht, wie in Abbildung 66, in der *para*-Position des Cyclopentadienon-Phenylringes, sondern in der *meta*-Position verknüpft ist (vergleiche Abbildung 18), kommen zusätzlich zu den Konstitutionsisomeren noch Rotationsisomere hinzu.⁹⁰

Durch diese Isomere, die durch die Rotation der Phenylringe entstehen, kommt es zu weiteren Unterschieden in den Abständen zwischen den Chromophoren.

4.1.2 Motivation und Zielsetzung

Wie schon in der Einleitung dargelegt, sind Polyphenylen-Dendrimere nicht die einzige formpersistente Dendrimerart. Auch die von *J. S. Moore* eingeführten Ethinyl-verbrückten Dendrimere (vergleiche Abbildung 9) konnten zum Aufbau höherer, formpersistenter Dendrimergenerationen eingesetzt werden.^{143,144} Sie bieten also genau wie die Polyphenylen-Dendrimere eine Möglichkeit, Funktionen in eine Nanoteilchen ortsdefiniert einzubauen. Der wachstumsbestimmende Schritt ist eine Palladium-katalysierte Hagihara-Kupplung eines Arylhalogens mit einem terminalen Acetylen-Derivat. Ähnlich der Diels-Alder-Reaktion verläuft dieser Reaktionstyp mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für den monodispersen Aufbau der Dendrimer. Die Wiederholungseinheit besteht aus Phenylacetylen, das in den Positionen 3 und 5 substituiert ist und ist damit erheblich kleiner als die der Polyphenylen-Dendrimere. Dies macht Ethinyl-verbrückten Dendrimere zu sehr kompakten Nanoteilchen. Der Aufbau der Ethinyl-verbrückten Dendrimere führt zudem zu keinerlei Konstitutions- und/oder Rotationsisomeren. In der Literatur sind zwei Syntheserouten beschrieben, die beide der konvergenten Methode folgen (Abbildung 67). Die zuerst entwickelte Route sieht eine Maskierung der Ethin-Funktion durch eine Trimethylsilyl-Schutzgruppe vor.¹⁴⁵ Nach der Entschützung mittels einer Base lässt sich das Ethin-funktionalisierte Dendron **97** an einen Halogen-funktionalisierten Kernbaustein knüpfen. Als Nebenprodukt fällt dabei eine relativ große Menge des oxidative gekuppelten Dimers von **97** an (vergleiche Kapitel 9.1.2), wodurch die Ausbeute, gerade bei höheren Generation, erheblich sinkt.¹⁴³ Verbesserte Ausbeuten werden durch eine Maskierung der Halogen-Funktion erhalten.^{146,147} Dabei macht man sich zu Nutze, dass die Triazen-Gruppen mit Methylidid bei hohen Temperaturen und unter Druck in die entsprechende Iod-Funktion überführt werden kann.¹⁴⁸ So kann aus dem Triazen-funktionalisierten Dendron **100** das Iod-funktionalisierte Dendron **101** gebildet werden, welches sich in einer abschließenden Hagihara-Reaktion an einen Ethin-funktionalisierten Kernbaustein knüpfen lässt. Aufgrund der erhöhten Reaktivität der Iod-Funktion können wesentlich geringere Reaktionstemperaturen gewählt werden, wodurch die oxidative Dimerisierung unterdrückt

wird und die Ausbeuten steigen. Zudem wird nun nicht mehr die Ethin-Komponente im Überschuss eingesetzt, sondern die Halogen-Funktion, was als weiterer Grund für die Unterdrückung der Dimerisierung gelten kann.

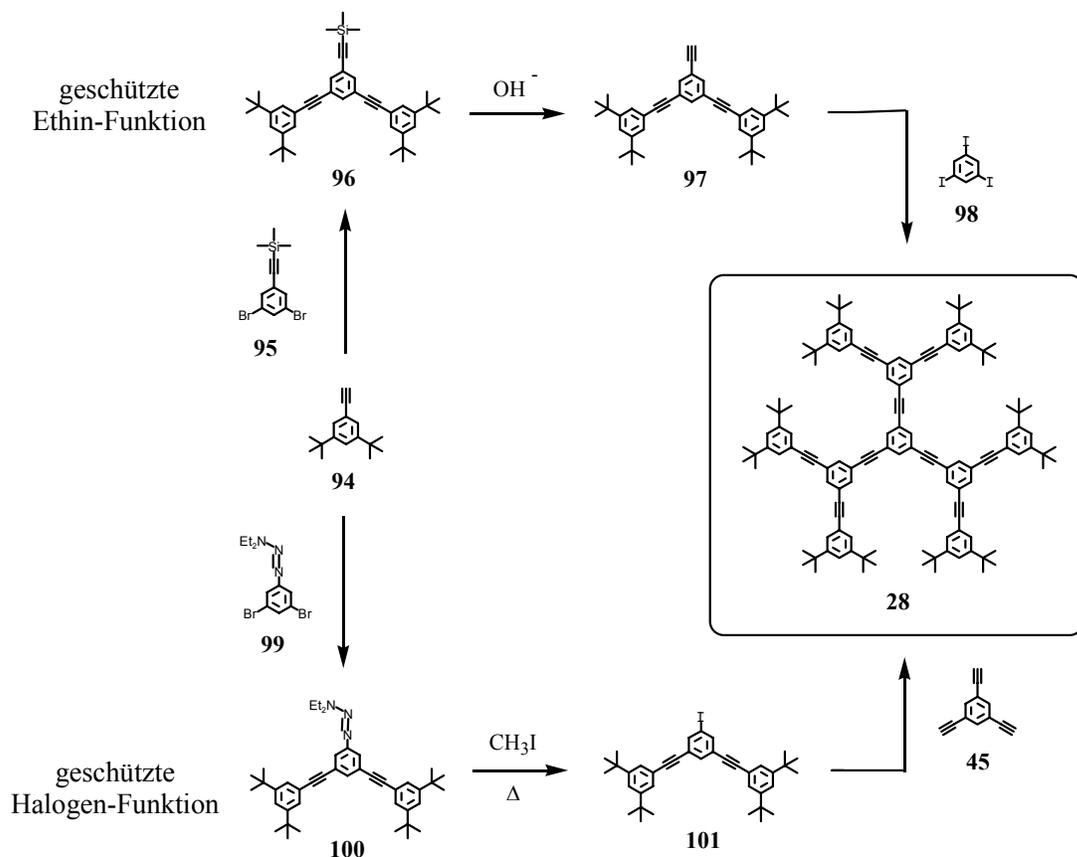


Abbildung 67: Divergente und konvergente Syntheseroute zum Ethinyl-verbrückten Dendrimer 28

Ziel dieses Kapitels ist es, Perylen-Farbstoffe für den Aufbau Ethinyl-verbrückter Dendrimere zugänglich zu machen. Auf diese Weise könnte der ortsdefinierte Einbau von Perylen-Chromophoren in ein multichromophores System gelingen, bei gleichzeitiger Umgehung einiger der in der Einleitung zu diesem Kapitel beschriebenen Nachteile der Polyphenylen-Dendrimere. Um einen möglichst hohen Farbstoffgehalt im Dendrimer zu gewährleisten, soll der Einbau der Farbstoffe dabei analog der in Kapitel 3 vorgestellten Polyphenylen-Dendrimere mit jedem Wachstumsschritt erfolgen. Die Molekülarchitektur soll dabei so gestaltet werden, dass es weder zu Konstitutions- noch Rotationsisomeren

kommt. Um eine möglichst hohe Farbstoffdichte in dem späteren Dendrimer zu erreichen, soll der Farbstoff selber als Verzweigungsbaustein dienen. Dies hat weiterhin den Vorteil, dass auf eine aufwendige Synthese eines „Trägermaterials“ für den Farbstoff (wie sie das Tetraphenylcyclopentadienon im vorangegangenen Kapitel darstellt) verzichtet werden kann. Neben dem erhöhten Absorptionsquerschnitt können so auch geringere Molekularmassen erzielt werden, was z. B. die massenspektroskopische Analyse vereinfachen sollte. Im Anschluss an die Synthese der Multichromophore soll untersucht werden, in wie weit die Farbstoffe in dem kompakteren Dendrimer voneinander separiert vorliegen und ob die neuartige Verknüpfungsart der Ethinyl-Brücke Einfluss auf die optischen oder elektronischen Eigenschaften der Dendrimere hat.

4.1.3 Synthesestrategie

Der Aufbau der Ethinyl-verbrückten Dendrimere gelingt durch eine Hagihara-Reaktion eines Arylhalogens mit einem endständigen Acetylen-Derivat. Der Verzweigungsbaustein muss also über diese beiden Funktionen verfügen. Zur Einführung dieser Funktionen in einen Perylen-Farbstoff bieten sich die Imidstrukturen eines PDI-Chromophors an. Wie für **81** in Abbildung 39 (Synthesevariante B) gezeigt, lässt sich durch die Verwendung zweier Anilin-Derivate in einer statistischen Imidisierung auf einfache Weise eine Desymmetrisierung der PDI-Farbstoffe erreichen. Mit der Funktionalisierung in der Imidstruktur wird zugleich die Steifheit des Chromophors auf den Verzweigungsbaustein übertragen. Auch das resultierende Dendrimer sollte daher Formpersistenz zeigen. Die *bay*-Region des Farbstoffes kann dann zur Löslichkeitssteigerung noch entsprechende Phenoxygruppen tragen. *J. S. Moore et al.* wählte für ihre Dendrimer eine konvergente Syntheseroute, da erst die Oberflächenfunktionalisierung (z. B. mit *tert.*-Butyl-Gruppen wie in Abbildung 67) zu einer Löslichkeit der Dendrimere führt. Durch die Einführung der Phenoxygruppen in den PDI-Verzweigungsbaustein sollte die Löslichkeit der einzelnen Generationen nicht von der Oberflächenfunktionalisierung abhängig sein, sodass sich die Dendrimere auch divergent aufbauen lassen sollten. Aufbauend auf der Erkenntnis, dass eine Reaktion mit einem Überschuss an Iod-Komponente zu einer besseren Ausbeute führt, soll der Verzweigungsbaustein über eine Iod-Funktion und zwei geschützten Ethin-Funktionen verfügen. Da eine divergente Syntheseroute angestrebt wird, ist eine Maskierung der Iod-Funktion nicht erforderlich. Das Substitutionsmuster der

Phenylacetylen-Dendrimere mit ihren *meta*-verknüpften Dendrimerarmen soll auch im Farbstoff-beladenen Dendrimer beibehalten werden. Abbildung 68 zeigt den angestrebten Syntheseweg zum Verzweigungsbaustein **104**.

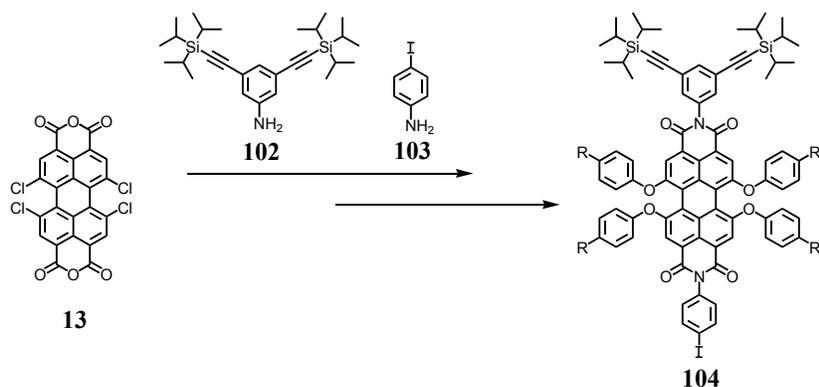


Abbildung 68: Angestrebter Syntheseweg zum Verzweigungsbaustein **104**

4.2 Synthese

4.2.1 Synthese und Charakterisierung des Verzweigungsbausteins

Die Einführung von Ethin-Funktionen in die *meta*-Positionen eines Imid-Phenylringes wurde bereits in frühen Arbeiten von *A. Herrmann* realisiert.⁵⁸ In der von ihm verwendeten Synthesesequenz wird zuerst eine Imidisierung mit dem kommerziell erhältlichen 3,5-Dibrom-4-methylanilin (**105**) durchgeführt. Die Einführung der Ethin-Funktionen erfolgt dann auf der Stufe des PDI's durch eine Palladium-katalysierte Substitution der Brom-Atome durch das TiPS-geschützte Acetylen **70**.

Im Falle des gewünschten Verzweigungsbausteins **104** kann diese Substitution nicht nach der statistischen Imidisierung erfolgen, da ansonsten die Iod-Funktion der anderen Imidstruktur ebenfalls zur geschützten Ethin-Funktion umgesetzt werden würde. Die Einführung der Dreifachbindung muss also auf der Stufe des Anilins erfolgen. Dazu wird **105** bei 80 °C mit einem Überschuss an TiPS-acetylen (**70**) unter den schon für **82** vorgestellten Bedingungen umgesetzt (Abbildung 69). Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit CH₂Cl₂ als Eluent.

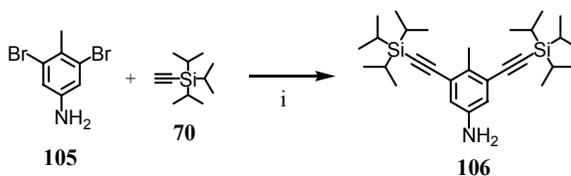


Abbildung 69: Synthese von 3,5-Bis(triisopropylsilylethynyl)-4-methylanilin (**106**)
i) CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)Cl₂, THF/TEA, 80 °C, 16 h

Die Umsetzung zu **107** in einer statistischen Imidisierung von **13**, 3 Äquivalenten **106** und 1.5 Äquivalenten **103** bei 150 °C in Propionsäure (Abbildung 70) führt aber nicht alleine zu einem Produktgemisch der drei zu erwartenden Reaktionsprodukte. Mittels FD-Massenspektrometrie lassen sich auch Produkte identifizieren, in denen eine TiPS-geschützte Ethin-Gruppe durch eine Brom-Funktion ersetzt ist. Dies deutet auf eine unvollständige Substitution des Eduktes **106** hin. Diese unvollständige Umsetzung lässt sich aber weder durch die FD-Massenspektroskopie noch durch ¹H-NMR- und/oder ¹³C-NMR-Spektroskopie nachweisen. Erneute Versuche, **106** vollständig zu substituieren, indem eine erhöhte Reaktionstemperatur, ein erhöhter Überschuss an **70** oder eine längere Reaktionszeit gewählt wurden, führten nicht zum Erfolg. Die abschließende Imidisierung wies immer auch die Anwesenheit von Brom-Funktionen in der Imidstruktur auf.

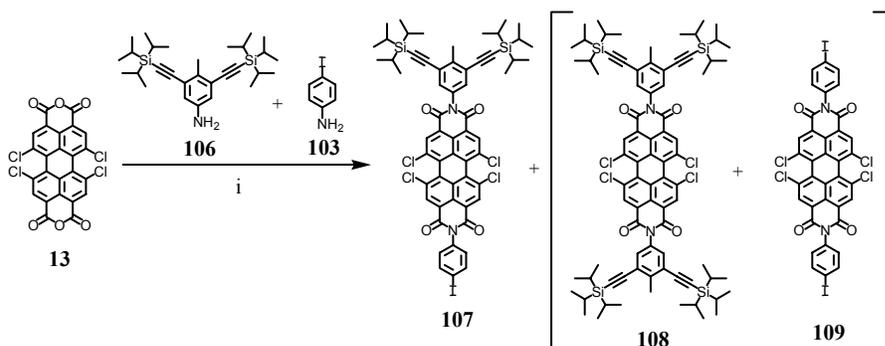


Abbildung 70: Synthese des desymmetrisierten PDI-Chromophors **107** i) **106**, 4-Iodanilin (**103**), Propionsäure, 150 °C, 16 h

4.2.1.1 Synthese und Charakterisierung eines alternativen Ethin-funktionalisierten Anilin-Derivats

Eine alternative Route zur Darstellung eines desymmetrisierten PDIs, das sich zum Aufbau Ethinyl-verbrückter PDI-Dendrimere eignen kann, ist in Abbildung 71 dargestellt.

Ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol (**110**) erfolgt ein Austausch zweier Brom-Atome durch zwei Iod-Atome. Dies geschieht, indem **110** zuerst in Diethylether bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *tert.*-Butyllithium lithiiert und anschließend bei gleicher Temperatur 1,2-Diodethan zugetropft wird. Die Reaktion wird durch Zugabe von Methanol abgebrochen und das Reaktionsgemisch mit H_2O ausgeschüttelt. Nicht umgesetztes 1,2-Diodethan kann nach dem Trocknen und Einengen des Lösemittels durch Sublimation bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt werden. Dabei ist zu beachten, dass keine zu hohe Temperatur verwendet wird, da ansonsten eine Zersetzung des 1,2-Diodethan eintritt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Heptan ergibt **111** als farblose Nadeln in 47%iger Ausbeute. Die anschließende Substitution mit TiPS-acetylen (**70**) in einer Hagihara-Reaktion erfolgt aufgrund der erhöhten Reaktivität bei Raumtemperatur selektiv an den Iod-Atomen. Die chromatographische Reinigung mit Hexan als Lösemittel ergibt **112** in sehr guten Ausbeuten. In einer Palladium-katalysierten Buchwald-Reaktion¹⁴⁹⁻¹⁵¹ wird **112** mit einem Überschuss an Benzophenonimin (**113**) in Toluol zur Reaktion gebracht. Dabei dienen Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) und *rac*-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP) als Katalysator/Ligand-System und Cäsiumcarbonat als Base. Nach 5 Tagen Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch mit H_2O und CH_2Cl_2 ausgeschüttelt und die organische Phase nach dem Trocknen über MgSO_4 im Vakuum eingeengt. Eine chromatographische Reinigung schließt sich nicht an, da das Ketimin **114** unter den sauren Bedingungen der Kieselgelsäule teilweise hydrolysiert und sich dadurch keine effektive Trennung erreichen lässt. Das Hydrolysieren zum Amin erfolgt im nächsten Schritt. Dazu wird **114** unter Argonatmosphäre in THF gelöst und unter Rühren eine 2N wässrige HCl-Lösung zugespritzt. Nach 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit CH_2Cl_2 versetzt und die organische Phase bis zur Neutralität mit H_2O gewaschen. Eine säulenchromatographische Reinigung mit CH_2Cl_2 als Eluent ergibt **102** in 92%iger Ausbeute. Im Gegensatz zu dem zuerst verwendeten 3,5-Dibrom-4-methylanilin (**105**) ist 1,3,5-Tribrombenzol (**110**) kostengünstig in großen Mengen kommerziell erhältlich. Die einfachen Reaktionsführungen und die guten bis sehr guten Ausbeuten der Hagihara-Reaktion, der Buchwald-Reaktion und der Hydrolysierung lassen die Darstellung von **102** in großen Mengen zu.

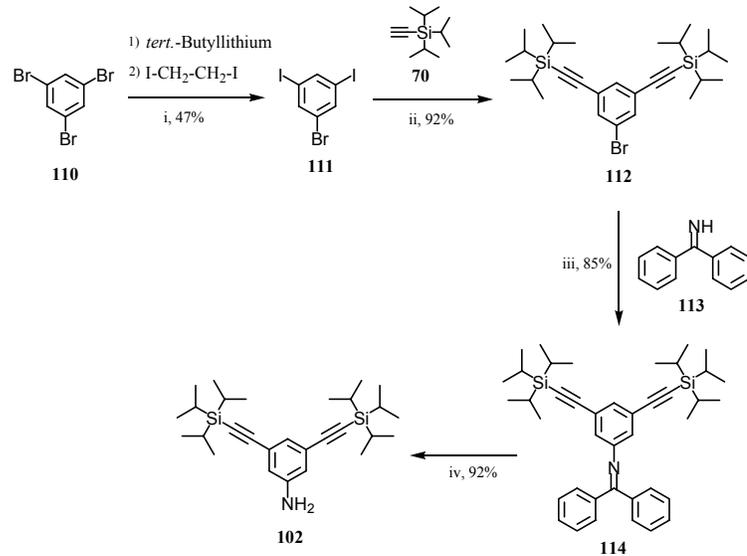


Abbildung 71: Alternativer Syntheseweg zu einem Ethinyl-funktionalisiertem Anilin
 i) 1) *tert.*-Butyllithium, Diethylether, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 90 min; 2) 1,2-Diodethan, Diethylether, $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,5 h, 47%; ii) **70**, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)Cl₂, THF/TEA, RT, 16 h, 92%; iii) **113**, Cs₂CO₃, BINAP, Pd₂(dba)₃, Toluol, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 d, 85%; iv) THF, H₂O, HCl, RT, 2 h, 92%

Charakterisierung

Die Struktur von **102** lässt sich außer durch die FD-Massenspektrometrie mittels der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigen. Das ¹H-NMR-Spektrum und die Zuordnung der Signale sind in Abbildung 72 wiedergegeben und belegen die Strukturtreue.

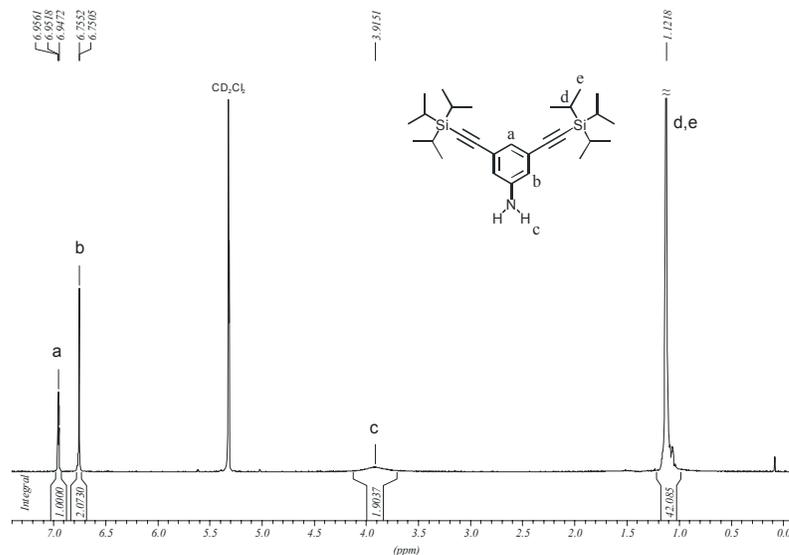


Abbildung 72: 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **102 (CD₂Cl₂, 298 K)**

Die abschließende statistische Imidisierung erfolgt mit dem in Gramm-Mengen zugänglichen tetraphenoxylierten PDI-Dianhydrid **115**²⁴ in Toluol bei 120 °C (Abbildung 73). Die Verlagerung der Imidisierung auf die Stufe des phenoxylierten Dianhydrids **115** bringt zwei Vorteile mit sich. Da das Anilin-Derivat **102** nach der Reaktion nicht wieder zurückgewonnen werden kann, wird auf diese Weise eine Reaktionsstufe eingespart und somit die Ausbeute, berechnet auf **102**, erhöht. Zum anderen würden sich die drei statistisch entstehenden Produkte einer Imidisierung auf der Stufe des Anhydrids **13** stark in ihrer Löslichkeit unterscheiden. Die Ausbeuten würden sich wahrscheinlich zu Gunsten des am besten löslichen Produktes verschieben, was in diesem Fall wohl der Farbstoff wäre, der in beiden Imidstrukturen TiPS-geschützte Ethin-Funktionen trägt. Für die Reaktion wird analog der bisher gezeigten Beispiele statistischer Imidisierungen ein größerer Überschuss an der sterisch anspruchsvolleren und damit „langsameren“ Amin-Komponente verwendet. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent. Die zweite Fraktion enthält das gewünschte Produkt **116**. Die beiden anderen statistischen Produkte finden sich in der ersten (**117**) und in der dritten Fraktion (**118**).

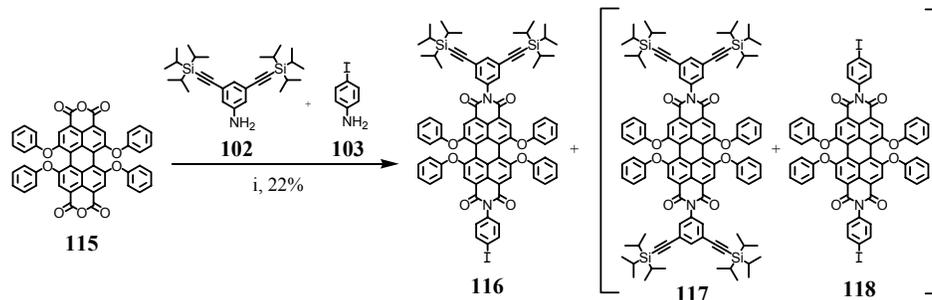


Abbildung 73: Synthese des Verzweigungsbausteins **116** i) **102**, 4-Iodanilin (**103**), Toluol, 120 °C, 20 h, 22%

Charakterisierung des Verzweigungsbausteins

Der Strukturbeweis für den Verzweigungsbaustein **116** lässt sich sowohl mit Hilfe der FD-Massenspektroskopie und der Elementaranalyse als auch mit der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie führen. So erkennt man im ¹H-NMR-Spektrum von **116** (Abbildung 74) für nahezu alle Protonengruppen gut separierte Signalgruppen. Den asymmetrischen Charakter des Chromophors erkennt man anhand der beiden Singulets bei 8.18 bzw.

8.17 ppm, die sich für die Protonen des Chromophorgrundgerüsts (H_a und H_b) ergeben. Das benachbarte Dublett mit der Kopplungskonstante von 8.4 Hz ist auf die Iod-nahen Protonen der Imidstruktur (H_c) zurückzuführen, dessen Kopplungspartner (H_h) als Dublett bei 7.03 ppm zu finden ist. Das aromatische Proton, das zwischen den beiden geschützten Ethin-Gruppen liegt (H_d), erscheint bei 7.63 ppm aufgrund einer *meta*-Kopplung mit den restlichen aromatischen Protonen dieses Phenylrings als Triplet mit einer Kopplungskonstante von 1.5 Hz. Das Signal der entsprechenden Kopplungspartner überlappt mit dem Signal der *meta*-substituierten Protonen der Phenoxy-Substituenten (H_f und $H_{f'}$) zu einer Signalgruppe zwischen 7.33 – 7.27 ppm. Die restlichen Protonen der Phenoxy-Substituenten absorbieren als Triplet bei 7.13 ppm (H_g und $H_{g'}$) und Dublett bei 6.98 ppm (H_i und $H_{i'}$). Im aliphatischen Bereich ist nur ein Singulett für die Protonen der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (H_k und H_l) zu erkennen.

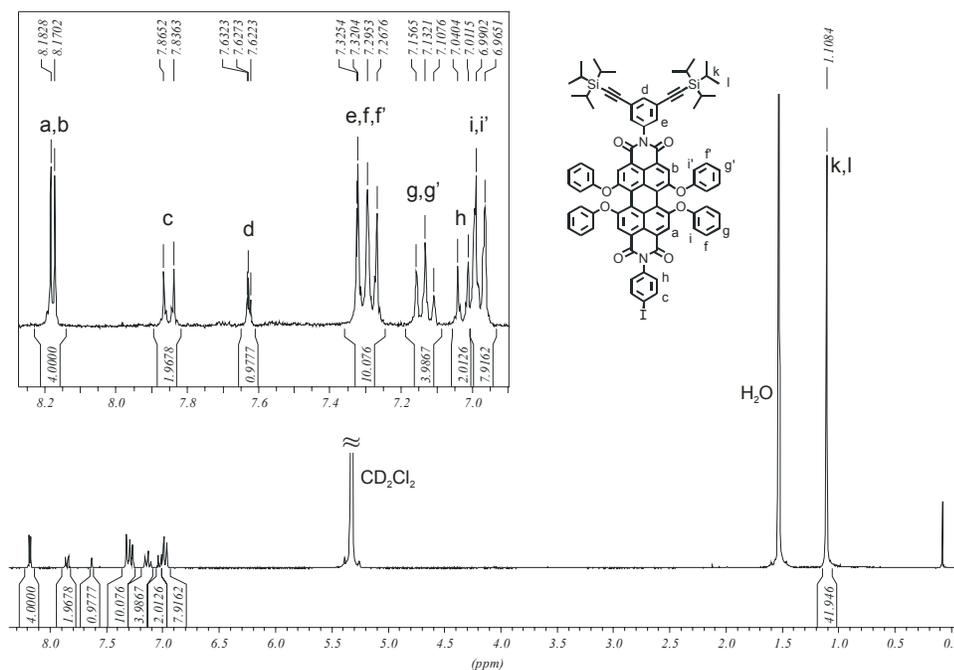


Abbildung 74: 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **116** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Optische Charakterisierung

Die Strukturen des Absorptions- und Emissionsspektrums von **116** in Chloroform (Abbildung 75) weichen nicht von der für tetraphenoxylierte Perylendiimide erwarteten Struktur ab. Im sichtbaren Bereich lassen sich drei Maxima erkennen. Die Maxima bei 580

und 543 nm sind dem $S_0 - S_1$ Übergang zuzuordnen. Das Maximum bei 450 nm rührt von der für phenoxylierte PDI-Chromophore in diesem Bereich typischen $S_0 - S_2$ Übergang her. Im Vergleich zu dem in Kapitel 3 vorgestellten PDI **81**, das Phenoxy-Substituenten mit *tert.*-Octylketten trägt, fällt eine hypsochrome Verschiebung sowohl des Absorptions- als auch des Fluoreszenzspektrums auf. So ist das Absorptionsmaximum um 11 nm und das Emissionsspektrum um 10 nm blauverschoben. Diese hypsochrome Verschiebung entspricht den Spektren literaturbekannter PDI-Chromophore, die ebenfalls unsubstituierte Phenoxygruppen tragen.^{152,153} Die Fluoreszenzquantenausbeute von **116** beträgt 0.94 und ist damit ebenfalls in dem für PDI-Farbstoffe üblichen quantitativen Bereich.

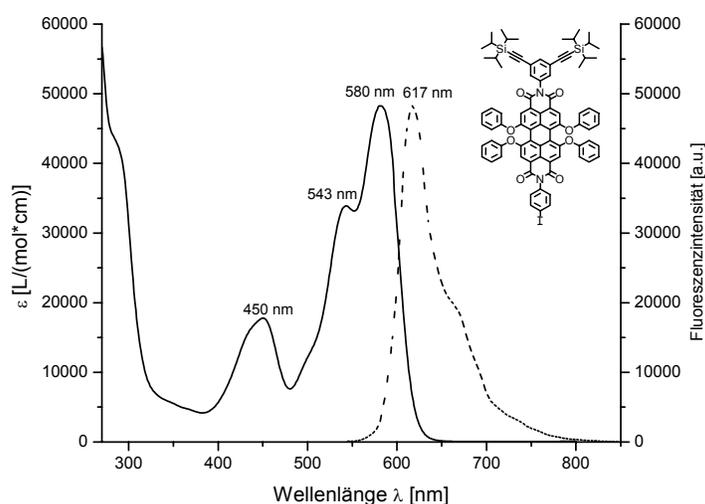


Abbildung 75: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) des Verzweigungsbausteins **116 in CHCl_3**

Mit **116** ist es gelungen, einen PDI-Chromophor in geeigneter Weise zu funktionalisieren, damit er als Verzweigungsbaustein für den Aufbau multichromophorer, Ethinyl-verbrückter Dendrimere geeignet ist. Die optischen Eigenschaften des Verzweigungsbausteins entsprechen erwartungsgemäß denen literaturbekannter vierfach phenoxylierter PDI-Chromophore. Im Rahmen dieser Arbeit wurde **116** noch nicht zur Darstellung Ethinyl-verbrückter Dendrimere verwendet. Der Aufbau höherer Generationen dieser Multichromophore unter Einsatz dieses Verzweigungsbausteins ist Gegenstand einer weiterführenden Dissertation im Arbeitskreis Müllen.¹⁵⁴ Zum Beweis der Realisierbarkeit des Synthesprinzips soll im Folgenden eine erste Generation eines solchen neuartigen Multichromophors dargestellt werden.

4.2.2 Synthese und Charakterisierung einer ersten Generation Ethinyl-verbrückter, multichromophorer Dendrimere

Für die Darstellung einer ersten Generation eines Imid-verknüpften Multichromophors wird auf die Einführung der beiden Ethin-Gruppen in der Imidstruktur des PDI-Chromophors verzichtet. So kann die Imidisierung mit den kommerziell erhältlichen aromatischen Aminen 4-Iodanilin (**103**) Anilin und (**119**) durchgeführt werden. Dies hat den Vorteil, dass wesentlich größere Mengen zu Verfügung stehen und die Imidisierung vor der Phenoxylierung erfolgen kann. Die Imidisierung von **13** erfolgt auf statistische Weise mit den beiden Anilinen **103** und **109** in Propionsäure bei 150 °C (Abbildung 76). In dieser Reaktion entstehen drei Produkte: der zweifach Iod-funktionalisierte PDI-Farbstoff **121**, das gewünschte desymmetrisierte Produkt **120** und der PDI-Farbstoff **122**, der keine Iod-Funktion enthält. Eine Abtrennung dieser drei Komponenten voneinander in einer Säulenchromatographie (z. B. mit CH₂Cl₂ als Eluent) ist aufgrund der geringen Löslichkeit aller drei Substanzen erstens sehr aufwendig und führt zweitens zu einem hohen Produktverlust. Daher wird analog zu **78** (siehe Kapitel 3.3.2.1) der nach dem Ausfällen mit Wasser anfallende orangefarbene Feststoff im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung zur nächsten Reaktion eingesetzt. Nach dem Austausch der vier Chloratome mit *tert.*-Octylphenol (**79**) können die drei unterschiedlich funktionalisierten Produkte **123**, **124** und **125** säulenchromatographisch getrennt werden. Die als erstes eluierende Fraktion enthält dabei das zweifach Iod-funktionalisierte PDI **124**, die zweite Fraktion enthält das gewünschte Produkt **123**, während der PDI-Farbstoff **125** ohne Iod-Funktion als dritte Fraktion eluiert. Durch die chromatographische Trennung erhält man **123**, berechnet auf die Einsatzmenge des Dianhydrids **13**, in 25%iger Ausbeute.

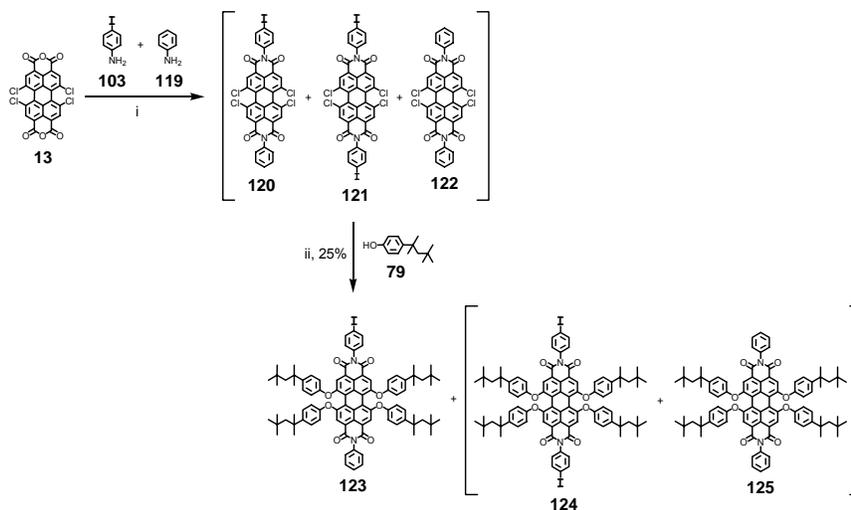


Abbildung 76: Synthese des desymmetrisierten PDI-Chromophors **13 i) 4-Iodanilin (**103**), Anilin (**119**), Propionsäure, 150 °C, 16 h; ii) **79**, NMP, K₂CO₃, 64 h, 90 °C, 25%**

Charakterisierung

Die Struktur von **123** lässt sich neben der FD-Massenspektrometrie auch mittels der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **123** und die Zuordnung der Signale sind in Abbildung 77 wiedergegeben. Es fällt auf, dass im Gegensatz zu den bis jetzt beschriebenen desymmetrisierten PDI-Farbstoffen weder die Absorption der Perimeterprotonen (H_a und H_b) noch die der Protonen der Phenoxy-Substituenten (H_{f/f'}, H_{i/i'}, H_{k/k'}, H_{l/l'} und H_{m/m'}) zu unterschiedlichen Signalen führen.

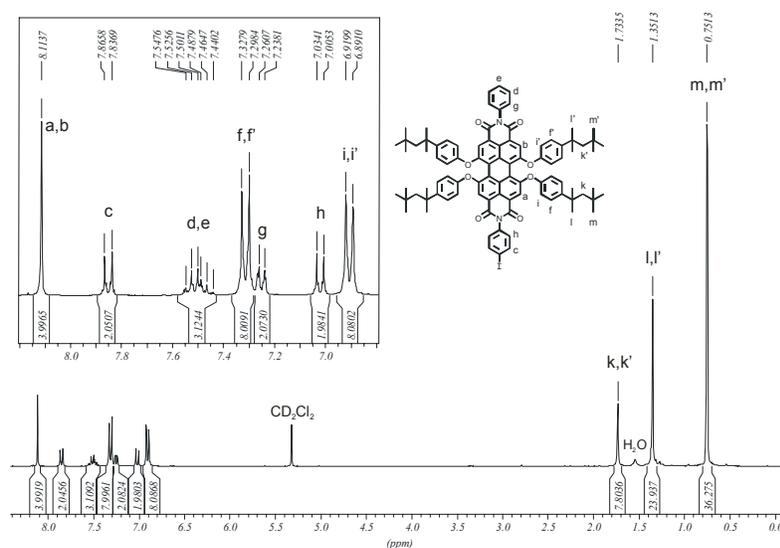


Abbildung 77: 300 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **123 (CD₂Cl₂, 298 K)**

Optische Charakterisierung

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **123** in Chloroform ist in Abbildung 78 dargestellt. Ihre Form und ihre Bandenmaxima mit dem Absorptionsmaximum bei 591 nm und dem Fluoreszenzmaximum bei 625 nm sind praktisch identisch mit denen der bereits beschriebenen PDI-Chromophore mit vier *tert.*-Octyl-substituierten Phenoxy-Substituenten **80** und **81**. Der Extinktionskoeffizient von $50400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ entspricht ebenso den Erwartungen für einen tetraphenoxylierten PDI-Chromophor.

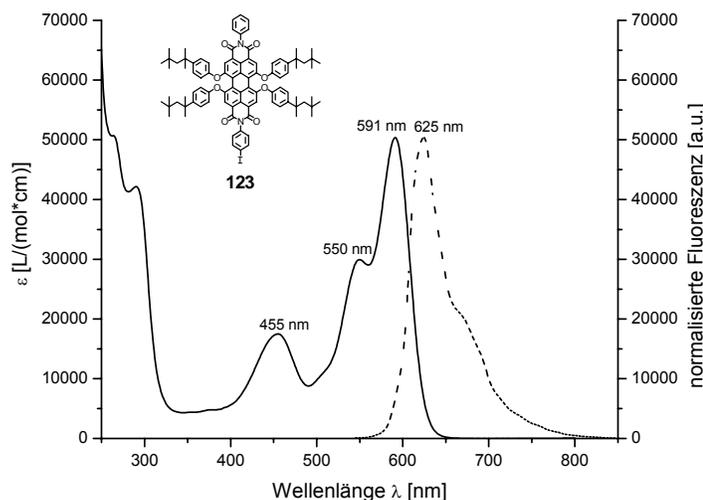


Abbildung 78: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von 123 in CHCl_3

Dieser Iod-funktionalisierte PDI-Chromophor **123** kann nun zum Aufbau einer ersten Generation eines Ethinyl-verbrückten Multichromophors eingesetzt werden. Um einen Vergleich zu den Multichromophoren aus Kapitel 3 zu ziehen, wurde dafür der gleiche tetraedische Kernbaustein **36** verwendet. Bei Raumtemperatur, die in Hagihara-Reaktionen bei der Verwendung von Iod-Aromaten als Reaktionstemperatur üblich ist, findet allerdings keinerlei Umsatz statt. Erst nach einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ kann die Reaktion erfolgreich zum vierfach PDI-beladenen Multichromophor **126** geführt werden (Abbildung 79). Die reduzierte Reaktivität der Iod-Funktion kann auf die elektronenziehende Wirkung der Imidstruktur zurückgeführt werden. Für die Einführung des Palladiums zwischen Halogen und Aromat sind elektronenreiche Bindungen von Vorteil. Die elektronenziehende Wirkung der Imidstruktur wirkt dieser Einführung

entgegen. Daher ist eine höhere Reaktionstemperatur notwendig. Noch deutlicher wird dieser Effekt, wenn in der Imidstruktur anstatt der Iod- eine Brom-Funktion eingeführt wird. Im Falle des Brom-funktionalisierten PDI-Chromophors findet auch bei 90 °C selbst nach mehreren Tagen keinerlei Umsatz mit dem Kernbaustein **36** statt. Auch eine Erhöhung des Überschusses an Brom-funktionalisiertem Farbstoff führt nicht zur Reaktion. Eine Umsetzung der Brom-Funktion mit TiPS-acetylen (**70**), wie sie zur Darstellung von **81** in Kapitel 3.3.2.1 erfolgt, gelingt wahrscheinlich aufgrund der relativ kleinen Acetylenverbindung. Durch die erhöhte Beweglichkeit dieser Verbindung ist auch die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass es zu einer Kollision der Reaktionspartner kommt. Der Kernbaustein **36** ist aber sterisch wesentlich anspruchsvoller als **70**, weshalb der Umsatz anscheinend unterdrückt wird.

Im Falle des Umsatzes mit dem Iod-funktionalisierten PDI-Chromophor **123** kann bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C nach 16 Stunden im MALDI-TOF-Massenspektrum nur noch vollständiger Umsatz detektiert werden. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit CH₂Cl₂ und H₂O ausgeschüttelt und anschließend chromatographisch gereinigt. Auf diese Weise wird der Multichromophor **126** mit einer Ausbeute von 73% erhalten.

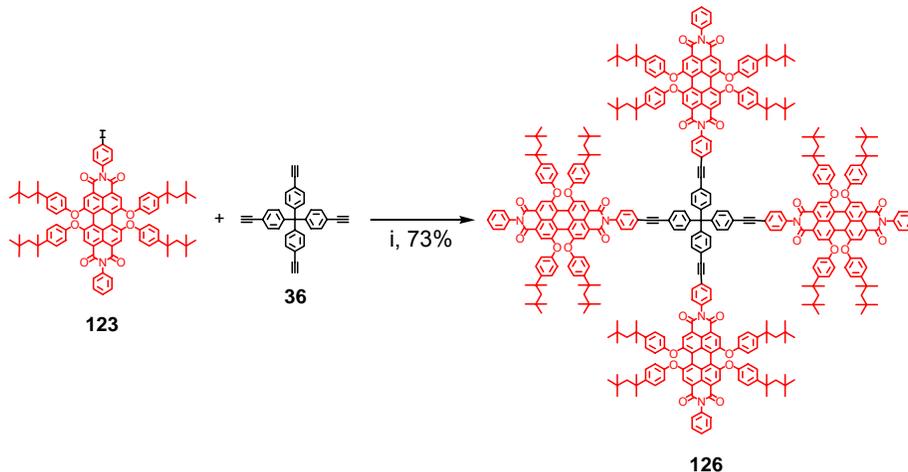


Abbildung 79: Synthese des Multichromophors **126** i) CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, 40 °C, 16 h, 73%

Charakterisierung

Das MALDI-TOF-Massenspektrum von **126** (Abbildung 80) wurde unter Zugabe eines Natriumsalzes aufgenommen. Es zeigt somit ein Signal bei $m/z = 5870$, das einem

Multichromophor-Natrium-Cluster zuzuordnen ist (berechnet: 5871 g/mol). Die Signale bei etwas niedrigeren m/z -Verhältnissen rühren aller Voraussicht nach von Fragmentierungsprozessen während der Laserbestrahlung her. Sie korrespondieren zum einen mit keiner Masse eventuell unvollständig substituierter Produkte, zum anderen vergrößert sich das Verhältnis dieser Signale zum Cluster-Signal mit Erhöhung der Laserleistung. So bestätigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und experimentell bestimmten m/z -Verhältnis die Monodispersität der Verbindung.

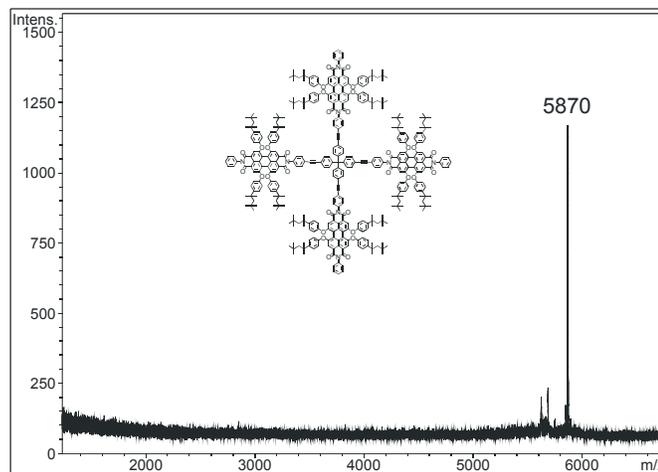


Abbildung 80: MALDI-TOF-Massenspektrum des Multichromophors 126

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **126** (Abbildung 81) ist deutlich weniger komplex als die, der in Kapitel 3 dargestellten Farbstoff-beladenen Polyphenylen-Dendrimere. So können alle Signalgruppen den einzelnen Protonen des Moleküls zugeordnet werden. Die Zahl der Signale, ihre Intensitätsverhältnisse und die Kopplungen lassen sich mit der erwarteten Struktur in Einklang bringen. Am tiefsten im Feld absorbieren die Perimeterprotonen (H_a und H_b) bei 8.08 ppm. Wie schon für den PDI-Chromophor **123** beschrieben, resultiert die Absorption dieser Protonen nicht in zwei Singulets, wie man es aufgrund des desymmetrisierten Charakters des Farbstoffes erwarten könnte. So erscheinen auch die Sauerstoff-nahen aromatischen Protonen der Phenoxy-Substituenten (H_i und H_k) als einfaches Dublett bei 6.83 ppm. Aus gleichem Grund sind im aliphatischen Bereich nur drei einfache Singulets bei 1.63 (H_o und H_o'), 1.27 (H_n und H_n') und 0.68 ppm (H_p und H_p') zu erkennen. Die Ethin-nahen Protonen des Kernbausteins (H_f) treten als Dublett bei 7.60 ppm mit einer Intensität von acht Protonen in Resonanz. Die restlichen aromatischen

Protonen überlappen in den beiden Signalgruppen zwischen 7.47 – 7.38 ppm sowie zwischen 7.20 - 7.15 ppm.

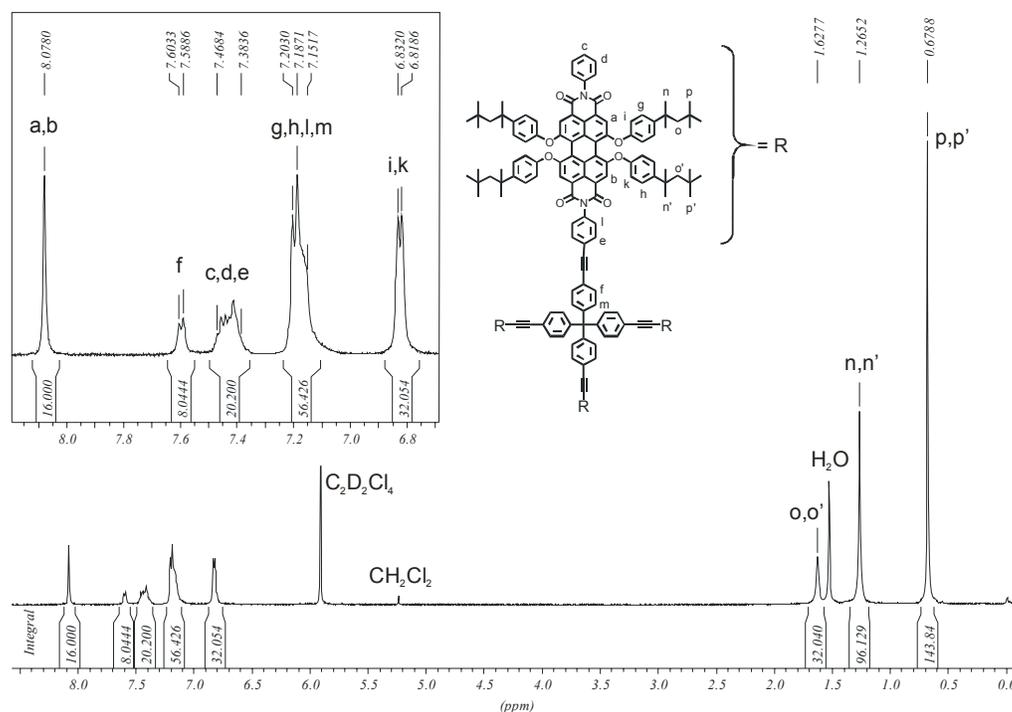


Abbildung 81: 500 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **126** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K)

Visualisierung und Simulation

Für die Berechnung der dreidimensionalen Struktur des Multichromophors **126** mittels der schon in Kapitel 3.2.2.2 beschriebenen Methode wurde zuerst separat eine Energieminimierung des Farbstoffes **123** sowie des Kernbausteins **36** durchgeführt. Für beide Teilstrukturen konnten lokale Minima ermittelt werden. Anschließend wurden die Teilsegmente zusammengeführt und der Multichromophor als Ganzes optimiert, bis das globale Minimum erhalten wurde. Die geometrieoptimierte Struktur von **126** ist in Abbildung 82 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die tetraedische Struktur des Kernbausteins erhalten bleibt. Die Arme des Multichromophors ragen in vier Raumrichtungen und besitzen eine Länge von 2.8 nm. Der Abstand zwischen den Chromophoren ist für alle Farbstoffe in etwa gleich und beträgt für den Mittelpunkt des Chromophorgerüsts im Mittel 2.9 nm. Insgesamt ergibt sich für den Multichromophor eine Breite von 4.4 nm.

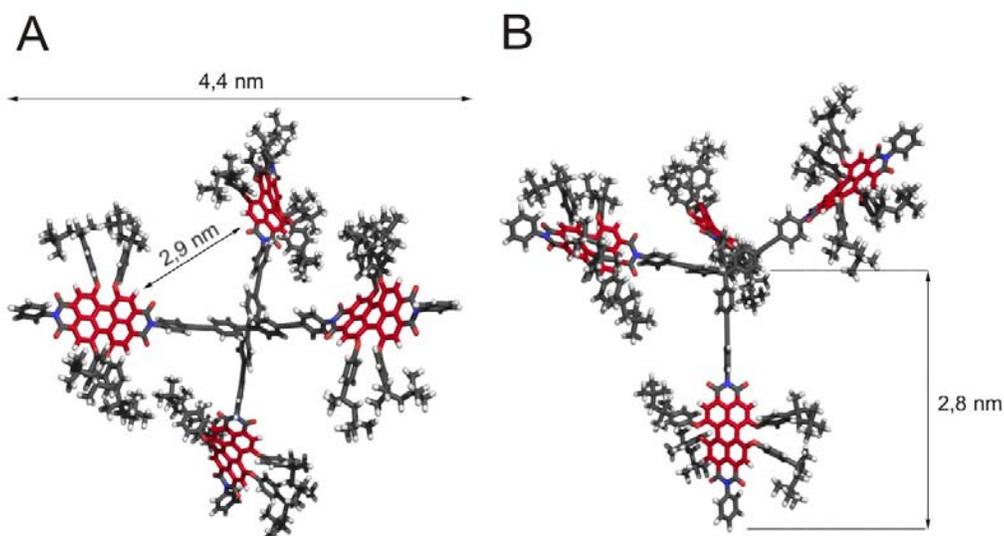


Abbildung 82: Molekularmechanisch optimierte 3D-Struktur von **126**

Optische Charakterisierung

In Abbildung 83 sind die normalisierten Absorptions- und Emissionsspektren des Multichromophors **126** sowie des einzelnen PDI-Farbstoffes **123** in Chloroform dargestellt. Im sichtbaren Bereich zeigen beide Substanzen einen nahezu identischen Kurvenverlauf. Auch die Lagen der entsprechenden Maxima stimmen praktisch überein. Lediglich im Bereich um 300 nm zeigt der Multichromophor **126** eine deutlich größere Absorption. Diese Vergrößerung ist der Anwesenheit des Tetraphenylmethan-Kerns in **126** zuzuschreiben, da die Absorption um 300 nm von der Absorption einzelner Phenylringe dominiert wird. Der Extinktionskoeffizient von **126** liegt bei $190800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und entspricht in etwa der vierfachen Absorption eines Farbstoffes. In der Absorption und der Fluoreszenz des Multichromophors **126** kommt es also im Vergleich zum einzelnen Farbstoff **123** weder zu einer Verbreiterung der Spektren noch zu einer Verschiebung der Maxima. Dies bestätigt die anhand der geometrioptimierten dreidimensionalen Struktur gezogene Vermutung, dass es innerhalb von **126** zu keiner fluoreszenzlöschenden Aggregation der einzelnen Farbstoffe kommt. Ein weiterer Beleg dafür ist die sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute von **126**, die mit 0.96 nur geringfügig niedriger ist als die des einzelnen Farbstoffes **123**.

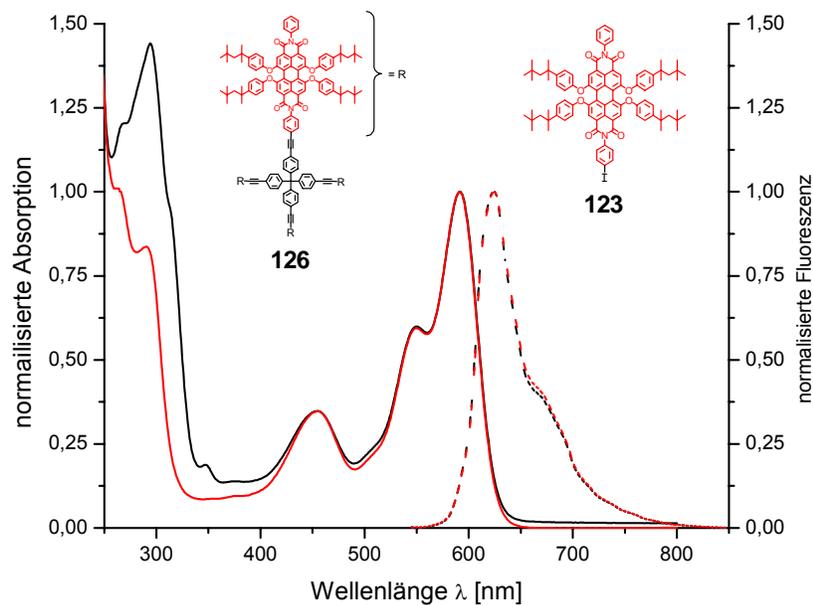


Abbildung 83: Normalisierte Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenz-spektren (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **123** (rot) und **126** (schwarz) in CHCl_3

4.2.3 Ethinyl-verbrückte Dendrimere mit höherem Farbstoffanteil

Der Verzweigungsbaustein **116** besitzt zwei Verzweigungseinheiten und stellt somit einen A_2B -Baustein dar. Verzweigungsbausteine höherer Multiplizität führen, wie in der Einleitung für Polyphenylen-Dendrimere an Hand von **35** beschrieben, zu kompakteren Dendrimern mit einer höheren Dichte. Für ein multichromophores Dendrimer würde dies einen höheren Farbstoffanteil pro Volumen und somit einen erhöhten Absorptionsquerschnitt bedeuten. Im folgenden Abschnitt soll daher das Konzept des Farbstoffes als Verzweigungsbaustein auf Verzweigungsbausteine höherer Multiplizität erweitert werden. Als Basis des Dendrimerwachstums soll wiederum die Palladium-katalysierte Hagihara-Reaktion dienen.

4.2.3.1 Synthesestrategie

Perylendiimide bieten die Möglichkeit, auf einfache Weise vier Funktionen in der *bay*-Region des Chromophors einzuführen. Gleichzeitig erlaubt die Imidstruktur eine weitere

Funktionalisierung. Auf diese Weise könnte ein Verzweigungsbaustein mit der Multiplizität vier (A_4B -Baustein) realisiert werden.

Für den A_2B -Verzweigungsbaustein **116** ist eine Multiplizierung auf der Stufe der Ethin-Funktionen angedacht worden, da die Schutzgruppe hierfür wesentlich einfacher eingeführt und wieder entfernt werden kann. Um dieses Syntheseprinzip beizubehalten, muss der A_4B -Verzweigungsbaustein vier geschützte Ethin-Gruppen und eine aromatische Halogen-Funktion besitzen. Angewendet auf einen PDI-Chromophor bedeutet dies, dass dieser die Ethin-Funktionen in der *bay*-Region und die Halogen-Funktion in der Imidstruktur tragen muss. Die Einführung der Halogen-Funktion muss also über eine statistische Imidisierung erfolgen. Abbildung 84 verdeutlicht den geplanten Syntheseweg. Am Beispiel der Synthese zu **126** wurde klar, dass die Halogen-Funktion in der Imidstruktur für einen Einsatz in einer Hagihara-Kupplung erheblich an Reaktivität verliert. Für sterisch anspruchsvolle Reaktionspartner, wie sie der Kernbaustein **36** darstellt, konnte eine Brom-Funktion nicht zur Reaktion gebracht werden. Für den A_4B -Baustein bedarf es also ebenfalls einer Iod-Funktion in der Imidstruktur, um der durch die elektronenziehende Wirkung der Imidstruktur reduzierte Reaktivität des Halogens entgegenzuwirken.

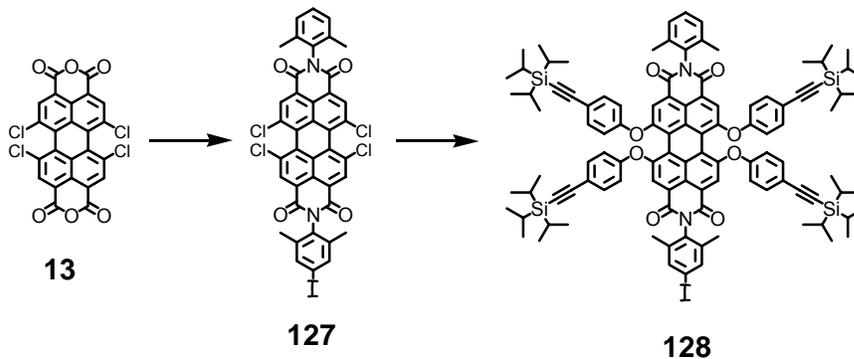


Abbildung 84: Geplanter Syntheseweg zur Darstellung eines A_4B -Verzweigungsbausteins

4.2.3.2 Synthese und Charakterisierung eines A_4B -Verzweigungsbausteins

Die Einführung der Iod-Funktion in eine der Imidstrukturen erfolgt durch eine statistische Imidisierung mit einem Iod-substituierten Anilin-Derivat. Dabei eignen sich solche Anilin-Derivate am besten, die in der 2- und 6-Position Alkyl-substituiert sind. Diese Alkyl-Substituenten führen zu einer verbesserten Löslichkeit des resultierenden Produktes und

machen es verseifungsstabiler. Daher wird 2,6-Dimethylanilin (**129**) in Wasser und Methanol mit einem Gemisch aus Kaliumiodid und Kaliumiodat versetzt (Abbildung 85). Durch Zutropfen von konzentrierter Salzsäure wird *in situ* Iod freigesetzt, das dann durch eine elektrophile Substitution in die *para*-Position des Anilins eingeführt wird. Nach drei Stunden kann das Reaktionsgemisch mit CH₂Cl₂ verdünnt und mit einer Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen werden. Nach einer kurzen Filtration an Kieselgel mit einer Mischung aus Petrolether/CH₂Cl₂ (7/3) wird **130** aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält **130** als farblose Nadeln in einer Ausbeute von 65%.

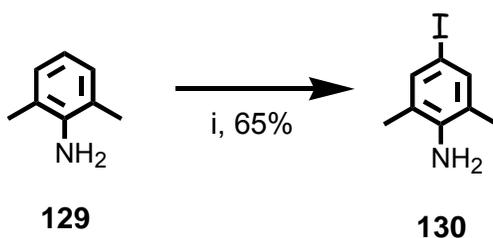


Abbildung 85: Synthese von 4-Iod-2,6-dimethylanilin (**130**) i) KI, KIO₃, H₂O, Methanol, HCl, RT, 3h

Dieses Iod-funktionalisierte Anilin **130** kann nun analog der bisherigen desymmetrisierten PDI-Chromophore in einer statistischen Imidisierung in Propionsäure mit dem Perylendinhydrid **13** und dem unfunktionalisierten 2,6-Dimethylanilin (**129**) zu **127** umgesetzt werden (Abbildung 86). Die Trennung der drei statistischen Produkte erfolgt säulenchromatographisch mit Toluol als Eluent. Dabei eluiert das zweifach Iod-funktionalisierte Produkt **132** als erste Fraktion. Das gewünschte Produkt **127** findet sich in der zweiten Fraktion, wogegen der PDI-Chromophor **133** ohne Iod-Funktion als letztes eluiert. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Produkte kann nur eine geringe Menge von wenigen Hundert Milligramm gleichzeitig gereinigt werden. Die reduzierte Löslichkeit ist auch der Grund für die geringe Ausbeute von 10% für **127**.

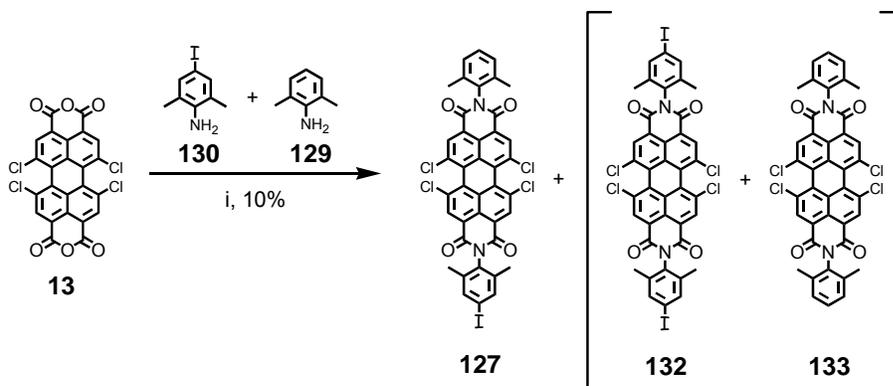


Abbildung 86: Statistische Imidisierung zur Darstellung von **127** i) 4-Iod-2,6-dimethylanilin (**130**), 2,6-Dimethylanilin (**129**), Propionsäure, 150 °C, 16 h, 10%

Die Einführung der Ethin-Funktionen in die *bay*-Region des PDI-Farbstoffes erfolgt mittels einer Phenoxylierung. Dazu wird zuerst 4-Iodphenol (**134**) in einer Hagihara-Reaktion bei Raumtemperatur unter den mehrfach beschriebenen Bedingungen mit TiPS-acetylen (**70**) zu **135** umgesetzt und nach der chromatographischen Reinigung in einer Phenoxylierung mit **127** und K_2CO_3 in NMP bei 90 °C zur Reaktion gebracht (Abbildung 87). Nach säulenchromatographischer Reinigung mit einem Gemisch aus Petrolether/ CH_2Cl_2 (1/1) erhält man **128** als roten Feststoff in 68%iger Ausbeute.

Die Einführung geschützter Ethin-Funktionen in die *bay*-Region eines Rylenchromophors ist nicht neu. So wurden bereits Perylen- und Terrylendiimide mit vier geschützten Ethin-Funktionen dargestellt, die nach der entsprechenden Entschützung als Kernbaustein für Polyphenylen-Dendrimere dienen.^{59,63,96} Diese Chromophore wurden allerdings bisher durch eine Phenoxylierung des entsprechenden Rylen-Chromophors mit Iod- oder Brombenzol und eine abschließende Hagihara-Reaktion mit Alkylsilyl-geschütztem Acetylen (TiPS-acetylen (**70**) oder Trimethylsilylacetylen) dargestellt. Dies führte zu Ausbeuten von etwa 30%, ausgehend von dem entsprechenden in der *bay*-Region halogenierten Rylen-Chromophor. Durch die Änderung der Reihenfolge, wie sie für **128** beschrieben wurde, konnte die Ausbeute in etwa verdoppelt werden. Eine eventuelle Dehalogenierung, wie sie für Phenoxylierungen mit 4-Iodphenol (**134**) gerade bei längeren Reaktionszeiten vorkommen und zu einem Produktgemisch führen, kann auf diese Weise umgangen werden. Zudem kann das Phenol-Derivate **135** in Gramm-Mengen im zweistelligen Bereich dargestellt werden, wodurch ein schneller Zugang zu Ethin-funktionalisierten Rylen-Chromophoren möglich ist.

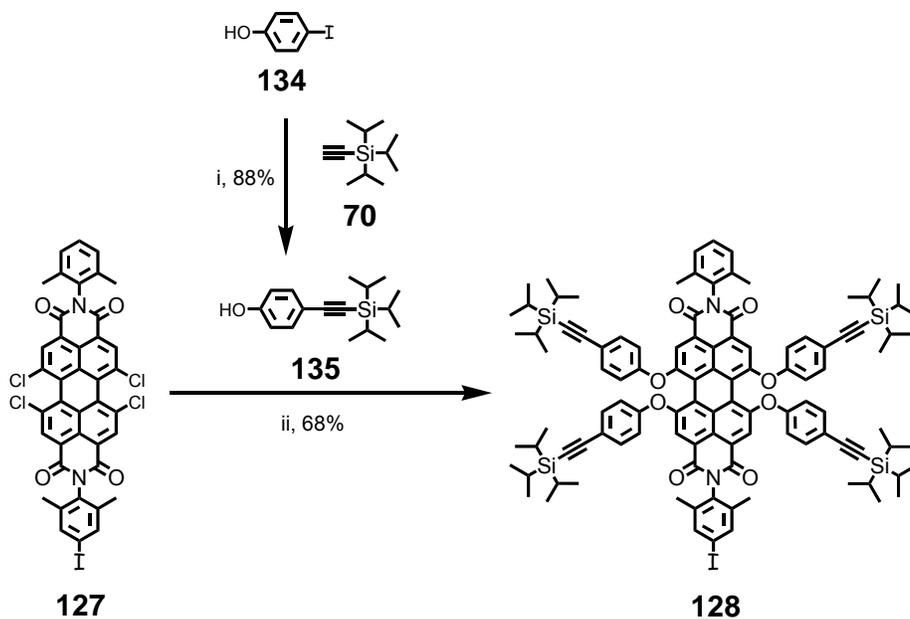


Abbildung 87: Synthese des A₄B-Verzweigungsbausteins **128** i) **70**, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, RT, 16 h, 88%; ii) **135**, K₂CO₃, NMP, 90 °C, 24 h; 68%

Charakterisierung

Die Strukturtreue von **128** kann sowohl massenspektroskopisch durch einen Moleküllenpeak bei $m/z = 1811.70$ (berechnet: 1814.37 g/mol) als auch NMR-spektroskopisch bewiesen werden. In Abbildung 88 ist das ¹H-NMR-Spektrum von **128** gezeigt. Dabei erscheinen alle Protonengruppen als gut voneinander separierte Signalgruppen. In Analogie zu den bisherigen desymmetrisierten Chromophoren erkennt man am weitesten im tiefen Feld zwei sich überlappende Singulett für die Perimeterprotonen (H_a und H_b). Zwischen 7.57 und 6.89 ppm treten die restlichen aromatischen Protonen in Resonanz, deren genaue Zuordnung der Abbildung entnommen werden kann. Die aliphatischen Protonen der Imidstruktur (H_h und H_i) erscheinen als zwei Singulett bei 2.08 bzw. 2.04 ppm und belegen ebenfalls den asymmetrischen Charakter des Farbstoffes. Am höchsten im Feld liegt das Singulett der Protonen der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (H_k, H_{k'}, H_l und H_{l'}) bei 1.13 ppm.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (siehe Experimenteller Teil) erkennt man in Übereinstimmung mit der Struktur zwei Signale für die Carbonylgruppen bei 162.57 und 162.39 ppm sowie sieben ternäre und 15 quaternäre Signale für aromatische Kohlenstoffatome. Die

Kohlenstoffatome der Dreifachbindung treten bei 106.51 und 91.24 ppm in Resonanz. Im aliphatischen Bereich finden sich wie erwartet drei Signale für die Methin- und die beiden Methylkohlenstoffatome.

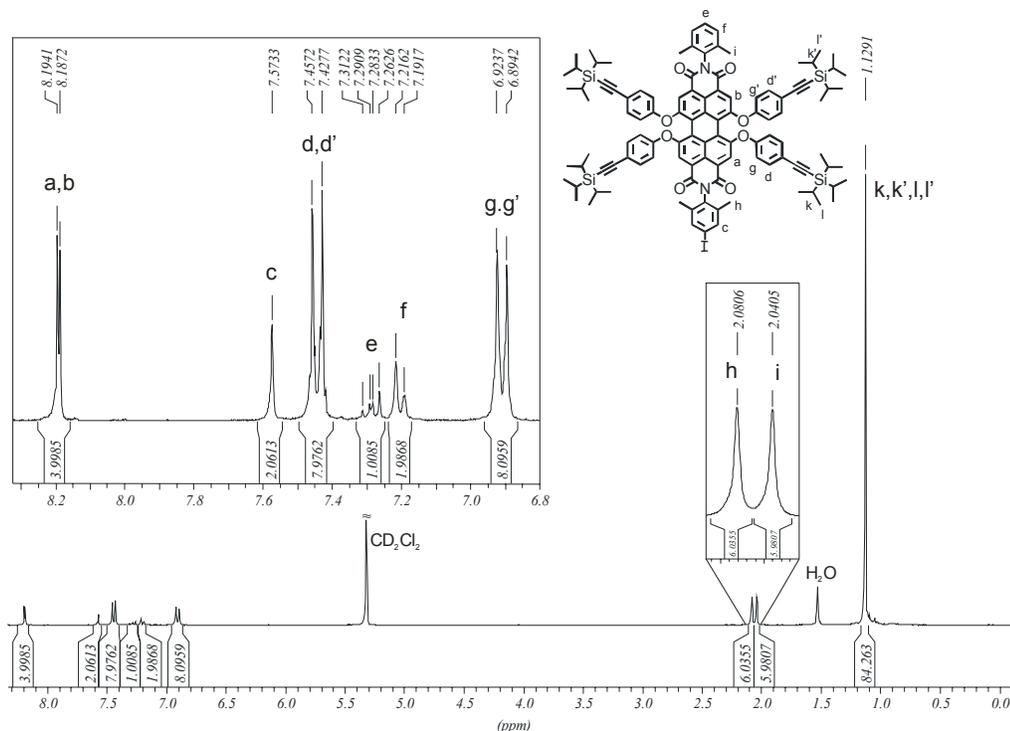


Abbildung 88: 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **128** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Optische Charakterisierung

Sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsspektrum von **128** in Chloroform (Abbildung 89) zeigen die für phenoxylierte Perylendiimide typischen Strukturen. So verfügt das Absorptionsspektrum über drei Maxima bei 577, 537 und 452 nm. Im Vergleich zum PDI-Chromophor **116**, der unsubstituierte Phenoxy-Substituenten trägt, sind die ersten beiden Schwingungsprogressionsbanden um wenige Nanometer hypsochrom verschoben. Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 611 nm und ist zu dem von **116** ebenso hypsochrom verschoben. Demnach führen die TIPS-geschützten Ethin-Substituenten im Gegensatz zu den Alkyl-Substituenten, wie sie z. B. **123** aufweist, nicht zu einer Rotverschiebung der Spektren.

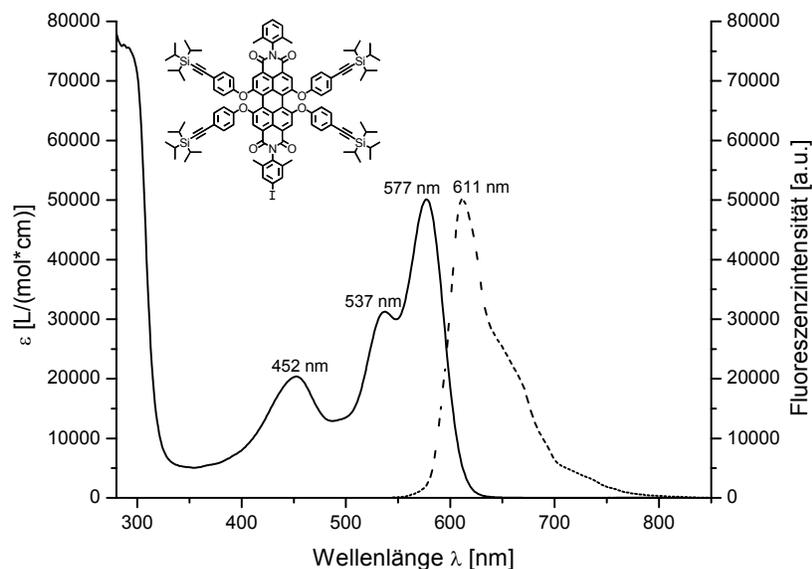


Abbildung 89: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **128** in CHCl_3

Mit **128** ist es gelungen, einen A_4B -Verzweigungsbaustein für Ethinyl-verbrückte Dendrimere darzustellen. Die mit vier Schritten relativ einfache Syntheseführung ermöglicht einen guten Zugang. Die optischen Eigenschaften entsprechen denen bisher gezeigter phenoxylierter PDI-Chromophore. Analog zu **116** wurde **128** im Rahmen dieser Arbeit noch nicht zur Darstellung der Multichromophore verwendet. Es bleibt anzumerken, dass die resultierenden Dendrimere aufgrund der freien Drehbarkeit um die Bindung zum Sauerstoff der Etherbrücke keine fompersistenten Moleküle darstellen werden. Wie aber in **74** beobachtet, muss eine Annäherung der Farbstoffe nicht zwangsweise zu einer Fluoreszenzlöschung führen.

Die Verknüpfung von PDI-Chromophoren über die *bay*-Region, wie sie in einem durch **128** aufgebauten Dendrimer zustande kommen würde, ist neuartig. Bei den bisher in der Literatur bekannten Verknüpfungen von zwei oder mehr PDI-Chromophoren erfolgt die Verknüpfung jeweils über die Imidstruktur.^{139,155,156} In wie weit die *bay*-Verknüpfung Einfluss auf die Syntheseführung und die (optischen) Eigenschaften des Systems hat, soll im folgenden Abschnitt anhand einer ersten Generation untersucht werden.

4.2.4 Verknüpfung von Perylendiimiden über die *bay*-Region

4.2.4.1 Synthesestrategie

Entsprechend der Wiederholungseinheit eines durch **128** aufgebauten Dendrimers soll ein multichromophores System dargestellt werden, in welchem ein PDI-Chromophor über die *bay*-Region mit vier weiteren PDI-Chromophoren verknüpft ist. Die Verknüpfung soll über eine Ethin-Brücke erfolgen. Abbildung 90 verdeutlicht den angestrebten Syntheseweg ausgehend von Perylentetrachlordianhydrid **13**.

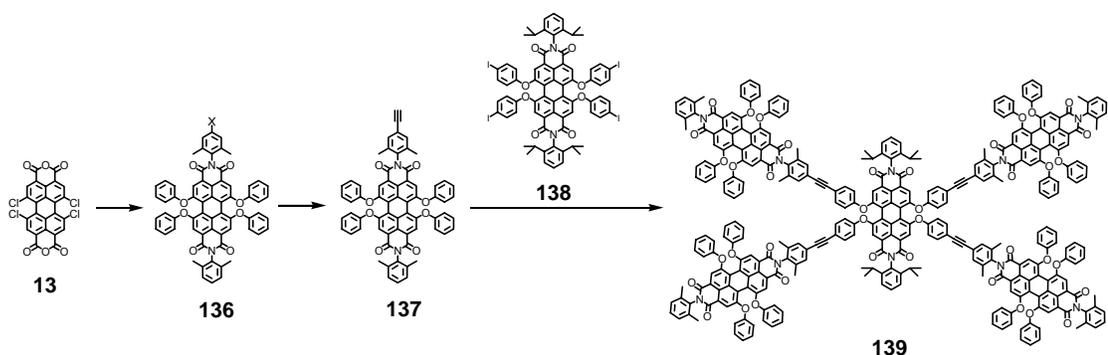


Abbildung 90: Geplanter Syntheseweg zu einem *bay*-verknüpften Multichromophor **139**

4.2.4.2 Synthese und Charakterisierung eines Ethin-funktionalisierten Perylendiimids

Die Einführung einer Halogen-Funktion in der Imidstruktur wird durch eine statistische Imidisierung erreicht. Dafür wird Perylentetrachlordianhydrid **13** mit 2 Äquivalenten 2,6-Dimethylanilin (**129**) und 4 Äquivalenten 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**77**) in Propionsäure zur Reaktion gebracht (Abbildung 91). Dabei entstehen drei Produkte: der zweifach Brom-funktionalisierte PDI-Farbstoff **141**, das gewünschte Produkt **140** und der PDI-Farbstoff ohne Brom-Funktion **133**. Wie schon für **127** beschrieben, ist die Abtrennung der drei Komponenten mittels einer Säulenchromatographie sehr aufwendig und führt zu einem hohen Produktverlust. Daher wird auch hier der nach dem Ausfällen mit Wasser anfallende orangefarbene Feststoff nur im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion eingesetzt. Nach der anschließenden

Phenoxylierung mit Phenol (**142**) bei 90 °C in NMP können die drei unterschiedlich funktionalisierten Produkte **143**, **144** und **145** säulenchromatographisch mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/7) getrennt werden. Die als erstes eluierende Fraktion enthält dabei das zweifach Brom-funktionalisierte PDI **144**, die als zweites eluierende Fraktion enthält das gewünschte Produkt **143**, während der PDI-Farbstoff **145** ohne Brom-Funktion als dritte Fraktion eluiert.

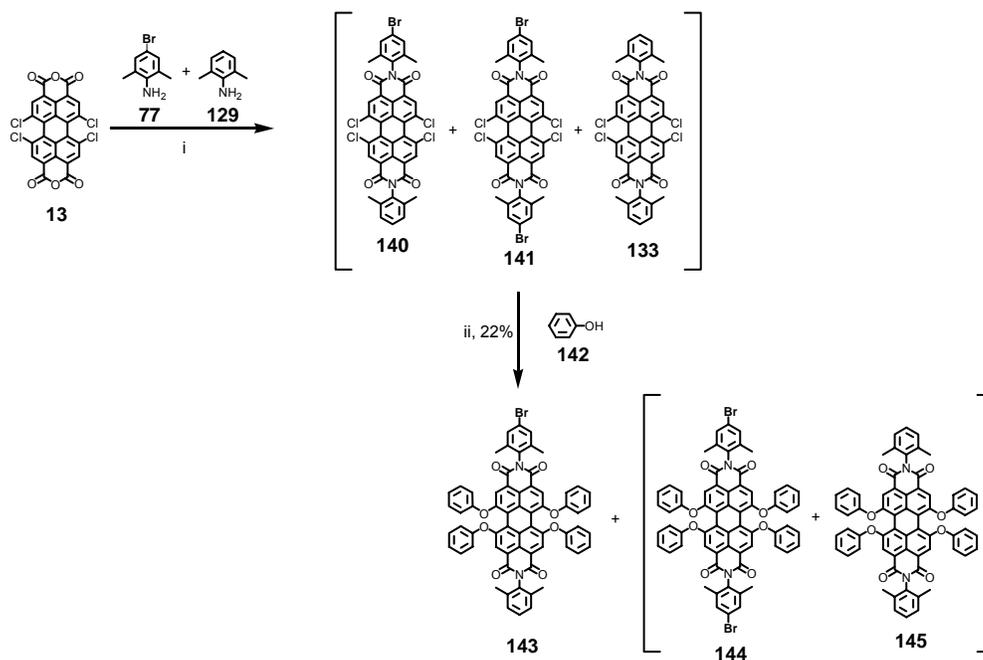


Abbildung 91: Synthese des desymmetrisierten PDI-Chromophors **143** i) 4-Brom-2,6-Dimethylanilin (**77**), 2,6-Dimethylanilin (**129**), Propionsäure, 150 °C, 16 h; ii) Phenol (**142**), NMP, K₂CO₃, 16 h, 90 °C, 22%

Charakterisierung

Den Beleg für die erfolgreiche Einführung einer Brom-Funktion liefert außer dem FD-Massenspektrum, das ein Molekülionensignal entsprechend der berechneten Molmasse von $m/z = 1046.8$ (berechnet: 1045.95 g/mol) zeigt, auch die korrekte Elementaranalyse und die NMR-spektroskopische Analyse. Im ¹H-NMR-Spektrum von **143** (Abbildung 92) erkennt man sowohl für die am tiefsten im Feld liegenden Perimeter-Protonen (H_a und H_b), als auch für die im aliphatischen Bereich liegenden Methyl-Protonen (H_d und H_e) zwei sich überlappende Singulets. Diese unterschiedliche Resonanz belegt den asymmetrischen Charakter des PDI-Chromophors. Die Sauerstoff-nahen Protonen der Phenoxy-

Substituenten (H_c und $H_{c'}$) absorbieren zwischen 7.02 - 6.99 ppm. Die restlichen Protonen treten als Multipllett zwischen 7.36 – 7.13 ppm in Erscheinung.

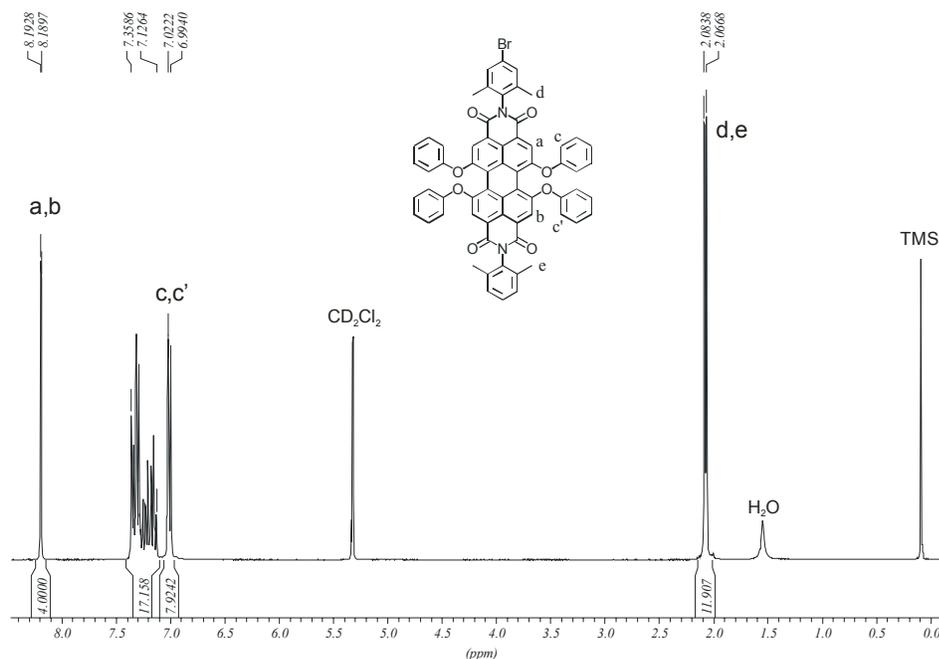


Abbildung 92: 300 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **143** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Optische Charakterisierung

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **143** in Chloroform (Abbildung 93) zeigt die schon für das desymmetrisierte PDI **116** bekannte Struktur. Auch die Lage der Absorptionsmaxima bei 581, 541 und 449 nm sowie der Extinktionskoeffizient von $56000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ entsprechen den für das PDI mit unsubstituierten Phenoxygruppen gefundenen Ergebnissen. Das Fluoreszenzspektrum zeigt allerdings im Vergleich zu **116** ein um wenige Nanometer hypsochrom verschobenes Maximum.

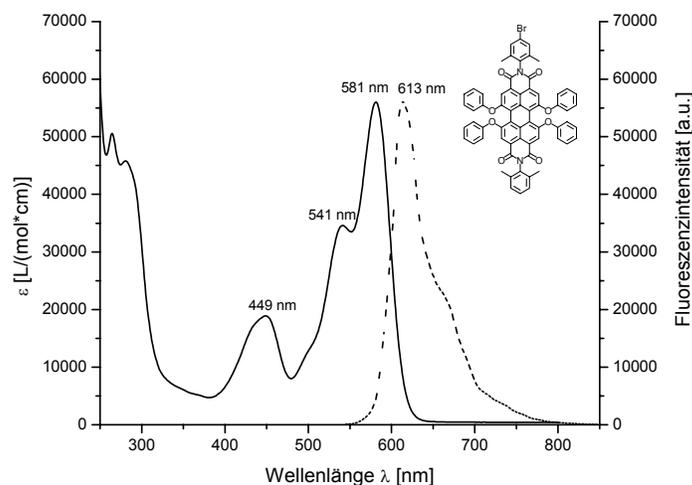


Abbildung 93: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **143** in CHCl_3

In Kapitel 3.3.2.1 wurde bereits gezeigt, dass sich ein Arylhalogen in der Imidstruktur eines PDI-Chromophors auf einfache Weise mittels des TiPS-geschützten Acetylen **70** in einer Hagihara-Reaktion durch eine Dreifachbindung austauschen lässt. Zur Funktionalisierung mit einer endständigen Ethin-Gruppe wird **143** daher mit einem Überschuss an TiPS-acetylen (**70**) unter den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Hagihara-Bedingungen in einem THF/TEA-Gemisch für 16 Stunden bei 80 °C zur Reaktion gebracht (Abbildung 94). Nach einer säulenchromatographischen Reinigung kann **146** in 65%iger Ausbeute erhalten werden. Die Entschützung der Dreifachbindung zu **137** gelingt fast quantitativ mit Tetrabutyl-ammoniumfluorid in THF bei Raumtemperatur.

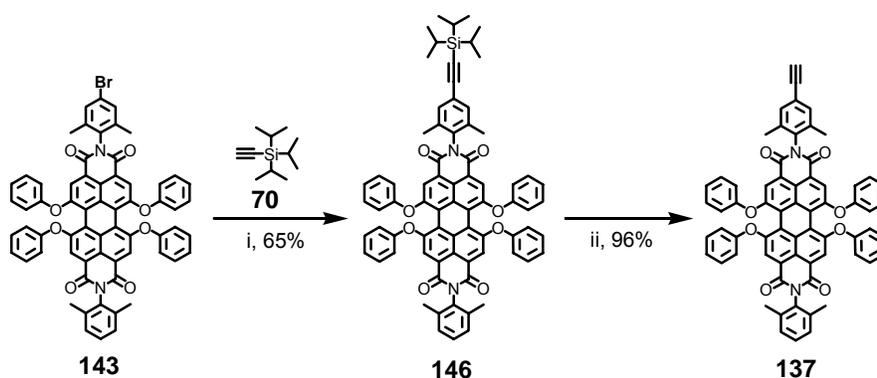


Abbildung 94: Synthese des Ethin-funktionalisierten PDI-Chromophors **137** i) **70**, CuI , PPh_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, THF/TEA, 90 °C, 16 h, 65%; ii) TBAF, THF, RT, 1 h, 96%

Charakterisierung des Ethin-funktionalisierten PDIs **137**

Die Einführung der Ethin-Funktion lässt sich neben dem FD-Massenspektrum, das den Molekülionenpeak bei $m/z = 990.1$ (berechnet: 991.05 g/mol) zeigt und der korrekten Elementaranalyse sehr gut mittels der NMR-Spektroskopie belegen. Abbildung 95 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **137** sowie die entsprechende Zuordnung der Signale.

Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (siehe Experimenteller Teil) bestätigt mit Anzahl und Lage der Signale sowohl den asymmetrischen Charakter des Chromophors sowie die Anwesenheit einer Ethin-Funktion. So zeigt das Spektrum bei 162.79 und 162.67 ppm aufgrund der Asymmetrie zwei Signale für die Carbonylkohlenstoffatome der Imidstrukturen. Bei 83.36 und 77.73 ppm treten die Kohlenstoffatome der Ethin-Funktion in Resonanz, deren Signale im Vergleich zu **146** deutlich hochfeld verschoben erscheinen.

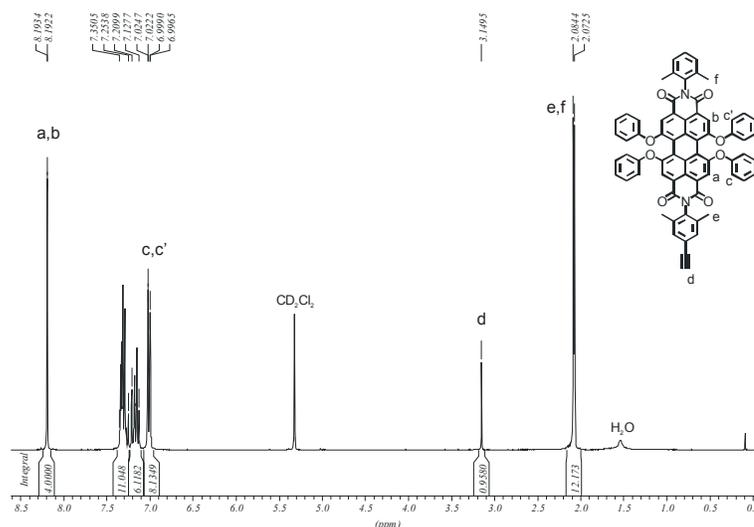


Abbildung 95: 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **137** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Optische Charakterisierung

Die Absorption von **137** ist im Vergleich zu der des Brom-funktionalisierten PDI-Chromophors **143** leicht bathochrom verschoben (Abbildung 96). Das Maximum liegt bei 580 nm und weist einen Extinktionskoeffizienten von $50000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Form der Absorptionsbanden verändert sich im Vergleich zu **143** ebenso wenig wie die des Fluoreszenzspektrums. Hier liegt das Maximum bei 610 nm und ist damit im Vergleich zu **143** um 3 nm bathochrom verschoben.

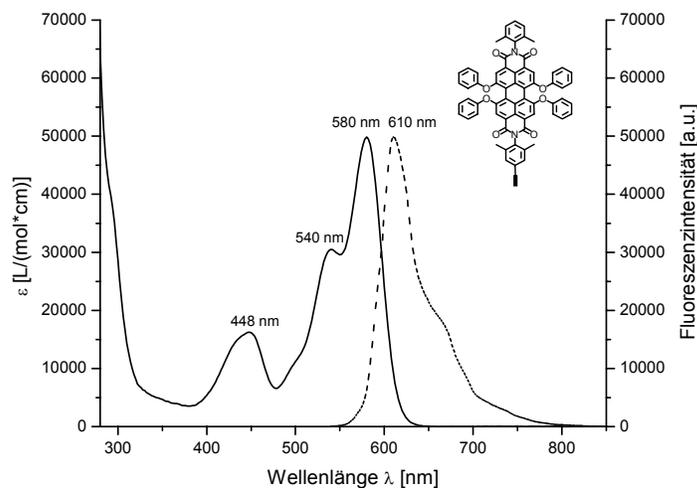


Abbildung 96: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von 137 in CHCl_3

4.2.4.3 Synthese und Charakterisierung eines bay-verknüpften Multichromophors

Zur Darstellung eines Multichromophors kann dieser Ethin-funktionalisierte PDI-Baustein **137** nun abschließend mit dem in früheren Arbeiten bereits verwendeten vierfach Iod-funktionalisierten PDI-Kernbaustein **138** umgesetzt werden (Abbildung 97). Aufgrund der erhöhten Reaktivität der Iod-Atome in der Palladium-katalysierten Hagihara-Reaktion gelingt die Umsetzung bereits bei Raumtemperatur. Es werden pro Iod-Funktion des PDI-Kernbausteins **138** 1.2 Äquivalente **137** eingesetzt. Um die Bildung des Glaser-Adduktes (vergleiche Kapitel 9.1.2) vorzubeugen, wird die Konzentration der Ethin-Komponente im Reaktionsgemisch gering gehalten. Dafür wird zuerst der Kernbaustein **138** und das Katalysatorgemisch aus CuI , Triphenylamin und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in THF und Triethylamin vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe des in THF gelösten Ethin-funktionalisierten PDIs **137** mittels einer Spritze portionsweise über einen Zeitraum von 2 Stunden. Nach 16 Stunden zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum vollständigen Umsatz, und das Reaktionsgemisch wird mit CH_2Cl_2 und H_2O ausgeschüttelt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit CH_2Cl_2 als Eluent, wonach man **139** als roten Feststoff in 48%iger Ausbeute erhält.

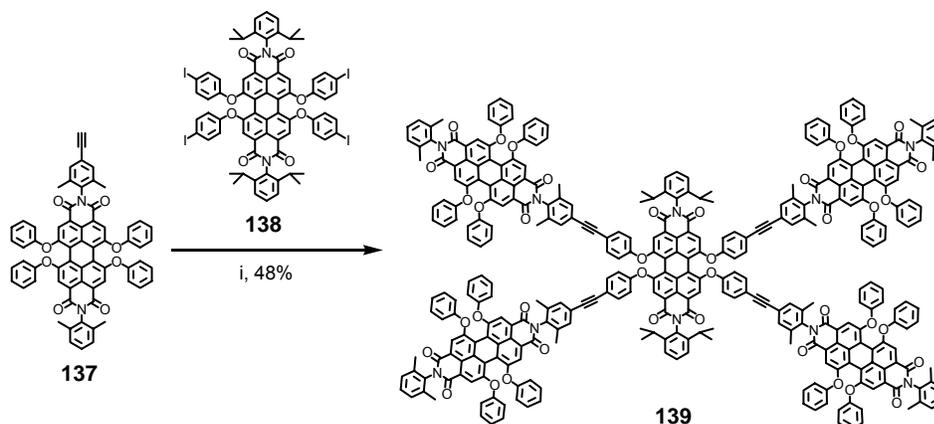


Abbildung 97: Synthese des Multichromophors **139** i) **138**, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, RT, 16 h, 48%

Charakterisierung

Abbildung 98 zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum von **139**. Man erkennt nur ein Signal, das dem Molekulargewicht von **139** bei $m/z = 5038$ (berechnet: 5035.37 g/mol) entspricht. Es sind keine Signale bei niedrigeren Molekulargewichten zu erkennen, die auf einen unvollständigen Umsatz hindeuten würden.

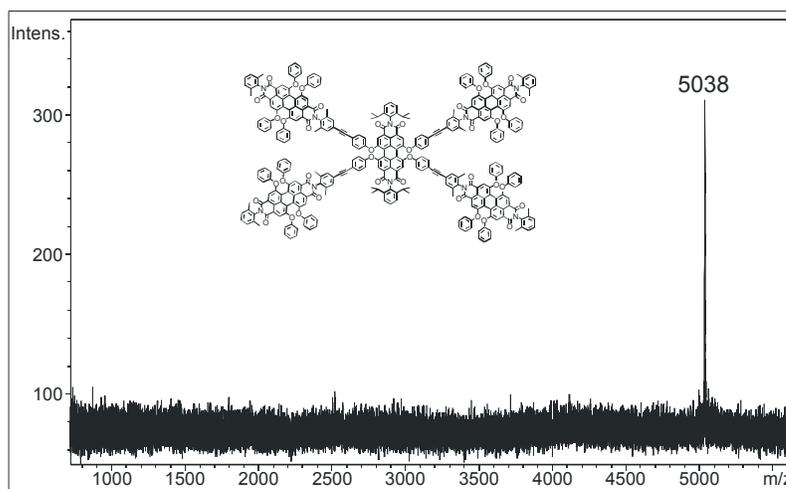


Abbildung 98: MALDI-TOF-Massenspektrum von **139**

Im ¹H-NMR-Spektrum von **139**, das in Abbildung 99 dargestellt ist, erkennt man trotz der Komplexität des Moleküls einige gut separierte Signale. Die vier Perimeter-Protonen des zentralen Chromophors (H_a) absorbieren als Singulett bei 8.28 ppm. In direkter

Nachbarschaft erscheinen die Perimeter-Protonen der vier äußeren PDI-Chromophore (H_b und H_c) ebenfalls als Singulett bei 8.20 ppm. Im Gegensatz zu **143** und **137** treten sie nicht als zwei Singulets in Erscheinung. Ebenso erscheinen die Methylgruppen der PDI-Chromophore in der Peripherie (H_k und H_l), im Gegensatz zu den Methylgruppen der einzelnen desymmetrisierten Farbstoffe **143** und **137**, als nur ein Singulett bei 2.09 ppm. Im aliphatischen Bereich treten als Septett mit einer Kopplungskonstante von 6.8 Hz die Methin-Protonen des zentralen Chromophors (H_h) bei 2.71 ppm und als Dublett die korrespondierenden Methyl-Protonen (H_i) bei 1.11 ppm in Resonanz. Durch den Vergleich der Intensitäten der eindeutig zum zentralen PDI-Chromophor zu zählenden Signale und denen der eindeutig zu den äußeren PDI-Chromophoren zu zählenden Signalen lässt sich das Substitutionsverhältnis von einem zentralen PDI-Chromophor zu vier äußeren PDI-Chromophoren belegen.

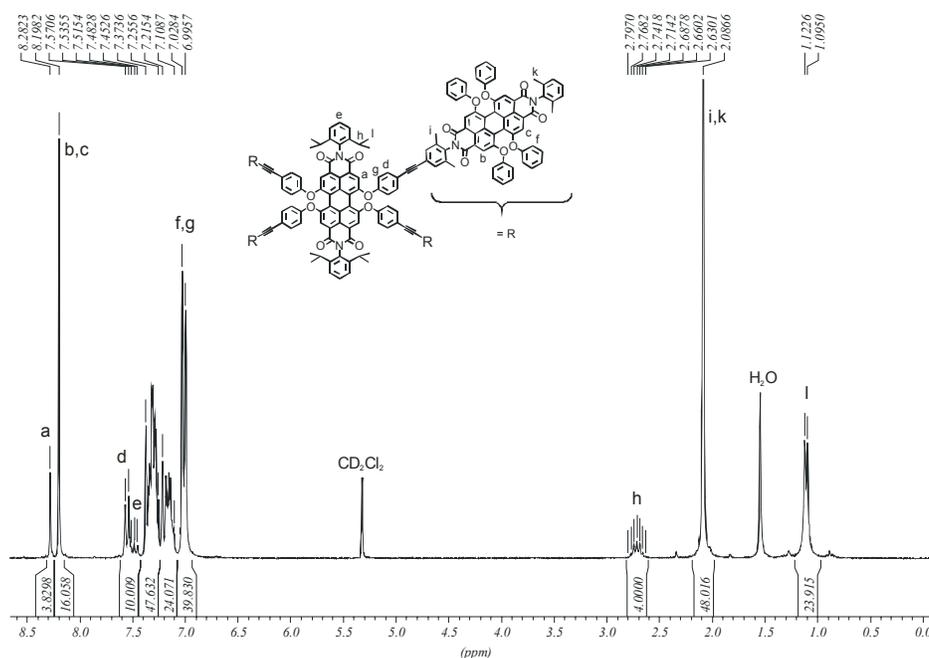


Abbildung 99: 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **139** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Visualisierung und Simulation

Für die Darstellung der dreidimensionalen Struktur des Multichromophors **139** wurde mittels der in Kapitel 3.2.2.2 beschriebenen Methode zuerst separat der zentrale PDI-Chromophor mit vier unsubstituierten Phenoxygruppen und der Ethin-funktionalisierten

PDI-Chromophore der Peripherie berechnet. Anschließend wurden die minimierten Teilsegmente zusammengeführt und der Multichromophor erneut als Ganzes optimiert, bis das globale Minimum erhalten wurde. Die geometrieoptimierte Struktur von **139** ist in Abbildung 100 dargestellt. Beim Blick auf die Imidstruktur längs des zentralen PDI-Chromophors (Abbildung 100A) erkennt man, dass die äußeren Farbstoffe etwa den gleichen Abstand zueinander annehmen. Der mittlere Abstand der Chromophore beträgt ca. 2.9 nm, während der Abstand der äußeren Chromophore zum zentralen PDI-Chromophor mit 2.1 nm etwas kleiner ist. Der Blick frontal auf den zentralen PDI-Chromophor (Abbildung 100B) verdeutlicht die Lage der äußeren PDI-Chromophore um den PDI-Kern. Sie formieren sich quasi als Ring um den zentralen Chromophor, sodass sich eine Höhe des Multichromophors von 1.9 nm ergibt, der die Länge des zentralen PDI-Farbstoffes nicht übersteigt. Die Breite des Multichromophors beträgt 5.9 nm. Im Gegensatz zu den Polyphenylen-Dendrimeren handelt es sich bei dem Multichromophor **139** um kein formpersistentes Nanoteilchen. Die Farbstoffe selber sind zwar steif, es besteht aber freie Drehbarkeit um die Bindung zum Sauerstoff der Etherbindung. Die geometrische Optimierung ist also nur als ein Anhaltspunkt für die mögliche Geometrie zu sehen. Eine Aggregation der Farbstoffe in der Peripherie und der damit eventuell einhergehenden Fluoreszenzlöschung kann somit nicht ausgeschlossen werden.

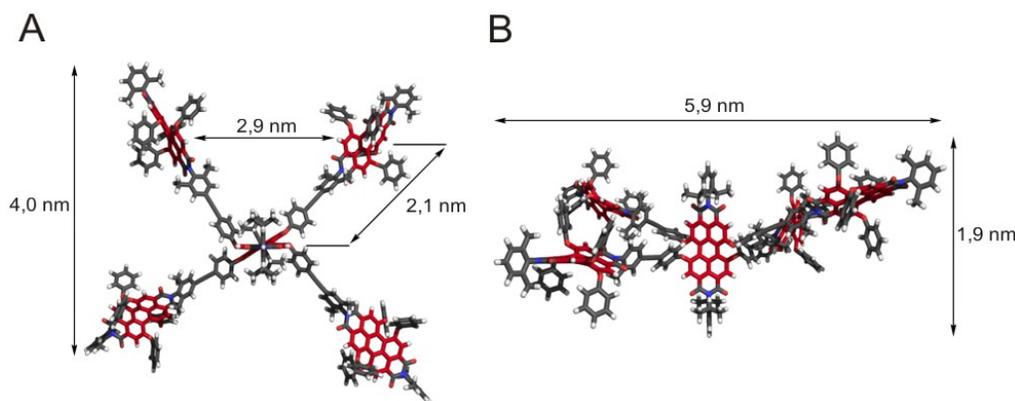


Abbildung 100: Molekularmechanisch optimierte 3D-Struktur von **139**

Optische Charakterisierung

Sollte es innerhalb des Multichromophors zu Chromophor - Chromophor Wechselwirkungen kommen, so würde sich dies in einer Verbreiterung der Spektren und/oder einer

Verschiebung der Spektren im Vergleich zu einem einzelnen PDI-Farbstoff auswirken. Abbildung 101 gibt das normalisierte Absorptions- und Emissionsspektrum von **139** in Chloroform wieder. Als Vergleichssubstanz dient das Ethin-funktionalisierte PDI **137**, dessen normalisierte Spektren ebenfalls in Abbildung 101 dargestellt sind. Sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum zeigen nahezu die gleiche Form. Die Lage der jeweiligen Maxima ist ebenfalls nahezu identisch. So liegen die Absorptionsmaxima des Multichromophors **139** bei 580, 540 und 459 nm, und das Fluoreszenzmaximum bei 611 nm. Der Extinktionskoeffizient ist mit $248000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ etwa fünffach so hoch wie der des einzelnen Farbstoffes **137**. Die Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform von nahezu 1 belegt weiterhin, dass es zu keiner fluoreszenzlöschenden Wechselwirkung zwischen den Chromophoren kommt.

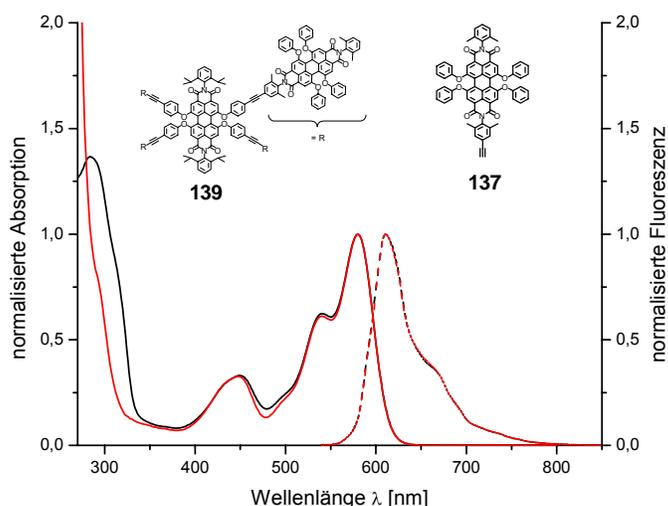


Abbildung 101: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **137** (rot) und **139** (schwarz) in CHCl_3

4.3 Untersuchungen des Energie- bzw. Elektronentransfers in Ethinyl-verbrückten Systemen

Die beiden Multichromophore **126** und **139** verbindet die Art der Chromophor-Verknüpfung. Dabei dient in beiden Fällen eine C-C-Dreifachbindung als Strukturelement dieser Verknüpfung. Der entscheidende Unterschied besteht in der Position, in der die

Ethynyl-Brücke zwischen die Chromophore eingeführt wird. Während sie in **126** die Phenylringe der Imidstrukturen miteinander verbindet, dient in **139** die *bay*-Region eines Chromophors als Verknüpfungsstelle.

Die Substitution der Imidstruktur hat gemeinhin keinen großen Einfluß auf die optischen Eigenschaften des chromophoren Gerüsts. Durch die Verdrillung des Imid-Phenylringes um 90° zur Ebene des Chromophors und durch die elektronenziehende Wirkung der Imidstruktur ist eine Konjugation zwischen dem Imid-Substituenten und dem Chromophorgrundgerüst so gut wie unterbunden. Anders sieht es dagegen für den Fall der *bay*-Substitution aus. Schon die Einführung der Phenoxy-Substituenten führt zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren.¹⁵ Weiterhin besteht über den Sauerstoff und seine freien Elektronenpaare die Möglichkeit der Konjugation zwischen Substituent und dem Chromophorgrundgerüst. *J. Q. Qu* konnte vor kurzem zeigen, dass es in einem System aus einem zentralen PDI-Chromophor mit Triphenylamin-Substituenten in der *bay*-Region des Chromophors zu konkurrierendem Energie- bzw. Elektronentransfer kommt.⁶³ Je polarer das Lösemittel gewählt wird, desto größer wird der Anteil des Elektronentransfers. Dies kann durch das Löschen der PDI-Fluoreszenz detektiert werden. Im Folgenden soll daher untersucht werden, in wie weit die unterschiedliche Verknüpfungsart der Ethynyl-Brücken in **126** und **139** Einfluss auf die optischen Eigenschaften der jeweiligen Multichromophore hat. Insbesondere soll dabei auf die Möglichkeit des Elektronentransfers eingegangen werden. Die Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit *C. Flors* aus der Arbeitsgruppe von *J. Hofkens* und *F. C. DeSchryver* an der Katholischen Universität in Leuven (Belgien). Die experimentellen Bedingungen der Messungen können der Literatur entnommen werden.¹⁵⁷

4.3.1 Darstellung geeigneter Modell-Chromophore

Die in **126** und **139** zum Einsatz kommenden Chromophore enthalten das Strukturelement der Ethynyl-Brücke, wie dargelegt, entweder in der Imidstruktur oder in der *bay*-Region. Um den Einfluss dieser Ethynyl-Brücke auf die Chromophore herauszuheben, wurden die Modell-Chromophore **147** und **149** dargestellt, die jeweils in den entsprechenden Positionen Phenyl-substituierte C-C-Dreifachbindungen enthalten. Dabei dient **147** als Modellverbindung für das zentrale PDI-Chromophor in **139** und **149** als Modellverbindung für die Chromophore in **126** und der peripheren Chromophore in **139**.

Synthetisch gelingt der Zugang zu **147** durch eine Hagihara-Reaktion des vierfach Iod-funktionalisierten Kernbausteins **138** mit einem Überschuss an Phenylacetylen (**49**) unter den schon für **139** beschriebenen Reaktionsbedingungen (Abbildung 102). Nach der Aufarbeitung erfolgt eine chromatographische Reinigung mit CH_2Cl_2 als Eluent, wobei **147** in 68%iger Ausbeute erhalten wird.

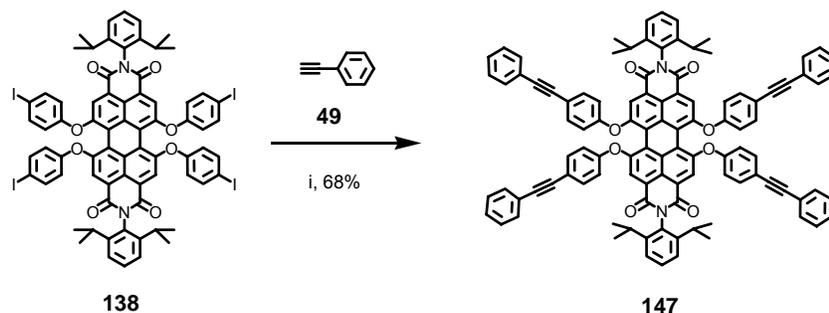


Abbildung 102: Darstellung der Modellverbindung **147** i) Phenylacetylen (**49**), CuI , PPh_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, THF/TEA, RT, 16 h, 68%

Die Modellverbindung **149** wurde von *T. Schnitzler* im Rahmen seiner Dissertation dargestellt. Die Synthese (Abbildung 103) geht von dem desymmetrisierten PDI **127** aus, das nach einer Phenoxylierung mit Phenol (**142**) in einer abschließenden Hagihara-Reaktion mit Phenylacetylen (**49**) zu **149** umgesetzt wird. Die genauen Reaktionsbedingungen sind der Literatur zu entnehmen.¹⁵⁴

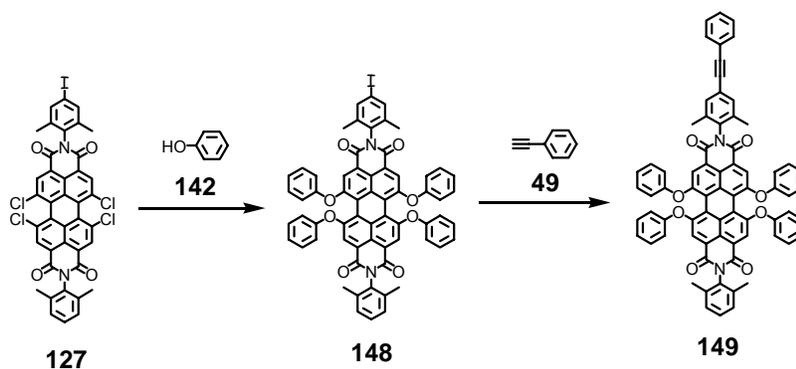


Abbildung 103: Synthese der Modellverbindung **149**

4.3.2 Untersuchungen im Ensemble

Abbildung 104 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von **126**, **139**, **147**, und **149** in Toluol. Die photophysikalischen Eigenschaften wie die Absorptions- und Emissions-

maxima sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In THF sind sowohl die Absorptionen als auch die Emissionen leicht hypsochrom verschoben. Dies kann durch die höhere Polarität und den damit verbundenen stabilisierenden Effekt des Lösemittels erklärt werden. Die Form der Absorptions- und Emissionsbanden bleibt in beiden Lösemitteln identisch, was auf eine Fluoreszenz des lokal angeregten Zustandes hindeutet. In Toluol liegen die Fluoreszenzquantenausbeuten aller Verbindungen nahe 1. Das ändert sich in THF. Während **126** und **149** dort ähnlich hohe Quantenausbeuten zeigen, fallen sie für **139** und **147** auf 0.42 bzw. 0.11 ab. Mit steigender Lösemittelpolarität steigt demnach für diese Verbindungen der Anteil strahlungsloser Deaktivierungsprozesse. Es wird deutlich, dass diese strahlungslosen Kanäle in Zusammenhang mit der Funktionalisierung der *bay*-Region zu bringen sind, da es in den Verbindungen, in denen nur Imid-funktionalisierte PDI-Chromophore vorhanden sind, zu keiner Veränderung der Fluoreszenzquantenausbeute kommt. Wie schon für die Triphenylamin-substituierten PDI-Chromophore⁶³ liegt daher der Verdacht eines photoinduzierten Elektronentransfers nahe.

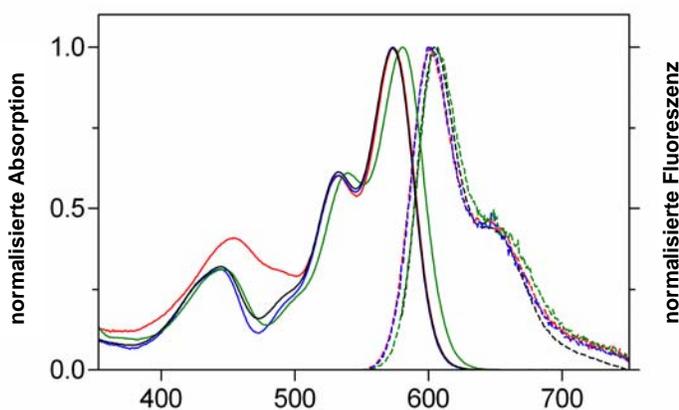


Abbildung 104: Normalisierte Absorption (durchgezogen) und Fluoreszenz (gestrichelt) von **126** (grün), **139** (schwarz), **147** (rot) und **149** (blau) in Toluol

Die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern anhand von Fluoreszenzabklingzeiten (Abbildung 105) zeigt ein ähnliches Verhalten. In Toluol weisen alle vier Verbindungen Lebenszeiten zwischen 5-6 ns auf (vergleiche Tabelle 4). Diese Werte entsprechen den typischen Lebenszeiten von PDI-Chromophoren, deren Fluoreszenz nicht gelöscht wird.¹²⁴ Modellverbindung **147** zeigt in Toluol zusätzlich eine zweite Abklingkomponente im

Subnanobereich (~ 0.5 ns), die mit 7% relativer Amplitude einen geringen Anteil einnimmt. Dieser Anteil kann einer langsamen Konformationsänderung des Chromophors aufgrund der gesunkenen Beweglichkeit der Phenoxyarme zugeordnet werden. Für **139** wird diese zusätzliche Abklingkomponente nicht beobachtet. Schnelle Energietransferprozesse, wie sie im Folgenden noch besprochen werden, sind hierfür wahrscheinlich der Grund.

In THF werden für **126** und **149** nahezu unveränderte Fluoreszenzlebenszeiten zwischen 5-6 ns erhalten. Auch hier verändert sich das Bild für **139** und **147**. Die Fluoreszenz der Modellverbindung **147** fällt monoexponentiell mit einer Abklingzeit von 1.1 ns ab und zeigt damit eine deutlich kürzere Lebenszeit. Die Fluoreszenz des Multichromophors **139** zeigt ein biexponentielles Abklingverhalten mit Abklingzeiten von 2.8 ns (86%) und 1.0 ns (14%). Die kürzere Lebenszeit stimmt dabei nahezu mit derjenigen der Modellverbindung **147** überein. Das würde bedeuten, dass die Abklingzeit von 1.0 ns der Fluoreszenzlebenszeit des zentralen PDI-Chromophors und die Abklingzeit von 2.8 ns der Fluoreszenzlebenszeit der peripheren PDI-Chromophore zuzuordnen sind. Ein weiteres Indiz dafür ist das Verhältnis der Amplituden der beiden Abklingzeiten. Mit 86% und 14% entsprechen sie etwa einem Verhältnis von 4:1.

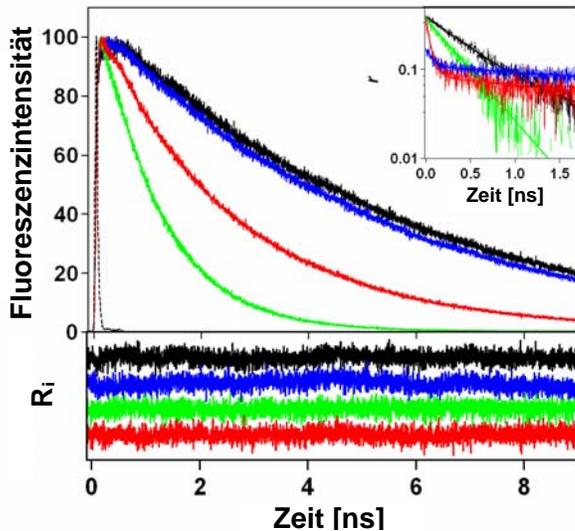


Abbildung 105: Zeitaufgelöste Abklingkurve der Fluoreszenz von **139** (blau) und **147** (schwarz) in Toluol und von **139** (rot) und **147** (grün) in THF. Unten im Bild ist die gewichtete Verteilung der Reste R_i und oben als Einschub die zeitaufgelöste Abklingkurve der Anisotropie dargestellt

Die im Vergleich zu **126** verkürzten Lebenszeiten der peripheren PDI-Chromophore von **139** sind entweder Folge der Anwesenheit der zentralen PDI-Einheit und/oder des zu **126** unterschiedlichen geometrischen Aufbaus. Da der Effekt der verkürzten Lebenszeit in Toluol nicht zu beobachten ist, kann ein Energietransfer von der Peripherie zum Kern als Ursache ausgeschlossen werden. Ebenso kommt ein Löschen der Fluoreszenz durch ein Radikal-Anion der zentralen PDI-Einheit nicht in Betracht, da dafür eine multiple Anregung des Systems notwendig ist und dies unter den Anregungsbedingungen ausgeschlossen werden kann. Der wahrscheinlichste Grund für die Verkürzung der Fluoreszenzlebenszeit ist in einer Wechselwirkung zwischen benachbarten peripheren PDI-Chromophoren oder zwischen dem zentralen PDI-Chromophor und den peripheren Chromophoren zu sehen. Eine Verstärkung der Wechselwirkungen von Toluol zum THF ist durch den flexiblen Charakter von **139** zu erklären. Während **126** ein formpersistentes Molekül darstellt, ist in **139** eine Bewegung der Phenoxyarme über die Sauerstoffbrücke möglich. Da THF das schlechtere Lösemittel darstellt, wären eine Annäherung der Chromophore und damit eine Verstärkung der Wechselwirkungen denkbar. Betrachtet man die Fluoreszenzquantenausbeute von **139** in THF genauer, deutet auch sie auf eine fluoreszenzlöschende Wechselwirkung der peripheren Chromophore hin. Ginge man von einer nahezu quantitativen Fluoreszenzeffizienz der peripheren PDI-Einheiten aus (wie sie **149** z. B. zeigt), so müsste sich eine Fluoreszenzquantenausbeute von etwa 0.8 ergeben ($(4 \times \Phi_F^{149} + 1 \times \Phi_F^{147})/5 \approx 0.8$ in THF). Mit 0.42 liegt sie aber nur etwa halb so hoch, was nur mit einer Löschung der Fluoreszenz der peripheren Chromophore erklärt werden kann. Eine Form der Wechselwirkung, für die multichromophore Systeme bekannt sind, ist die des Energie-Hoppings bzw. -Transfers.¹⁵⁸⁻¹⁶¹ Das Energie-Hopping zwischen gleichen PDI-Chromophoren wurde schon für Polyphenylen-Dendrimere **88** in Kapitel 3.4.4 beschrieben. Dort diente es aller Wahrscheinlichkeit nach zur räumlichen Annäherung angeregter Chromophore für die anschließende Singulett-Singulett-Auslöschung. Für **139** lassen sich zwei Arten des Energietransfers beschreiben: zum einen das schon erwähnte Energie-Hopping zwischen gleichen Chromophoren (hier also zwischen den peripheren PDI-Chromophoren) und zum anderen ein Energietransfer zwischen den peripheren und dem zentralen PDI-Chromophor. Eine Möglichkeit, solche Energietransferprozesse zu detektieren, bieten zeitaufgelöste Fluoreszenz-Polarisationsexperimente.¹⁶⁰ Dabei wird die zu untersuchende Substanz in Lösung mit polarisiertem Licht angeregt und die Fluoreszenzanisotropie des Moleküls bestimmt. Die Methode beruht auf der Tatsache,

dass nur diejenigen Chromophore, deren Absorptions-Übergangsdipolmomente parallel zur Anregungsebene ausgerichtet sind, zur Fluoreszenz angeregt werden können. Die Emission erfolgt dann in einer spezifischen Richtung relativ zur Ausrichtung des polarisierten Anregungslichtes. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, wie sich diese Emissions-Polarisationsrichtung ändern kann. Zum einen kann sich das Molekül während des angeregten Zustandes bewegen und eine Rotation durchführen. Dadurch kommt es zu einer Veränderung der Ausrichtung und damit zu einer veränderten Emissionspolarisation. Die andere Möglichkeit beinhaltet einen intramolekularen Energietransfer. Erfolgt der Energietransfer auf einen Chromophor, der eine zum ursprünglich angeregten Chromophor unterschiedliche Ausrichtung besitzt, so erfolgt ebenfalls eine Polarisationsänderung. Anhand von zeitaufgelösten Abklingkurven der Fluoreszenzanisotropie, wie sie als Einschub in Abbildung 105 für **139** und **147** dargestellt sind, lassen sich die jeweiligen Zeitkonstanten bestimmen (vergleiche Tabelle 4). Die Modellverbindung **147** zeigt sowohl in Toluol als auch in THF ein monoexponentielles Abklingverhalten mit Anisotropie-abklingzeiten von 0.4 - 0.6 ns. Dies kann einer Rotation des Chromophors zugeordnet werden. Die Werte für β liegen in beiden Lösemitteln nahe der maximalen Anisotropie (r_0) von 0.4 und zeigen eine nahezu parallele Ausrichtung zwischen dem Absorptions- und dem Emissions-Übergangsdipolmoment der Chromophore,¹⁵⁸ wie sie zuvor bereits für andere PDI-Derivate beschrieben wurde.¹⁶² Für **126** und **139** werden ähnliche biexponentielle Abklingzeiten erhalten. Die langsamere Komponente im Nanosekundenbereich kann wiederum der Rotation zugeordnet werden, während die wesentlich schnellere Abklingzeit von 50 – 110 ps einem intramolekularem Energie-Hopping bzw. -Transfer zugeschrieben werden kann. Die Werte von **139** müssen als ein Mittelwert einer komplexen Verteilung von möglichen Orientierungen und Abständen zwischen den Chromophoren betrachtet werden. Mit Hilfe der Gleichung für den Försterenergietransfer (siehe Kapitel 9.4.1, Gleichung 4) kann für eine Zeitkonstante von 100 ps ein korrespondierender Chromophorabstand von etwa 4.0 nm errechnet werden. Dies entspricht in etwa dem Abstand zweier sich gegenüberliegender peripherer PDI-Chromophore.

Der Prozess des Energie-Hoppings steht in Beziehung zum Brechungsindex des Lösemittels ($\kappa_{\text{hop}} \sim n^{-4}$). So kann die schnellere Energietransferrate in THF erklärt werden.¹⁵⁹ Sowohl für **126** als auch für **139** weicht die Addition der Werte für β ($\beta_1 + \beta_2 = 0.14$) stark von der maximalen Anisotropie r_0 (0.36) ab, was die Existenz zusätzlicher Prozesse nahelegt. Diese Prozesse müssen so schnell sein, dass sie aufgrund

der limitierten Zeitauflösung des Experimentaufbaus nicht aufgelöst werden können. Dies kann ein Energie-Hopping zwischen benachbarten Chromophoren und/oder einen Energietransfer zwischen den peripheren und dem zentralen PDI-Chromophor beinhalten. Andere Möglichkeiten für schnelle Relaxationsprozesse sind die schon in Kapitel 3.4.4.1 beschriebenen Excimer-Formationen oder die Singulett-Singulett-Auslöschung.^{159,160,163}

Tabelle 4 : Photophysikalische Eigenschaften von 126, 139, 147 und 149 in Toluol und THF

	Toluol				THF			
	126	139	147	149	126	139	147	149
$\lambda^{\text{Abs}}_{\text{max}}$ [nm]	579	573	573	573	573	569	568	569
$\lambda^{\text{Fluo}}_{\text{max}}$ [nm]	606	604	602	602	603	601	601	600
Φ_{F}	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	0.42	0.11	0.96
τ_{F} [ns]	5.3	5.1	5.3 (93%) ~0.5 (7%)	5.3	5.6	2.8 (86%) 1.0 (14%)	1.1	5.6
Θ_1 [ns] (β_1)	1.4 (0.02)	3.1 (0.05)	0.56 (0.36)	a	1.0 (0.02)	3.1 (0.06)	0.38 (0.37)	a
Θ_2 [ns] (β_2)	80 (0.12)	110 (0.09)	-	a	51 (0.28)	53 (0.23)	-	a

^a nicht gemessen

4.3.2.1 Femtosekundenauflösende transiente Absorptionsspektroskopie (femtosecond transient absorption spectroscopy)

Die Beteiligung eines Elektronentransfers an der Fluoreszenzlöschung kann durch die Absorption des entstehenden Radikal-Anions bestätigt werden. Dazu muss das zu untersuchende Molekül mit einem Lichtpuls angeregt werden, wobei falls möglich, das Radikal-Anion photoinduziert entsteht. Durch eine Absorptionsspektroskopie des angeregten Moleküls kann nun die Absorption des Radikal-Anions untersucht werden. Für PDI-Chromophore ist es bekannt, dass ihre Radikal-Anionen bei Wellenlängen über 680 nm absorbieren.^{164,165} Im gleichen Bereich wird allerdings auch die Absorption des ersten angeregten Singulettzustandes zu höher angeregten Singulettzuständen ($S_1 \rightarrow S_n$) erwartet.¹⁶⁶ In dem polareren Lösemittel THF erfährt **147** die deutlichste Verminderung

der Fluoreszenzquantenausbeute. Der Anteil des Elektronentransfers an der Fluoreszenzlöschung scheint hierbei am ausgeprägtesten zu sein, weshalb **147** für die oben beschriebene transiente Absorptionsspektroskopie eingesetzt wird. Die primäre Anregung erfolgt dabei bei 580 nm. Zum Vergleich dient mit **17** ein PDI-Chromophor, bei dem aufgrund der fehlenden Ethin-Funktion ein Elektronentransfer nicht zu erwarten ist. Die entsprechenden transienten Absorptionsspektren sind in Abbildung 106 dargestellt. Beide Verbindungen zeigen eine breite Absorptionsbande bei Wellenlängen von über 680 nm, also in dem Bereich des $S_1 \rightarrow S_n$ Übergangs und der Radikal-Anion-Absorption. Bei niedrigeren Wellenlängen um 580 nm überlappt die Entleerung des Grundzustandes mit der stimulierten Emission. Das „unfunktionalisierte“ PDI **17** zeigt oberhalb 680 nm eine monoexponentielle Fluoreszenzabklingkurve mit einer Lebenszeit von etwa 5 ns. Die Abklingkurve des *bay*-funktionalisierten PDI-Chromophors **147** entspricht dagegen einem biexponentiellen Abklingverhalten mit Lebenszeiten von 185 ps und 1 ns. Die Lebenszeit von 185 ps kann der Formierung und die Lebenszeit von 1 ns der Abklingzeit des Radikal-Anions zugeordnet werden. Die Absorption des Radikal-Kations der Phenylacetylen-Einheiten liegt bei 620-630 nm,¹⁶⁷ wird aber von der Entleerung des Grundzustandes und der stimulierten Emission überlagert. Für **17** und **147** lassen sich oberhalb von 680 nm noch weitere sehr schnelle Komponenten (<10 ps) finden, die in Übereinstimmung mit den Ergebnissen ähnlicher Substanzen^{166,168} Schwingungs- und Lösemittelrelaxationen zugeordnet werden können.

Aus den für die Absorption gemessenen Lebenszeiten ergibt sich eine Übergangsrate für die direkte Bildung des Radikal-Anions von $k_{CT} = 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ($k_{CT} = 1/185\text{ps}$). Sie liegt aber deutlich höher als die Übergangsrate für den gleichen Vorgang, die sich anhand der Fluoreszenzquantenausbeute und der mittels zeitaufgelöster Einzelphotonenzählung bestimmten Abklingzeit berechnen lässt ($k_{CT} = 9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).¹⁶⁹ Das zeigt, dass das Abklingen der Fluoreszenz, wie sie durch zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung erhalten wird, einer weitaus komplexeren Situation entspricht, in der der Ladungstransfer-Zustand innerhalb einer Nanosekunde zu einem ersten angeregten Zustand (S_1) rekombiniert und damit in einer verzögerten Fluoreszenz resultiert. Ein ähnliches Verhalten mit vergleichbaren photophysikalischen Parametern und Übergangsraten konnte für ein Donor-Akzeptor-System aus Pyren und PDI beschrieben werden.¹⁶⁶

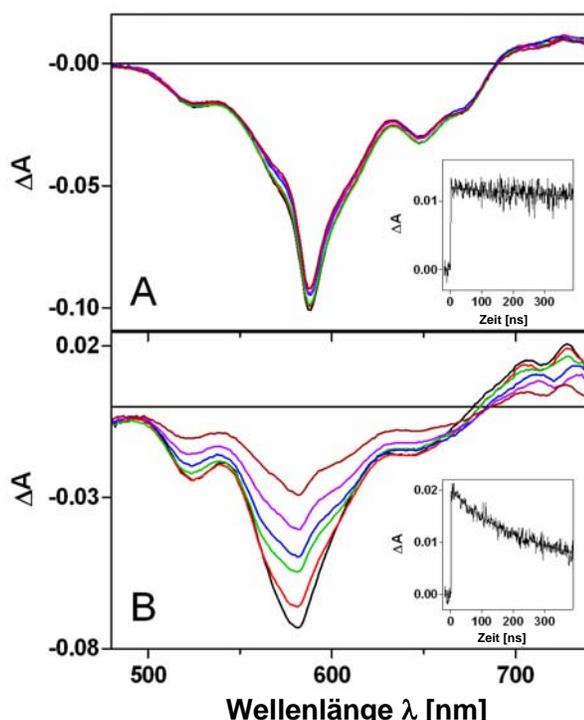


Abbildung 106: Transiente Absorptionsspektren von **17** (A) und **147** (B) bei 2 (schwarz), 10 (rot), 50 (grün), 100 (blau), 200 (rosa) und 400 ps (braun) in THF. Jeweils als Einschub sind die zeitaufgelösten Signale und die Funktionen bei 735 nm dargestellt

Die femtosekundaufauflösende transiente Absorptionsspektroskopie von **139** in THF führt zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie für **147** erhalten werden. Oberhalb von 680 nm ergeben sich Abklingkurven, die neben einer Komponente mit einer Abklingzeit von 200 ps eine Komponente im Nanosekundenbereich aufweist. Die zu **147** ähnlichen Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die peripheren PDI-Chromophore keinen großen Einfluss auf die Elektronentransfer-Eigenschaften des zentralen PDI-Chromophors haben. Ergänzend muss erwähnt werden, dass in **139** oberhalb von 680 nm eine schnelle Komponente im zweistelligen Pikosekundenbereich auftritt, die mit einer Singulett-Singulett-Auslöschung zwischen den Chromophoren in Verbindung gebracht werden kann. Auf diese Auslöschung geht Kapitel 4.3.4.1 genauer ein und belegt damit diese Vermutung.

4.3.3 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie bietet eine vielseitige Möglichkeit, elektroaktive Substanzen zu untersuchen. Die bisherigen Ergebnisse sprechen sowohl im Falle des Multichromophors **139** als auch im Falle der Modellverbindung **147** für die Existenz eines Elektronentransfers von den Phenylacetylen-Gruppen auf den zentralen Chromophor. Die Cyclovoltammetrie soll daher im Folgenden zur Bestimmung der Triebkraft für einen photoinduzierten Elektronentransfer verwendet werden. Die in dieser Arbeit beschriebene Klasse der Rylenefarbstoffe wurde bereits detaillierten cyclovoltammetrischen Studien unterzogen, wobei Diimid-Chromophore, wie das PDI und das TDI, eine Einelektronenoxidation sowie eine Zweielektronenreduktion zeigen.¹⁷⁰ Auch Elektronentransferprozesse von einer Triphenylamin-Einheit zu einem PMI-Chromophor wurden cyclovoltammetrisch untersucht.¹⁷¹ Abbildung 107A zeigt die Oxidation und die Reduktion von **139** in CH₂Cl₂. Auch hierbei zeigt sich nur eine Oxidationsstufe mit einem Halbstufenpotential von 1.30 V und zwei Reduktionsstufen mit Halbstufenpotentialen von -0.71 und -0.90 V. Der Abstand dieser beiden Reduktionsstufen entspricht denen bereits in der Literatur veröffentlichten Werten¹⁷⁰ und kann somit der Aufnahme von jeweils einem Elektron zugeordnet werden.

Für **147** ergeben sich ähnliche Reduktions- und Oxidationspotentiale (Abbildung 107B). Die Oxidation verläuft allerdings nicht reversibel. Auch eine Erhöhung des Potentialvorschubs von 100 mV/s auf 1 V/s führt nicht zu einer Reversibilität. Langsame Deaktivierungsprozesse, wie sie als Grund für die Irreversibilität der Oxidation anderer Rylenechromophore beschrieben wurden,¹⁷⁰ können daher ausgeschlossen werden. Ein möglicher Grund für die Irreversibilität kann eine Deaktivierung der Oxidationsstufe aufgrund einer Dimerisierung der endständigen Phenylgruppen der Phenoxy-Substituenten sein. Solche Dimerisierungsvorgänge sind unter anderem bei Triphenylaminen bekannt und erfolgen dort über die *para*-Position der Phenylringe.^{172,173} In **139** sind diese Positionen durch die Imidstrukturen der peripheren Chromophore blockiert, was als Grund für ein Ausbleiben der Dimerisierung und dem Erhalt der Reversibilität in Betracht gezogen werden kann.

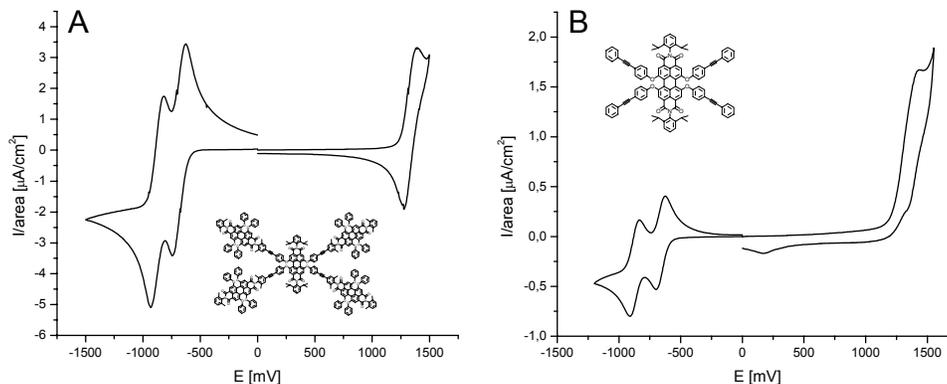


Abbildung 107: Cyclovoltammogramme des Multichromophors 139 (A) sowie des bay-funktionalisierten Modell-Chromophors 147 in CH_2Cl_3 bei 100mV/s Potentialvorschub

Anhand der Redox-Potentiale lässt sich die Triebkraft für einen photoinduzierten Elektronentransfer von den Biphenylacetylen-Einheiten zu dem zentralen PDI-Chromophor bestimmen. Die dafür eingesetzte Gleichung (Gleichung 2) entspricht einer Variation der Rehm-Weller-Gleichung¹⁷⁴ und berücksichtigt die Tatsache, dass die Redoxpotentiale des Donors ($E^{ox}(D)$) und des Akzeptors ($E^{red}(A)$) nicht in dem gleichen Lösemittel bestimmt wurden, in dem die freie Reaktionsenthalpie ΔG_{es} des photoinduzierten Elektronentransfers berechnet werden soll.^{175,176}

$$\Delta G_{es} = e(E^{ox}(D) - E^{red}(A)) - E_{00} - X \quad \text{Gleichung 2}$$

$$\text{mit } X = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s R_0} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{ref}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)$$

e bezeichnet dabei die Ladung eines Elektrons. E_{00} ist die Energie des Singulett-Zustandes. Sie berechnet sich anhand der Wellenlänge, an der sich Absorption und Emission schneiden. Für **139** liegt dies bei 588 nm vor, woraus sich eine Energie von 204 kJ/mol ergibt. ϵ_0 entspricht der Dielektrizitätskonstante von Vakuum ($8,85 \cdot 10^{-12}\text{ F/m}$), ϵ_s der Dielektrizitätskonstante des Lösemittels (Toluol: $2,38\text{ F/m}$; THF: $7,5\text{ F/m}$). R_0 gibt den Abstand zwischen den Mittelpunkten des Donors und des Akzeptors an (berechnet anhand molekularmechanischer Geometrieberechnungen: $1,2 \cdot 10^{-9}\text{ m}$). r^+ und r^- bezeichnen die Radien der resultierenden Ladungen (ebenfalls berechnet anhand molekularmechanischer

Geometrieberechnungen: Kation des Biphenylacetylen = $8.0 \cdot 10^{-12}$ m; Anion des PDI-Chromophors = $4.0 \cdot 10^{-12}$ m). ϵ_{ref} gibt die Dielektrizitätskonstante des Cyclovoltammetrie-Lösemittels an (CH_2Cl_2 : 9.2 F/m).

Die auf diese Weise berechnete Triebkraft für den photoinduzierten Elektronentransfer liegt für THF bei -19 kJ/mol und für Toluol bei $+22$ kJ/mol. Das bereits erwähnte Donor-Akzeptor-System aus Pyren und PDI, das ein ähnliches Elektronentransferverhalten zeigt, verfügt über eine vergleichbare Triebkraft von -9 kJ/mol.¹⁶⁶

4.3.4 Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen

Das Phänomen des konkurrierenden intramolekularen Energie- und Elektronentransfers kann auch auf Basis eines einzelnen Moleküls nachgewiesen werden. Ähnlich der im Ensemble durchgeführten zeitaufgelösten Anisotropiemessung kann die zeitliche Veränderung der Emissionspolarisation auch anhand eines einzelnen Moleküls beobachtet werden. Dazu wird das Molekül über ein konfokales Fluoreszenzmikroskop (siehe auch Kapitel 9.3.1) mit polarisiertem Licht angeregt und die Abweichung der Emissionspolarisation mittels zweier unabhängiger Detektoren gemessen.⁸⁹ Ein Detektor misst dabei im Bezug zur Anregungspolarisation die Intensität der senkrecht-polarisierten Fluoreszenz (I_s), der zweite Detektor die Intensität der parallel-polarisierten Fluoreszenz (I_p). Der Grad der Polarisation lässt sich durch Gleichung 3 berechnen.

$$P = \frac{I_p - GI_s}{I_p + GI_s} \quad \text{Gleichung 3}$$

G entspricht einem Korrekturfaktor, der die unterschiedlichen Effizienzen der Detektoren beider Kanäle berücksichtigt (in diesem Beispiel 0.81). Abbildung 108 zeigt eine Fluoreszenzzeitspur von **139** in PMMA. Die Signale der beiden Detektoren sind in grau bzw. schwarz dargestellt. Man erkennt mehrere Intensitätsniveaus, die dem stufenweise auftretenden Ausbleichen der Chromophore zugeordnet werden können. Die Wechsel der Fluoreszenzintensitäten werden von einem stufenweise auftretenden Wechsel der Emissionspolarisation begleitet. Dieses Phänomen konnte bereits für andere multichromophore Systeme beobachtet werden⁸⁹ und ist auf einen intramolekularen Energietransfer zurückzuführen. Die Fluoreszenz geht dabei immer von dem energetisch am niedrigsten liegenden Chromophor aus. Dieser Chromophor dient als Energiefalle, und

solange dieser Chromophor aktiv ist, findet ein intramolekularer Energietransfer von allen anderen Chromophoren des Systems hin zu der Energiefalle statt. Sobald der Chromophor ausbleicht, fungiert der energetisch nächst niedriger liegende Chromophor als Energiefalle, woraus sich ein Wechsel der Emissionspolarisation ergibt. Neben dem Ausbleichen kann auch eine temporäre Stabilisation eines Chromophors durch die Umgebungsmatrix zu einem Wechsel des emittierenden Chromophors und damit zum Wechsel der Polarisation führen.⁸⁹ Neben der Fluoreszenz und der Polarisation ändert sich in Abhängigkeit der Zeit auch die Fluoreszenzlebenszeit. Der stufenweise auftretende Wechsel belegt auch hier den Wechsel der Energiefälle und die Existenz von intramolekularem Energietransfer. Ein Teil der Fluoreszenzlebenszeiten variiert zwischen 5-6 ns. Diese Werte sind charakteristisch für PDI-Chromophore, deren Fluoreszenz nicht gelöscht wird und decken sich mit den Werten der Ensemble-Messungen (vergleiche Tabelle 4). Der andere Teil, der wesentlich niedrigere Werte für die Fluoreszenzlebenszeiten aufweist, deutet auf einen intramolekularen Lösch-Effekt hin. Sehr wahrscheinlich rühren die Lebenszeiten zwischen 5-6 ns von der Fluoreszenz der peripheren Chromophore her, während eine durch Elektronentransfer gelöschte Fluoreszenz der zentralen Chromophor-Einheit mit 2 ns abklingt. Für diesen Elektronentransfer stellt PMMA ein ausreichend polares Medium dar.

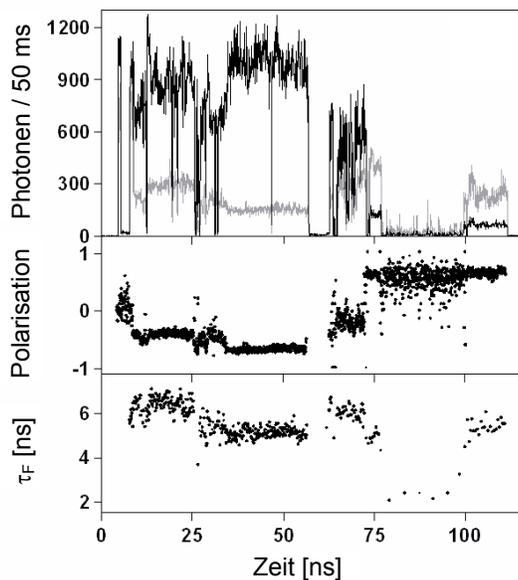


Abbildung 108: Fluoreszenzzeitkurve von 139 in PMMA und Umgebungsbedingungen (die Signale der beiden Detektoren sind in grau und schwarz wiedergegeben) mit den zeitaufgelösten Polarisationen und Fluoreszenzlebensdauern

Die Fluoreszenzzeitspur von **139** zeigt neben den beschriebenen Intensitätswechseln auch eine sehr große Anzahl an kollektiven Aus-Zeiten, die teilweise mehrere Sekunden anhalten. Sie sind sowohl in kontinuierlicher als auch in gepulster Anregung zu beobachten. Wie schon in Kapitel 3.4.4 dargelegt, können diese Aus-Zeiten nicht mit der Besetzung des Triplettzustandes erklärt werden, da die Lebenszeit eines Triplettzustandes im Allgemeinen nur im Bereich von mehreren Hundert Mikrosekunden liegt. Als ein Auslöser der langen kollektiven Aus-Zeiten werden ladungstrennte Zustände angesehen, wie sie durch einen Elektronentransfer entstehen.^{134,140,177,178} Diese Ladungstrennung kann entweder zwischen zwei Chromophoren oder zwischen einem Elektronendonator und einem Akzeptor erfolgen. Wie Abbildung 109 zeigt, treten die langen Aus-Zeiten sowohl für die beiden Multichromophore **126** und **139** als auch für das *bay*-funktionalisierte Modell-Chromophor **147** auf. Keine Aus-Zeiten werden dagegen für den Imid-funktionalisierten Modell-Chromophor **149** beobachtet. Das zeigt, dass ein Elektronentransfer von den Ethin-Funktionen über die *bay*-Region zum Chromophor stattfindet, über die Imidstruktur aber ausbleibt. Das Auftreten der Aus-Zeiten ist abhängig von der eingestrahlten Energie. Während bei gepulster Anregung von $\sim 2 \text{ kW/cm}^2$ etwa 40-50% der Moleküle von **126** und **139** Fluoreszenzzeitspuren zeigen, die zu Abbildung 109 vergleichbare sind, so erhöht sich die Frequenz der Aus-Zeiten mit steigender Anregungsenergie.

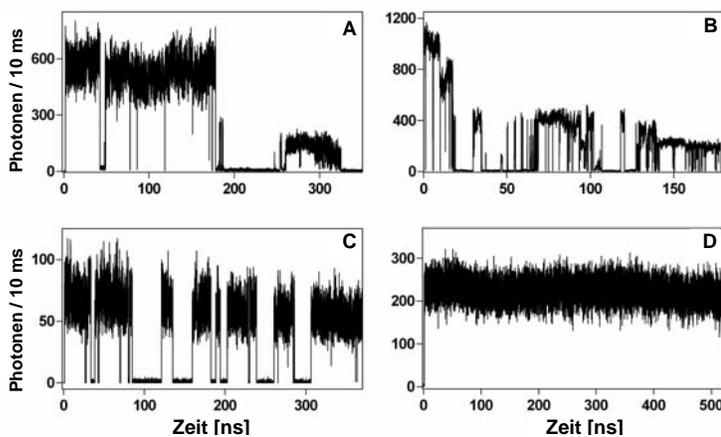


Abbildung 109: Fluoreszenzzeitspuren von 126 (A), 139 (B), 147 (C) und 149 (D) unter Umgebungsbedingungen

Einen weiteren sehr deutlichen Einfluss auf die Aus-Zeiten hat die Anwesenheit von Sauerstoff. So zeigen unter Stickstoffatmosphäre weniger als 5% der Moleküle von **126**,

139 und **147** die besagten Aus-Zeiten (vergleiche Abbildung 110). Dies steht im klaren Gegensatz zu den Beobachtungen, die für die PMI-beladenen Dendrimere aus Kapitel 3 gemacht werden. Dort hat die Anwesenheit von Sauerstoff aufgrund seines Triplettlöschenden Effektes einen reduzierenden Einfluss auf die Aus-Zeiten. Für die PDI-beladenen Multichromophore scheint weniger der Triplettzustand, sondern vielmehr die Möglichkeit eines intramolekularen Elektronentransfers den Ausschlag für lange Aus-Zeiten zu geben. Da die Anwesenheit von paramagnetischem Sauerstoff das intersystem crossing eines ladungstrennten Singulettzustandes in einen ladungstrennten Triplettzustand beschleunigt,¹⁷⁹ könnte Sauerstoff an der Bildung langlebiger, ladungstrennter Zustände beteiligt sein.

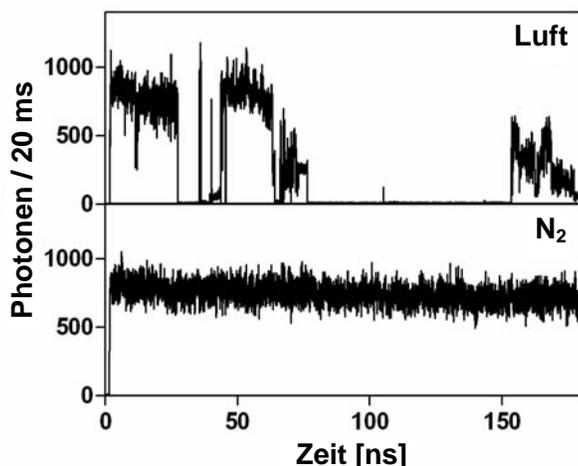


Abbildung 110: Einfluss von Sauerstoff auf die langen Aus-Zeiten in **139 (PMMA, kontinuierliche Anregung)**

Es könnte erwartet werden, dass die eingesetzte Polymermatrix (PS und PMMA) einen Einfluss auf das Verhalten der Aus-Zeiten hat. So besitzt PMMA die höhere Polarität und ist somit günstiger für einen eventuellen Elektronentransfer. Tatsächlich zeigt sich aber in beiden Polymeren ein ähnliches Verhalten der Aus-Zeiten. Die Stabilisierung der ladungstrennten Zustände im PMMA wird wahrscheinlich durch die größere Durchlässigkeit des Polystyrols für Sauerstoff¹⁸⁰ kompensiert. Auch hierbei wird die große Abhängigkeit der Aus-Zeiten von der Konzentration an Sauerstoff deutlich.

Anhand von Autokorrelationskurven der Fluoreszenzzeitpuren kann die Quantenausbeute für die Bildung der langen Aus-Zeiten bestimmt werden.¹⁸⁰ Sie liegt für **139** bei $\sim 10^{-7}$.

Eine Analyse der Aus-Zeiten nach ihren Häufigkeiten und ihren Zeitspannen ergibt eine power-law Verteilung der Formel: $P(\tau_{\text{off}}) = P_0 \tau_{\text{off}}^{-m}$ (Abbildung 111). Dieses Verhalten konnte schon anhand anderer multichromophorer PDI-Systeme beobachtet werden und wurde mit einem Elektronentransfer bzw. Tunnelprozess zwischen Chromophor und der Matrix in Verbindung gebracht.^{178,181-184} Im Gegensatz zur Frequenz der Aus-Zeiten ist der Exponent m abhängig von der Matrix-Polarität und nimmt Werte von 1.4 für PMMA und 1.7 für PS an. Der niedrigere Wert für PMMA steht im Einklang mit der höheren Polarität des Polymers, die den angesprochenen Elektronentransfer zwischen Chromophor und Matrix stabilisieren kann. Die entsprechenden Graphen für PMMA und PS sind in Abbildung 111 dargestellt.

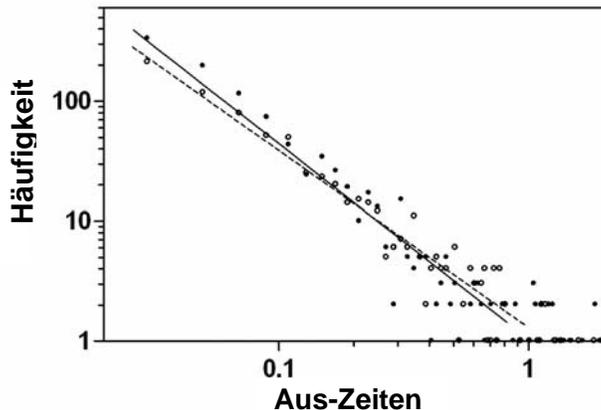


Abbildung 111: Histogramm der Länge der Aus-Zeiten von jeweils 40 Molekülen von 139 mit den dazugehörigen power-law Verteilungen in PMMA (Ringe, $m = 1.4$ (gestrichelt)) und PS (Punkte, $m = 1.7$ (durchgezogen))

4.3.4.1 Einzelphotonenemission

Im vorangegangenen Abschnitt konnte sowohl durch Messungen im Ensemble, als auch auf Einzelmolekül-Niveau gezeigt werden, dass ein Elektronentransfer von den Ethin-Funktionen auf den Chromophor stattfindet, sobald sich die Ethin-Funktionen in der *bay*-Region des Chromophors befinden. Dies wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Möglichkeit der Konjugation zwischen den Ethin-Gruppen und dem chromophoren System begünstigt. Die Konjugation ist im Falle der Imidsubstitution durch die

Verdrillung der Imidstruktur aufgehoben. In Kapitel 3.4.4 wurde bereits gezeigt, dass sich multichromophore, PDI-beladene Systeme aufgrund effizienter Singulett-Singulett-Auslöschung als Einzelphotonenemitter verhalten. Der folgende Abschnitt soll nun anhand der Ethinyl-verbrückten Multichromophore **126** und **139** die interessante Fragestellung klären, ob und wenn ja, in wie weit sich der beobachtete Elektronentransfer in **139** auf das Verhalten als Einzelphotonenemitter auswirkt.

Abbildung 112 zeigt die Fluoreszenzzeit Spuren von **139** (Abbildung 112A) und **126** (Abbildung 112B) mit den entsprechenden N_c/N_L -Werte, die sich für jeweils 50000 Photonen ergeben. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre, da sich im vorangegangenen Abschnitt gezeigt hat, dass eine sauerstofffreie Umgebung die ungewollten Aus-Zeiten erheblich reduziert. Für beide Moleküle schwanken die N_c/N_L -Werte über die gesamte Zeitspur betrachtet um 0.2. Diese niedrigen Werte charakterisieren beide Verbindungen als Einzelphotonenemitter. Ein entscheidender Unterschied zwischen den Werten beider Verbindungen ist nicht zu erkennen. Gegen Ende der Zeitspur tendieren die N_c/N_L -Verhältnisse zu höheren Werten. Aufgrund der zu diesem Zeitpunkt gesunkenen Fluoreszenzintensitäten kann dies mit einem verminderten Signal-Rausch-Verhältnis erklärt werden.

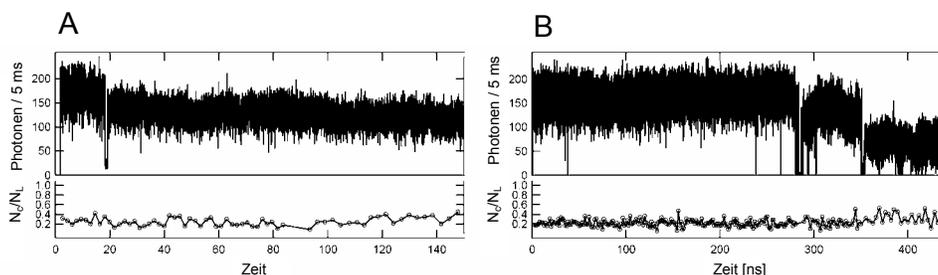


Abbildung 112: Fluoreszenzzeit Spuren von 139 (A) und 126 (B) unter Stickstoffatmosphäre mit den entsprechenden N_c/N_L -Werten (berechnet alle 50000 Photonen)

Für die in Abbildung 113 nach ihrer Häufigkeit aufgezeigte Verteilung der N_c/N_L -Werte wurden nur die ersten Intensitätsniveaus der jeweiligen Fluoreszenzzeit Spuren betrachtet. Da die unter Umgebungsbedingungen auftretenden Aus-Zeiten zumeist erst zu einem späteren Zeitpunkt der Fluoreszenzzeit Spur auftreten, erklären sich auch die nur geringfügigen Unterschiede zwischen dem Verhalten unter Umgebungsbedingungen und in einer sauerstofffreien Atmosphäre. Für beide Verbindungen erkennt man, dass die

Werte um 0.2 schwanken. Es muss beachtet werden, dass diese Werte keine Korrektur der Untergrundstrahlung enthalten und sich somit wahrscheinlich ein bisschen schlechter darstellen. Nichtsdestotrotz liegen die Werte beider Verbindungen über denen, die sich unter vergleichbaren Bedingungen sowohl für die PMI-beladenen Polyphenylendendrimere **74** und **93** als auch für das PDI-beladene Polyphenylen-Dendrimer **88** ergeben.

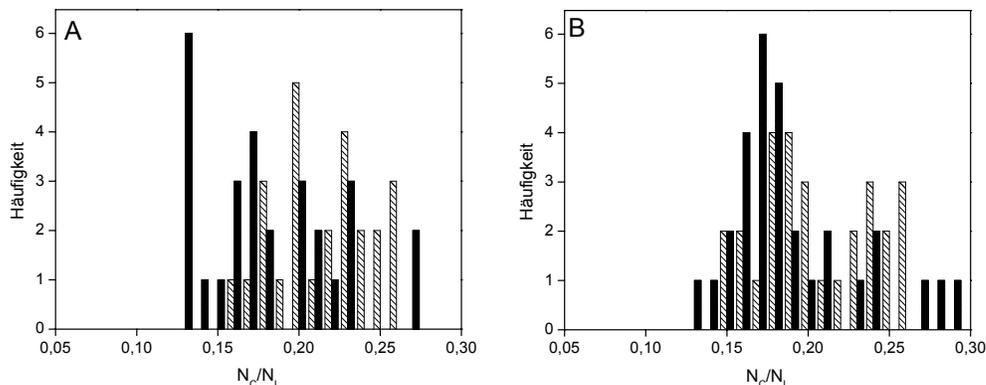


Abbildung 113: Histogramm der N_c/N_L -Werte für **139 (A) und **126** (B) unter Umgebungsbedingungen (schwarze Balken) und Stickstoffatmosphäre (gestreifte Balken)**

Die Mandel-Parameter Q von **139** und **126**, die sich aus der Anzahl der detektierten Photonen und der Varianz ermitteln lassen (vergleiche Kapitel 3.4.3.1), zeigen für die ersten Intensitätsniveaus unter Stickstoffatmosphäre einen Mittelwert von -0.3 und ein Maximum von -0.6. Damit liegt die Güte beider Einzelphotonenemitter im vergleichbar guten Bereich, wie die des vierfach PMI-beladenen Polyphenylen-Dendrimers **93**. Dies ist insofern interessant, als dass die Zeitkonstante der für die Einzelphotonenemission essentiellen Singulett-Singulett-Auslöschung im Falle von PDI mit 100 ps¹⁸⁵ zehnmal höher ist als die von PMI.¹⁸⁶ Obwohl die Singulett-Singulett-Auslöschung in PMI-beladenen Multichromophoren also rund zehnmal schneller erfolgt, ist die Güte der PMI-beladenen Multichromophore nicht höher, als die der PDI-beladenen Multichromophore. Auch im Falle der Mandel-Parameter zeigt sich kein erkennbarer Unterschied zwischen **139** und **126**. Die Variation der Ethin-Substitution scheint daher keinen Einfluss auf die Eigenschaften dieser Multichromophore als Einzelphotonenquelle zu haben.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Kapitel war der Aufgabe gewidmet, hochfluoreszente Perylen-Farbstoffe in die Struktur Ethinyl-verbrückter Dendrimere einzufügen. Dabei sollten die Farbstoffe selbst als Verzweigungsbausteine dienen, um somit im Vergleich zu den Polyphenylen-Dendrimern des vorherigen Kapitels den synthetischen Aufwand sowie die geometrischen Ausmaße zu verringern. Ein zusätzlicher Antrieb für die Verwendung der Ethinyl-Brücken war die Synthese multichromophorer Systeme, in denen es nicht zu Konstitutions- und/oder Rotationsisomeren kommt und somit verlässliche Aussagen über den Abstand der Farbstoffe im multichromophoren System ermöglichen.

Im ersten Teil des Kapitels gelang die Darstellung des A₂B-Verzweigungsbausteins **116**, der die Verknüpfung der Chromophore über die Imidstruktur und damit den Erhalt der Formpersistenz gewährleistet. Entscheidend für die Synthese des Verzweigungsbausteins ist hierbei die Darstellung des Anilin-Derivats **102** mit zwei geschützten Ethin-Gruppen, das durch eine geeignete Syntheseführung ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol (**110**) in großen Mengen zugänglich ist. Eine erste Generation eines solchen Imid-verknüpften Multichromophors (**126**) zeigt keine Anzeichen starker intramolekularer Wechselwirkungen der Chromophore und deutet auf eine gute Separierung der Chromophore hin. Der Extinktionskoeffizient liegt viermal höher als der des einzelnen Chromophors, und die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen in apolaren und polaren Lösemitteln nahe 1.

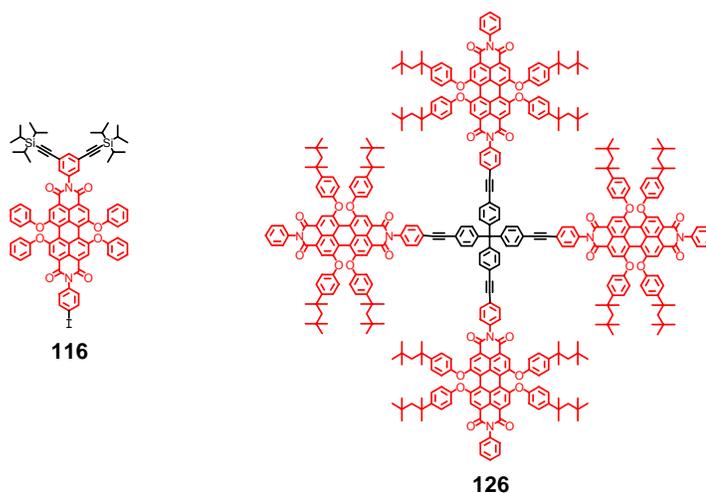


Abbildung 114: Strukturformeln des A₂B-Verzweigungsbausteins **116** sowie des Imid-verknüpften Multichromophors **126**

Im zweiten Teil des Kapitels erfolgte die Darstellung des A₄B-Verzweigungsbausteins **128**. Hierbei ist die Verknüpfung der Chromophore über die *bay*-Region der Farbstoffe vorgegeben und bietet somit die Möglichkeit der Synthese von Systemen mit einem erhöhten Farbstoffanteil. Eine erste Generation eines solchen *bay*-verknüpften Multichromophors (**128**) zeigt trotz der möglichen Beweglichkeit des Systems durch die Drehbarkeit um die Bindung zum Sauerstoff der Phenoxy-Substituenten in apolaren Lösemitteln ähnliche optische Eigenschaften wie das Imid-substituierte Multichromophor **126**.

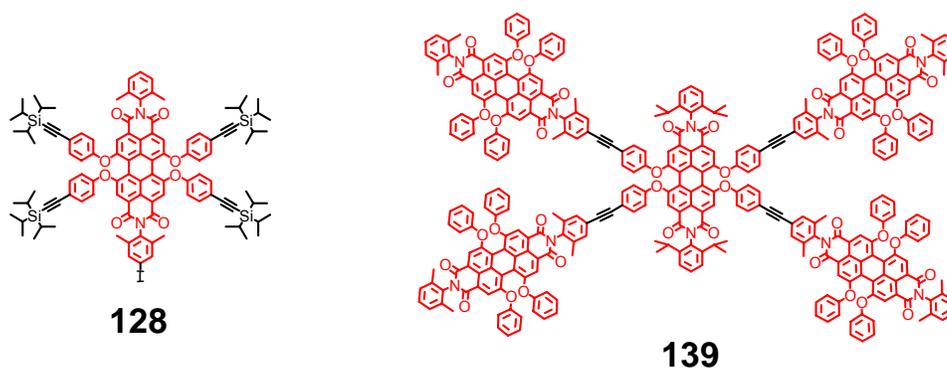


Abbildung 115: Strukturformeln des A₄B-Verzweigungsbausteins **128** sowie des *bay*-verknüpften Multichromophors **139**

In polarer Umgebung wie THF als Lösemittel zeigt sich jedoch ein großer Unterschied zwischen den beiden Molekülarchitekturen, wie der dritte und letzte Teil des Kapitels belegt. Während die optischen Eigenschaften von **126** in polaren Lösemitteln nahezu unverändert bleiben, tritt bei **139** ein fluoreszenzlöschender Effekt ein. Mit Hilfe der beiden Modell-Chromophore **147** und **149** konnte im Ensemble und auf einzelmolekülspektroskopischer Basis gezeigt werden, dass dieses Phänomen von der Anwesenheit der Ethin-Funktionen in der *bay*-Region des PDI-Chromophors abhängig ist. So findet, neben dem in multichromophoren Systemen bekannten Energietransfer, für *bay*-funktionalisierte Systeme ein Elektronentransfer von den Ethin-Funktionen auf das PDI statt. In den Systemen, in denen die Ethin-Funktionen ausschließlich in den Imid-Substituenten zu finden sind, ist dieser Elektronentransfer nicht zu beobachten.

Für die Eigenschaft der Multichromophore als Einzelphotonenquelle zu dienen, ist die Verknüpfungsart nicht ausschlaggebend. Sowohl für **126** als auch für **139** werden durchschnittliche Mandel-Parameter von 0.3, mit Maxima bei 0.6 erhalten. Damit liegen

sie im vergleichbar guten Bereich wie das vierfach PMI-beladene Polyphenylen-Dendrimer **93**.

Unter Anwesenheit von Sauerstoff zeigt die Fluoreszenz der multichromophoren Systeme **126** und **139** sowie des *bay*-funktionalisierten Modell-Chromophors **147** ein ausgeprägtes Blink-Verhalten. Dies kann durch eine Stickstoffatmosphäre erfolgreich unterdrückt werden. Während in PMI-beladenen Dendrimern Sauerstoff als Triplett-Löcher wirkt und so die Güte der Einzelphotonenemitter steigert, bewirkt es in PDI-beladenen Systemen durch die Bildung langlebiger, ladungstrennter Zustände das Gegenteil. Setzt man voraus, dass Einzelphotonenemitter in Bauteile eingebunden werden, wie sie z. B. für organische Leuchtdioden (organic light emitting diodes, OLEDs) eingesetzt werden, erweisen sich PDI-beladene Multichromophore als die aussichtsreicheren Kandidaten, da in diesen Bauteilen eine sauerstofffreie Umgebung vorliegt.

Wie in Kapitel 3.4.4.1 gezeigt wurde, steigert die Anzahl der Chromophore in einem System die Effizienz der Einzelphotonenquelle. Dies gilt im besonderen Maße, wenn die Chromophore nur schwachen Wechselwirkungen unterliegen. Für die PDI-beladenen Multichromophore stellen daher die nächst höheren Generationen der Imid-verknüpften Dendrimere viel versprechende Systeme für den Einsatz als Einzelphotonenemitter dar.

Der Einsatz des A₄B-Verzweigungsbausteins **128** kann schon bei geringer Generationszahl zu einer hohen Anzahl von Farbstoffen im Dendrimer führen. Eine zweite Generation, wie sie als dreidimensionale Struktur in Abbildung 116 dargestellt ist, würde bereits über 21 Chromophore verfügen und bei einem Durchmesser von 7-8 nm eine sehr hohe Absorptionsdichte aufweisen. Im Vergleich zu der zweiten Generation des Imid-verknüpften Dendrimers **150** bietet **151** eine etwa doppelt so hohe Anzahl an Farbstoffen pro Volumen. Eventuelle Bildungen von Excimeren und dadurch herabgesetzte Effizienzen der Einzelphotonenemission könnten so neutralisiert werden. Aus diesen Gründen ist der Aufbau höherer Generationen Ethinyl-verbrückter Dendrimere Gegenstand einer weiterführenden Dissertation in der Arbeitsgruppe *Müllen*.¹⁵⁴

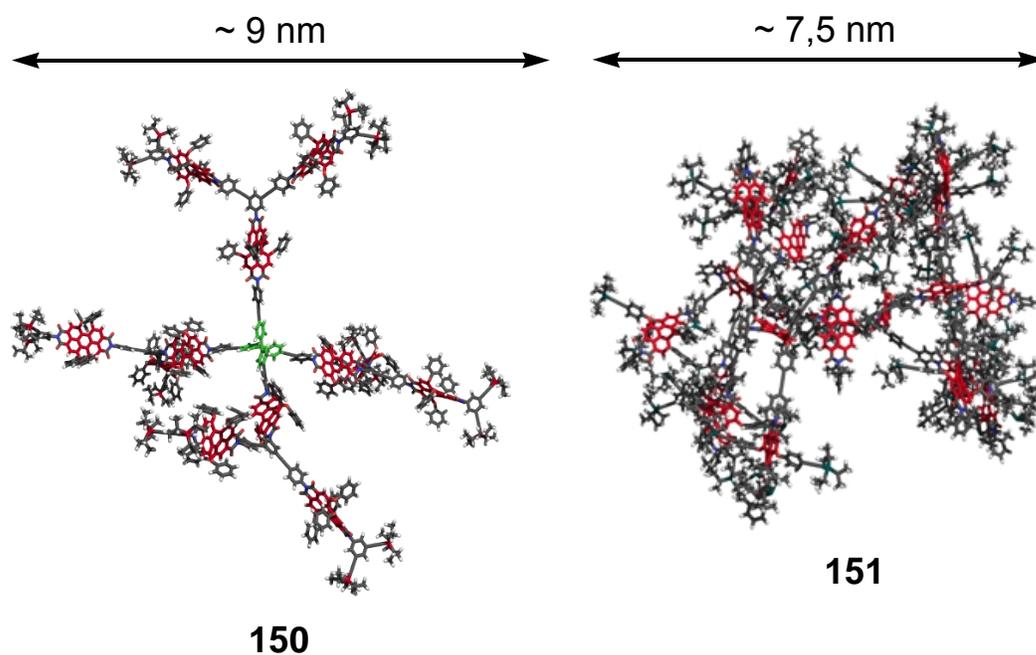


Abbildung 116: Molekularmechanisch optimierte 3D-Strukturen der zweiten Generationen 150 und 151, die sich aus den Verzweigungsbausteinen 116 (links) und 128 (rechts) ergeben. Zur besseren Orientierung sind die Chromophore rot und der Kernbaustein (links) grün hervorgehoben

5 Multichromophore Systeme durch Übergangsmetall-vermittelte Selbstorganisation

Die vorangegangenen Kapitel beschäftigten sich mit der Möglichkeit, multichromophore Systeme durch kovalente Bindungen aufzubauen. Es entstanden Moleküle, in denen sich die Chromophore in einem sehr eng begrenzten Volumen und im Falle der formpersistenten Multichromophore zudem in einem diskreten Abstand zueinander befinden. In der Natur basiert dagegen die Ausbildung geometrischer geordneter Strukturen zumeist auf schwachen Wechselwirkungen. So führen van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoff-Brückenbindungen und/oder koordinative Wechselwirkungen zu einer Selbstorganisation kleinerer Untereinheiten und bilden damit die Grundlage für wohl definierte, supramolekulare Strukturen. Dieses Konstruktionsprinzip findet sich auch in natürlich vorkommenden multichromophoren Systemen. So ist z. B. die Selbstorganisation von Pigmentmolekülen die Basis für den effektiven Prozess der Übertragung von Lichtenergie in einigen photosynthetischen Bakterien.^{77,187,188} Es verwundert daher nicht, dass es in den letzten Jahren ein vermehrtes Bestreben gab, solche selbstorganisierenden Systeme zu imitieren, um dadurch gezielte Eigenschaften zu erhalten. Eine Form der Selbstanordnung, die dabei Bedeutung erlangt hat, ist die Übergangsmetall-vermittelte Selbstorganisation (transition-metal-mediated self-assembly). Sie soll in diesem Kapitel als Werkzeug dienen, um Perylen-Chromophore ohne kovalente Bindungen in einen definierten Abstand zueinander zu bringen.

5.1 Einleitung

5.1.1 Übergangsmetall-vermittelte Selbstorganisation

Die Übergangsmetall-vermittelte Selbstorganisation ist dem Bereich der supramolekularen Chemie zuzuordnen, die sich als Chemie “ über das Molekül hinaus” definiert.¹⁸⁹ Im Gegensatz zur molekularen Chemie, die vorwiegend auf kovalente Bindungen von Atomen beruht, basiert die supramolekulare Chemie auf intermolekularen

Wechselwirkungen. Das einzelne Molekül ist damit ein kleiner Teil eines sogenannten „Übermoleküls“¹⁹⁰ oder „Supermoleküls“. Die Eigenschaften dieser Systeme unterscheiden sich meist völlig von denen ihrer jeweiligen Bausteine. Die Pionierarbeiten zur supramolekularen Chemie von J.-M. Lehn,¹⁸⁹ D. J. Cram¹⁹¹ und C. J. Pedersen¹⁹² wurden 1987 mit dem Nobelpreis gewürdigt.

Die treibende Kraft der Übergangsmetall-vermittelten Selbstorganisation, die Thema dieses Kapitels sein soll, ist die koordinative Bindung zwischen einem Metall (zumeist dem Kation) und einem oder mehreren Liganden. Diese Bindung ist kinetisch labil, aber thermodynamisch stabil.¹⁹³ Somit besitzt das System eine Dynamik, die es ihm erlaubt, das thermodynamisch stabilste Aggregat zu bilden. Daraus resultiert auch die besonders reizvolle Eigenschaft, koordinativer Supermoleküle Fehlstellen auszubessern, sich also selbst zu reparieren. Als Metallionen solcher Selbstorganisationen sind besonders Kupfer-, Ruthenium-, Osmium-, Paladium- und Platin-Ionen in Erscheinung getreten. Als Liganden dienten bisher größtenteils einfache, meist aliphatische oder aromatische Moleküle mit Stickstoff- oder Sauerstoffatomen als Elektronendonoren.

Die Geometrie der Supermoleküle ist in hohem Maße von der Anordnung der Liganden um das Metall abhängig. Vor diesem Hintergrund ist es möglich eine „Bibliothek“ zu erstellen, mit der sich die Geometrie des Zielaggregates vorherbestimmen lässt. Dieser „molecular-library“-Ansatz¹⁹⁴ oder auch „directional-bonding“-Ansatz¹⁹⁵ beruht auf der Einführung von Metallzentren, die bereits über koordinativ gebundene Liganden verfügen. Diese Bindungen sind so stabil, dass sie diese Koordinationsstellen blockieren. Die Metallzentren halten also für die folgende Selbstorganisation nur bestimmte Koordinationsstellen bereit und verfügen somit über eine hohe dirigierende Wirkung. In Verbindung mit starren, mehrzähligen Liganden lässt sich auf diesem Weg eine Vielzahl an geometrischen Strukturen darstellen. Sie reichen von zweikernigen Makrocyclen¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ über molekulare Quadrate^{199,200} bis hin zu dreidimensionalen Strukturen wie kubische Systeme,²⁰¹⁻²⁰³ Röhren²⁰⁴ und Schalen.²⁰⁵ Unter den dirigierenden Metall-Komplexen haben die quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexe große Bedeutung erlangt. Durch gezieltes „Blockieren“ mit stark bindenden Liganden kann entweder eine lineare Geometrie (durch Bereitstellen der *trans*-ständigen Koordinationsstellen) oder eine rechtwinklige Struktur (durch Bereitstellen der *cis*-ständigen Koordinationsstellen) gewählt werden.

Im Zuge der Grundlagenforschung, die vor allem mit den Namen *M. Fujita* sowie *P. J. Stang* verbunden sind, wurden Platin(II)-Komplexe zu einer Reihe von Übergangsmetall-vermittelter Selbstorganisationen eingesetzt.²⁰⁶ Dabei kamen als Liganden zumeist einfache organische Moleküle mit zwei oder mehr Pyridin-Funktionen zum Einsatz. Abbildung 117 zeigt beispielhaft die Darstellung des ersten bekannten vierkernigen molekularen Quadrates **154**.²⁰⁷

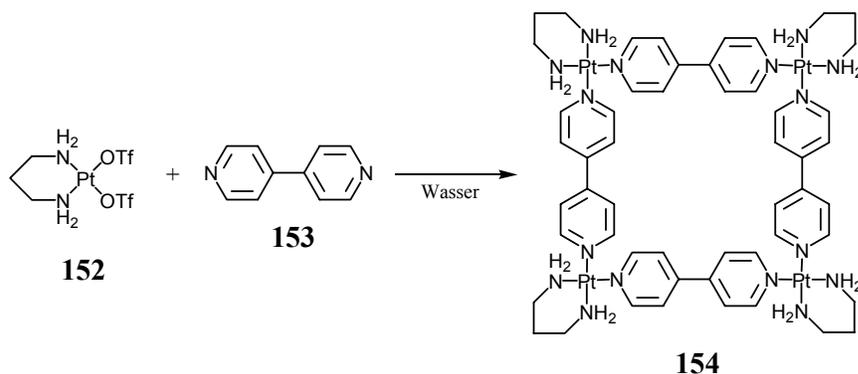


Abbildung 117: Darstellung eines selbstorganisierenden molekularen Quadrates

5.1.2 Motivation und Zielsetzung

Heutzutage richtet sich der Fokus bei Übergangsmetall-vermittelten Selbstorganisationen vermehrt auf das Einbringen von Funktionen in solche selbstorganisierten Systeme. Supramolekulare Sensoren, welche die Aufnahme von Ni(II), Cd(II) und Cr(III) durch eine Farbänderung anzeigen können,²⁰⁸ Salen-Strukturen, die in Anwesenheit von Zn(II) eine Reorganisation erfahren²⁰⁹ und Systeme aus zink- oder manganhaltigen Porphyrin-Liganden, die als Katalysatoren zur Epoxidierung dienen²¹⁰ seien hier als Beispiel erwähnt. Neben dem letztgenannten Beispiel gibt es weitere, in denen Farbstoffe zum Aufbau von supramolekularen Strukturen benutzt wurden. Darunter zählen Makrozyklen aus Ruthenium-Terpyridyl-Aggregaten^{211,212} und aus Zink-Porphyrin- und Imidazol-Einheiten²¹³ sowie zweidimensionale Gitter aus *trans*-Palladiumzentren und Pyridin-funktionalisierten Porphyrin-Einheiten.²¹⁴

Trotz der herausragenden Charakteristiken der Rylen-Chromophore, die sich für Untersuchungen solcher geordneten Strukturen vor allem auf einzelmolekülspektroskopischer Basis anbieten, sind bisher nur wenige Systeme bekannt, in denen sie für den Aufbau Übergangsmetall-vermittelter Selbstorganisationen zum Einsatz kamen.

Jüngste Arbeiten von *F. Würthner* zeigen, dass sich PDI-Chromophore, die über die Imidstrukturen mit Terpyridin funktionalisiert sind, in supramolekulare Polymere überführen lassen.²¹⁵ Ebenso lassen sich durch Einführung von Pyridin-Funktionen in die Imidstrukturen von PDI-Chromophoren vierkernige molekulare Quadrate erhalten, wenn *cis*-Platin-Verbindungen als Metallzentren verwendet werden.²¹⁶ Aufbauend auf diesen Erkenntnissen soll ein PDI-Chromophor dargestellt werden, der sich zum Aufbau Übergangsmetall-vermittelter Selbstorganisationen eignet. Der Einbau soll dabei mittels Platinzentren erfolgen. Ziel ist es, multichromophore Strukturen zu erhalten, die sich durch einen diskreten Abstand der Chromophore sowie einer hohen supramolekularen Anordnung auszeichnen. In Abhängigkeit des Abstands können daraus neue optische oder elektronische Eigenschaften entstehen.

5.1.3 Synthesestrategie

Für den Einbau von PDI-Farbstoffen in Übergangsmetall-vermittelte, selbstorganisierende Systeme muss der Farbstoff auf geeignete Weise funktionalisiert werden. Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, eignen sich Pyridin-Funktionen in besonderer Weise zur Komplexbildung mit Platinzentren. Um eventuell größere supramolekulare Systeme aufbauen zu können, soll der Farbstoff mit zwei solcher Pyridin-Funktionen ausgestattet sein. Der Einbau der Funktionen in der Imidstruktur garantiert die Beibehaltung des steifen Charakters des PDI-Farbstoffes. Bei der Verwendung einer formpersistente Platin-Verbindung können somit formpersistente supramolekulare Systeme als Produkt resultieren. Eine Aussage über die Chromophorabstände wird dadurch erheblich vereinfacht.

Zur Einführung der Pyridin-Funktion bietet sich eine Palladium-katalysierte Hagihara-Reaktion an. Wie in Kapitel 3 und 4 gezeigt, gelingt die Umsetzung von PDI-Chromophoren, die in der Imidstruktur ein Arylhalogen besitzen, mit verschiedenen endständigen Acetylen-Verbindungen. Aufgrund der einfachen Reaktionsführung sowie der guten Ausbeuten soll dieser Reaktionstyp auch hier zur Einführung der Pyridin-Funktion verwendet werden. Um die Löslichkeit sowohl des Liganden als auch der resultierenden Aggregate zu verbessern, soll der Chromophor über Alkyl-substituierte Phenoxygruppen verfügen.

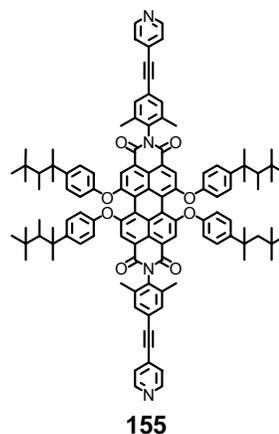


Abbildung 118: Strukturformel des angestrebten Pyridin-funktionalisierten PDI-Chromophors 155

5.2 Synthese

5.2.1 Synthese und Charakterisierung eines Perylendiimids mit zwei Pyridin-Funktionen

Mit dem in Kapitel 3 dargestellten PDI **80** steht bereits ein Farbstoff bereit, der sich zur Synthese des Zielchromophors verwenden lassen kann. Seine beiden Brom-Funktionen in der Imidstruktur bieten die Möglichkeit, bei Beibehaltung der steifen Struktur des Chromophors, die beiden benötigten Pyridin-Funktionen einzuführen. Des Weiteren garantieren die aliphatischen *tert.*-Octylketten in den Phenoxy-Substituenten eine gute Löslichkeit der Produkte während der Synthese, sowie der Zielaggregate. Eine direkte Umsetzung von **80** mit 4-Ethynylpyridinhydrochlorid (**156**) führt nicht zum gewünschten Produkt **155** (Abbildung 119). Auch nach Variation der Reaktionsdauer, der Einsatzmenge an **156** und erhöhter Reaktionstemperatur (bis 95 °C) kann kein Umsatz beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass die herabgesetzte Reaktivität der Arylhalogene in der Imidstruktur, die schon in Kapitel 4.2.2 besprochen wurde, auch in diesem Fall für das Ausbleiben des Umsatzes verantwortlich ist. Da die Einführung einer Ethin-Gruppe mittels TiPS-acetylen (**70**) auch mit Bromatomen in der Imidstruktur gelingt, wird zur Realisierung des Zielchromophors zuerst die Dreifachbindung eingeführt und nach dem Entschützen die Funktionalisierung mit dem Pyridin vorgenommen. Die Darstellung des

zweifach TiPS-ethinyl-funktionalisierten PDIs **84** wurde bereits in Kapitel 3.3.2.1 beschrieben. Dort fiel das Produkt bei der statistischen Hagihara-Reaktion von **80** zu **81** als Nebenprodukt an. Um größere Ausbeuten zu erzielen, wird **80** mit einem 2.3-fachen Überschuss an **70** umgesetzt, anstatt mit 1.3 Äquivalenten wie in der statistischen Hagihara-Reaktion. Nach chromatographischer Reinigung wird auf diese Weise **84** in 90%iger Ausbeute erhalten. Die Entschützung der TiPS-Schutzgruppen mit Fluoridionen erfolgt unter der Verwendung von 2 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid in sorgfältig entgastem THF, wobei **157** in guten Ausbeuten erhalten wird. Ausgehend von diesem Ethin-funktionalisierten PDI gelingt nun die abschließende Palladium-katalysierte Hagihara-Reaktion mit 4-Iodpyridin (**158**) (Abbildung 119). Dabei werden 1.25 Äquivalente **158** pro Acetylen-Funktion eingesetzt und bei 80 °C für zwei Tage zur Reaktion gebracht. Nach saurer Aufarbeitung erfolgt die Reinigung zuerst säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Ethylacetat (7:3). Anschließend wird der so erhaltene rote Feststoff aus Methanol ausgefällt, wobei **155** mit einer Ausbeute von 55% erhalten wird.

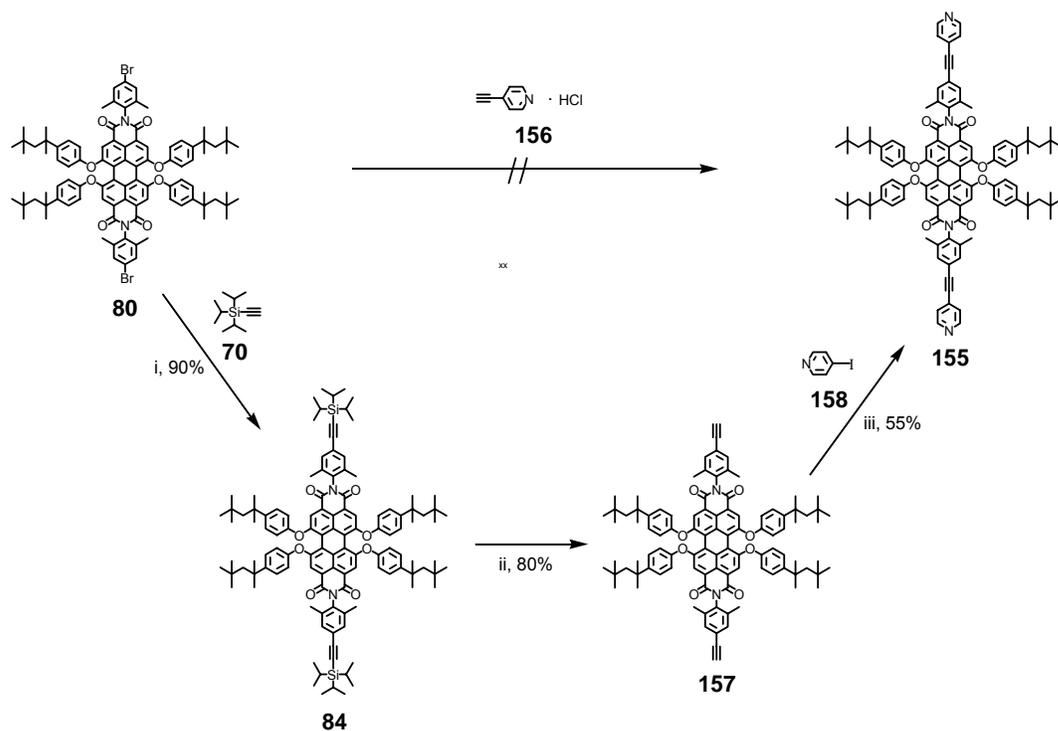


Abbildung 119: Synthese des zweifach Pyridin-funktionalisierten PDI-Chromophors **155** i) **70**, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, 80 °C, 16 h, 90%; ii) TBAF, THF, RT, 2 h, 80 %; iii) **158**, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, 80 °C, 2 d, 55%

Charakterisierung

Den Beleg für die erfolgreiche Einführung zweier Pyridin-Substituenten bietet zum einen das FD-Massenspektrum von **155** (Abbildung 120). Es zeigt nur ein Signal bei $m/z = 1618,4$ und korrespondiert mit dem Molekülionensignal (berechnet: 1618,09 g/mol).

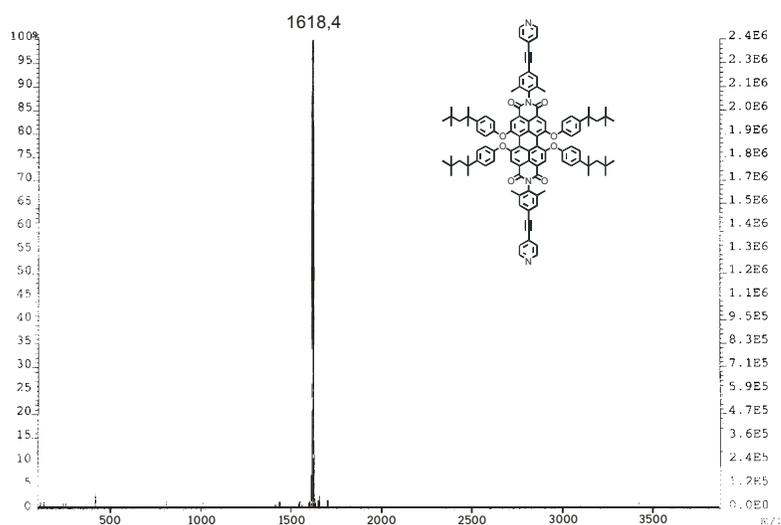


Abbildung 120: FD-Massenspektrum von 155

Einen weiteren Strukturbeweis bietet das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **155** (Abbildung 121). Dort erscheinen die Stickstoff-nahen Protonen des Pyridin-Substituenten (H_a) als Dublett bei 8.59 ppm. Das Signal der benachbarten Protonen (H_b) überlappt mit dem Singulett der aromatischen Imidprotonen (H_c) zu einem Multipllett zwischen 7.45 - 7.42 ppm. Die Perimeterprotonen (H_d) treten als Singulett bei 8.14 ppm mit einer relativen Intensität von vier Protonen in Resonanz. Die aromatischen Protonen der Phenoxy-Substituenten absorbieren jeweils als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 8.5 Hz bei 7.34 (H_e) bzw. 6.93 ppm (H_f). Im aliphatischen Bereich erkennt man als Singulett die Methylprotonen der Imidstruktur (H_g) bei 2.10 ppm. Die aliphatischen Protonen der Phenoxy-Substituenten erscheinen jeweils als Singulett bei 1.74 (H_i), 1.36 (H_h) und 0.76 ppm (H_k).

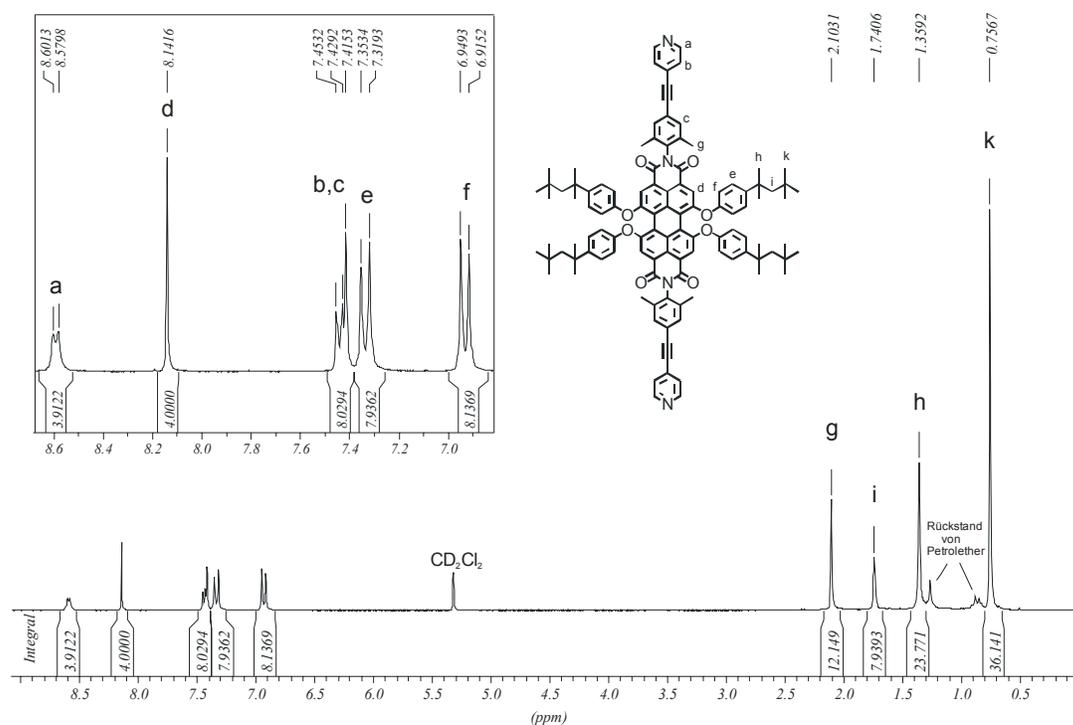


Abbildung 121: 250 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **155** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Optische Eigenschaften

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **155** in Chloroform (Abbildung 122) zeigt im sichtbaren Bereich die für *tert*-Octyl-substituierte, vierfach-phenoxylierte PDIs erwartete Strukturen. Auch die Lage der Maxima ist mit denen vergleichbarer Strukturen nahezu identisch. Die Einführung der Pyridin-Funktion hat in diesem Bereich also keine Auswirkung auf das Absorptions- und Emissionsverhalten des Chromophors. Dafür ist der Bereich um 300 nm wesentlich ausgeprägter, und man erkennt ein Maximum bei 288 nm, das auf die Absorption der Pyridin-Reste zurückzuführen ist.

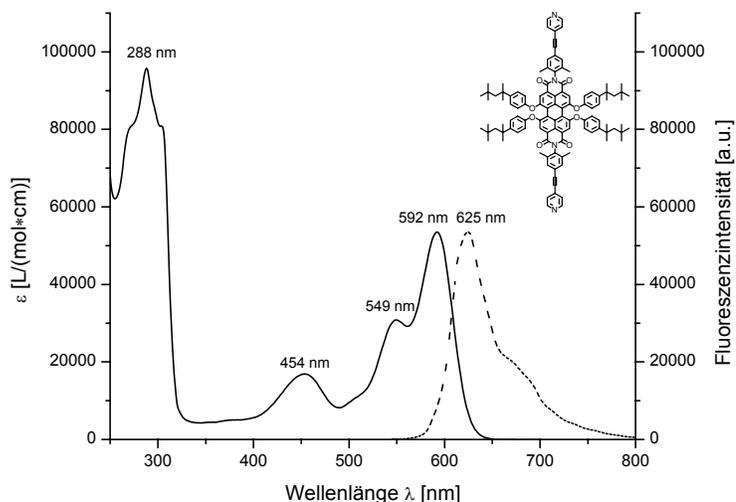


Abbildung 122: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **155** in CHCl_3

5.2.2 Darstellung und Charakterisierung supramolekularer Strukturen

Die Darstellung der supramolekularen Strukturen erfolgte an der Universität von Utah (USA) in Zusammenarbeit mit *C. Addicott* aus dem Arbeitskreis von *P. J. Stang*. Bei den beiden verwendeten Platin-Verbindungen (Abbildung 123) handelt es sich jeweils um zweizählige Verbindungen. Im Falle des *cis*-(PMe_3)₂Pt(OTf)₂ (**159**) erfolgt die Komplexierung von zwei Pyridin-Funktionen an einem Platin-Atom, wobei die beiden Triflat-Reste gegen die Pyridin-Funktionen ausgetauscht werden. Im Falle der zweiten Platin-Verbindung **161** erfolgt ein Austausch der Nitrat-Gruppe gegen die Pyridin-Funktion. Sowohl für **159** als auch für **161** liegen die beiden Pyridin-Funktionen des PDI-Chromophors **155** zu weit auseinander, als dass der Einbau des Chromophors in nur eine der Platin-Verbindung erfolgen kann. Das kleinst mögliche Verhältnis einer supramolekularen Anordnung ist demnach 2:2.

Im Falle der Platin-Verbindung **159** werden zur Reaktion äquimolare Mengen der beiden Edukte separat in deuteriertem Aceton gelöst und die Lösung des PDI-Chromophors **155** tropfenweise bei Raumtemperatur zu der gelösten Platin-Komponente zugegeben (Abbildung 123). Nach vollendeter Zugabe wird für 20 Stunden gerührt. Anschließend kann die Lösung in ein NMR-Röhrchen überführt und NMR-spektroskopisch untersucht

werden. Das Lösemittel wird durch einen Stickstoff-Strom entfernt, wobei **160** als ein violetter Feststoff in 95%iger Ausbeute erhalten wird.

Im Falle der zweiten Platin-Komponente **161** wird **161** in einem Gemisch aus deuteriertem Wasser und deuteriertem Aceton vorgelegt, die äquimolare Menge an **155** langsam unter Rühren zugegeben und das Gemisch bei 50 °C für fünf Tage gerührt (Abbildung 123). Anschließend wird die rote Suspension gefiltert und das Produkt durch Zugabe von KPF_6 ausgefällt. Nach Filtern und Waschen mit Wasser wird das Produkt im Vakuum getrocknet, wonach **162** in 80%iger Ausbeute erhalten wird.

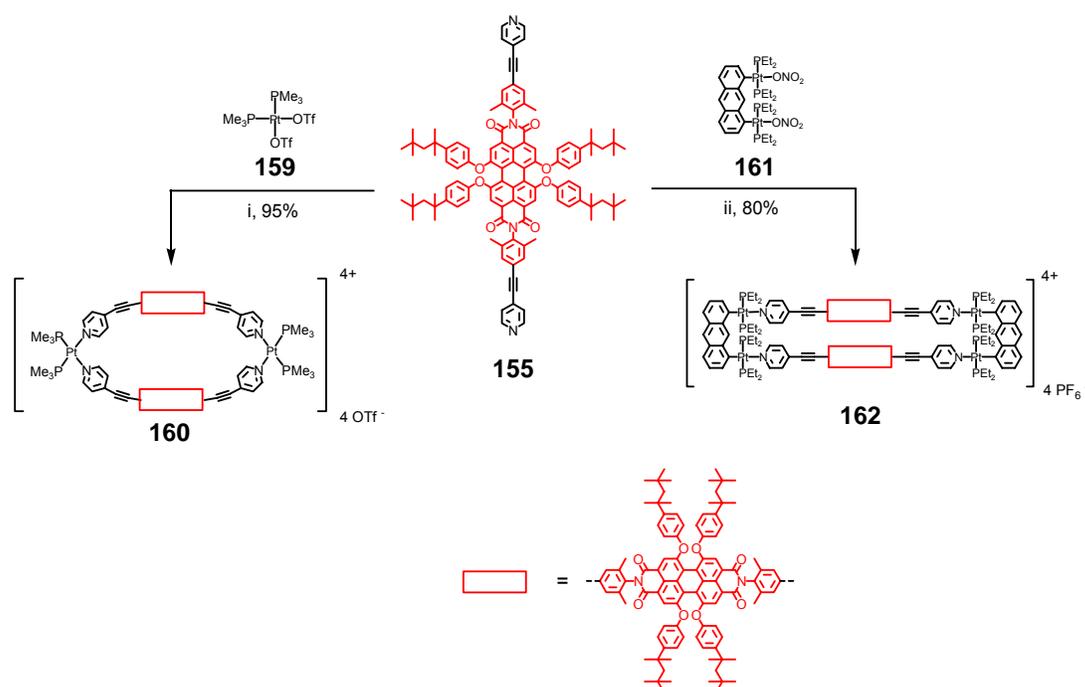


Abbildung 123: Darstellung der supramolekularen Strukturen **160** und **162** i) **159**, Aceton- d_6 , RT, 20 h, 95%; ii) **161**, KPF_6 , $\text{D}_2\text{O}/\text{Aceton-}d_6$, 50 °C, 5 d, 80%

Charakterisierung

In beiden Fällen setzen sich die Produkte aus dem minimalen Verhältnis von Ligand zu Platin-Komponente (2:2) zusammen. Größere Systeme im Verhältnis von 4:4 oder höher, die theoretisch denkbar wären, können weder massenspektroskopisch noch mit Hilfe der NMR-Spektroskopie detektiert werden. Dies ist für **160** insofern interessant, als dass die *cis*-Koordination der Farbstoffe einen Winkel von ungefähr 90 ° zur Folge hat. Bei

vollkommener Steifheit der Farbstoff-Liganden hätte es also zur Ausbildung eines vierkernigen molekularen Quadrates kommen müssen, wie es in der Einleitung für die PDI-*cis*-Platin-Systeme von *F. Würthner* beschrieben wurde.²¹⁶ Wie die molekularen Berechnungen im folgenden Abschnitt verdeutlichen, muss es also zu einer Krümmung der Farbstoff-Liganden kommen. Diese Krümmung wird anscheinend durch die Ethinyl-Brücke ermöglicht, da die PDI-Chromophore von *F. Würthner* die Pyridin-Funktionen direkt in der Imidstruktur tragen und es dort zu keiner Krümmung der Farbstoff-Liganden kommt.

Abbildung 124A zeigt das Spektrum der Elektronenspray-Ionisations-Massenspektroskopie (ESI-MS) von **160**. Die Signale bei $m/z = 1359.9$ und 982.8 sind den Komplexen von $[\mathbf{160-3OTf}]^{3+}$ bzw. $[\mathbf{160-4OTf}]^{4+}$ zuzuordnen. Beide liegen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Das ESI-MS-Spektrum des Nitratsalzes von **162** ist in Abbildung 124B dargestellt. Die Signale bei $m/z = 1791.9$ bzw. 1328.5 stimmen in guter Näherung mit den berechneten Werten für $[\mathbf{162-3NO}_3]^{3+}$ bzw. $[\mathbf{162-4NO}_3]^{4+}$ überein.

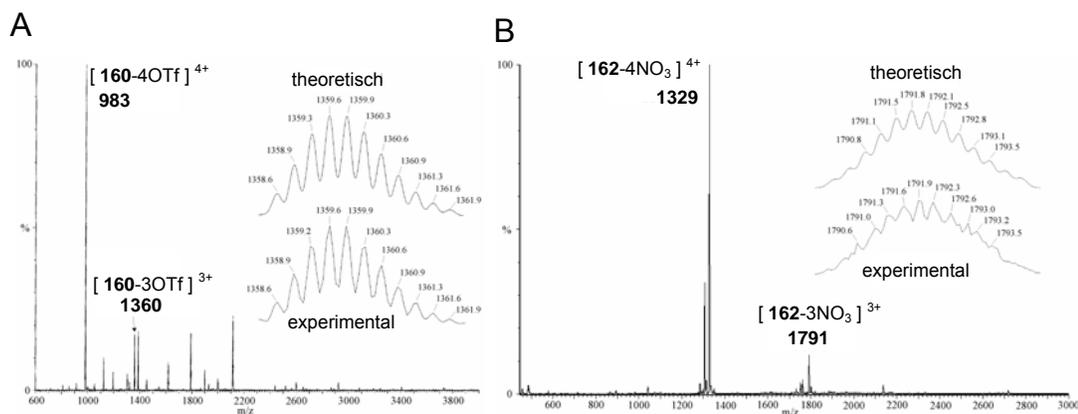


Abbildung 124: ESI-Massenspektren von **160** (A) und **162** (B). Als Einschub sind jeweils die theoretisch und experimentell bestimmten Molekularmassensignale angegeben.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **160** (Abbildung 125A) zeigt ein Signal bei -28 ppm, das im Vergleich zum Signal des Eduktes **159** um etwa 8 ppm hochfeldverschoben ist. Die ^{195}Pt -Sateliten, die dieses Phosphor-Signal umgeben, sind wesentlich verbreitert und vom Untergrund nicht mehr separiert.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **162** (Abbildung 125B) zeigt ein Singulett nahe 9 ppm, das von ^{195}Pt -Sateliten umgeben wird. Das Signal nahe 6 ppm konnte nicht genauer identifiziert werden.

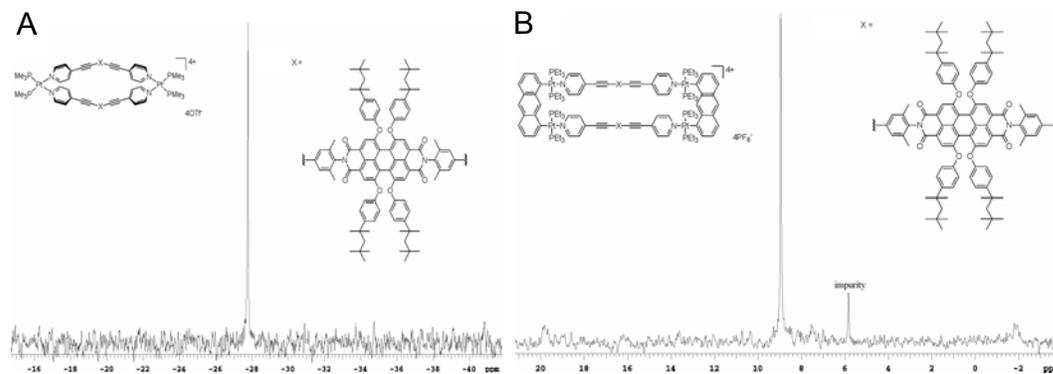


Abbildung 125: ^{31}P -NMR-Spektren von **160** (A) und **162** (B)

Aufgrund der hohen Symmetrie erweist sich die Zuordnung der Signale des ^1H -NMR-Spektrums von **160** als relativ leicht. Das Spektrum mit den entsprechenden Zuordnungen ist in Abbildung 126 dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Signale der Pyridin-Protonen im Vergleich zum Edukt **155** deutlich tieffeldverschoben in Erscheinung treten. Dies ist der Verminderung der Elektronendichte zu erklären, die der Pyridinring nach der Koordination des Stickstoffes zum Platin erfährt.

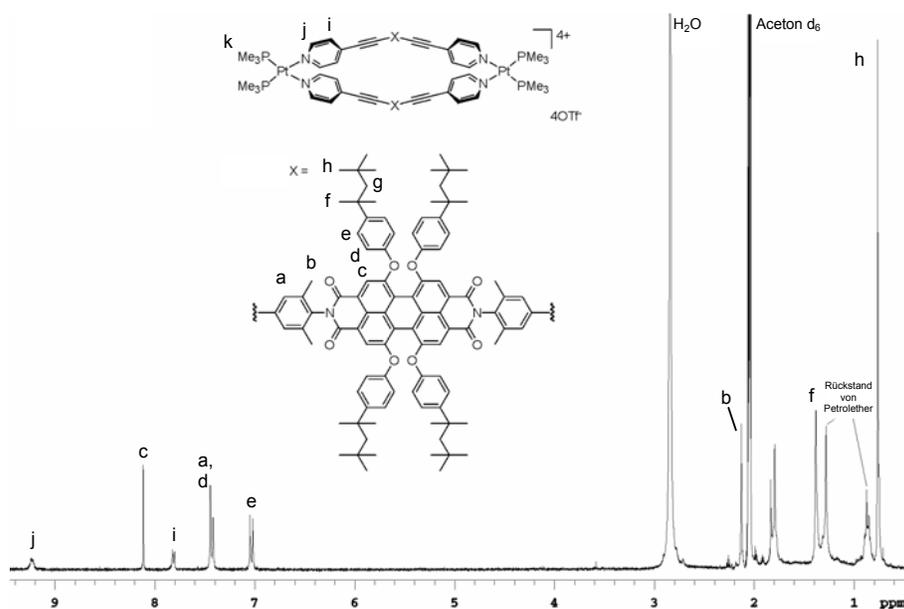


Abbildung 126: ^1H -NMR-Spektrum von **160** (Aceton- d_6)

Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **162** (Abbildung 127) erkennt man die ins tiefe Feld verschobenen Signale der Pyridin-Protonen. Aufgrund der speziellen Geometrie von **162** erscheinen sowohl die beiden α -Protonen des Pyridinringes (H_j und $\text{H}_{j'}$) als auch die β -Protonen (H_i und $\text{H}_{i'}$) nicht gleichwertig. Die Protonen einer Seite erfahren eine andere Umgebung als die Protonen der gegenüberliegenden Seite. Dadurch absorbieren die Protonen jeweils an anderer Stelle. Diese Beobachtung steht im Einklang mit anderen Untersuchungen an ähnlichen rechteckigen Systemen.²¹⁷ Die Geometrie dieser selbstorganisierten Strukturen, die Ursache der unterschiedlichen Resonanz der Pyridin-Protonen ist, wird im nächsten Abschnitt genauer beschrieben.

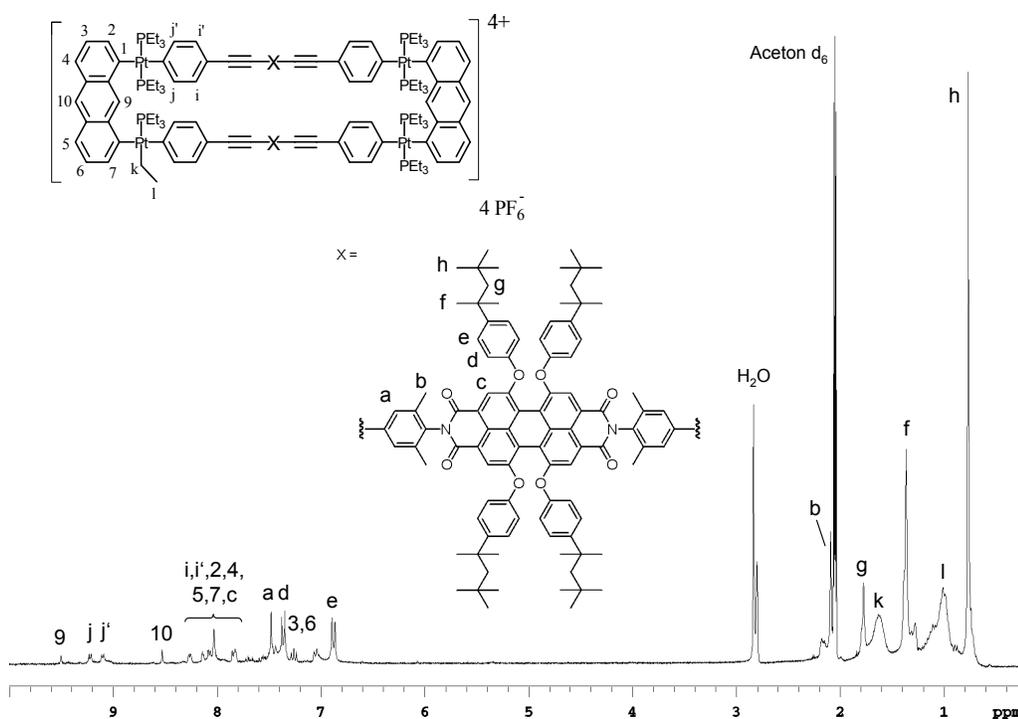


Abbildung 127: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **162** (Aceton- d_6)

Visualisierung und Simulation

Die Berechnung der dreidimensionalen Strukturen von **160** und **162** wurden unter Verwendung des Programmpaketes CS ChemBatsD Ultra 7.0.0 und des MM2-Kraftfeldes durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf die Gasphase, Lösemittelleffekte wurden nicht berücksichtigt. Abbildung 128 stellt die geometrieoptimierten Strukturen von **160**

und **162** dar. Während **162** sich als Rechteck anordnet, erkennt man für **160** die angesprochene Krümmung der Farbstoff-Liganden. Dadurch ergibt sich für **160** eine rautenförmige Struktur. Die geometrieoptimierte Struktur unterstützt die Annahme, dass die Krümmung vermehrt über die Ethinyl-Brücke zustande kommt, da die chromophoren Grundgerüste nahezu parallel übereinander liegen und auch die *cis*-Platin Verbindung keine merkliche Abweichung von ihrer Koordinationsgeometrie aufweist. Der Abstand zwischen den Platinatomen, mit denen ein PDI-Chromophor in Koordination tritt, ist für beide Strukturen in etwa gleich und liegt für **160** bei 3.57 nm und für **162** bei 3.69 nm. Mit einer Länge von 4.59 nm stellt **162** aber die größere der beiden Verbindungen dar. Ebenso unterscheiden sich die Verbindungen bezüglich des Abstandes, den die PDI-Chromophore innerhalb der Verbindung zueinander haben. In **160** besitzen sie an der weitesten Stelle einen Abstand von 0.76 nm. In **162** sind sie mit 1.14 nm wesentlich weiter voneinander entfernt. In beiden Strukturen erkennt man die für phenoxylierte PDI-Chromophore typische Verdrillung des Perylengrundkörpers sowie die senkrechte Ausrichtung des Phenylringes der Imidstruktur zum Ring der Imidstruktur. Die beiden Strukturen unterscheiden sich in der Art der Ausrichtung des Pyridinringes in Bezug auf den Perylengrundkörper. Während in **160**, einmal von der Biegung des Chromophors abgesehen, der Pyridinring parallel zum Perylengrundkörper angeordnet ist, steht er in **162** senkrecht zu diesem. Diese senkrechte Ausrichtung hat zur Folge, dass die Protonen des Pyridinringes entweder nach außen zeigen oder zur Mitte hin. Dadurch erfahren diese Protonen eine unterschiedliche Umgebung, was sich in der schon besprochenen unterschiedlichen Absorption der einzelnen Protonen widerspiegelt.

Der Hohlraum zwischen den Chromophoren ist für beide Strukturen sehr unterschiedlich. Eine Aufnahme von Gastmolekülen, wie sie für selbstorganisierende Systeme bekannt ist, beschränkt sich im Falle von **160** wohl nur auf sehr kleine Lösemittelmoleküle, da durch die sehr enge Geometrie und die Phenoxygruppen nur begrenzt Zugang zu diesem Hohlraum besteht. Im Falle der rechteckigen Struktur **162** sind Aufnahmen von z. B. flachen aromatischen Gastmolekülen von der Geometrie her denkbar.

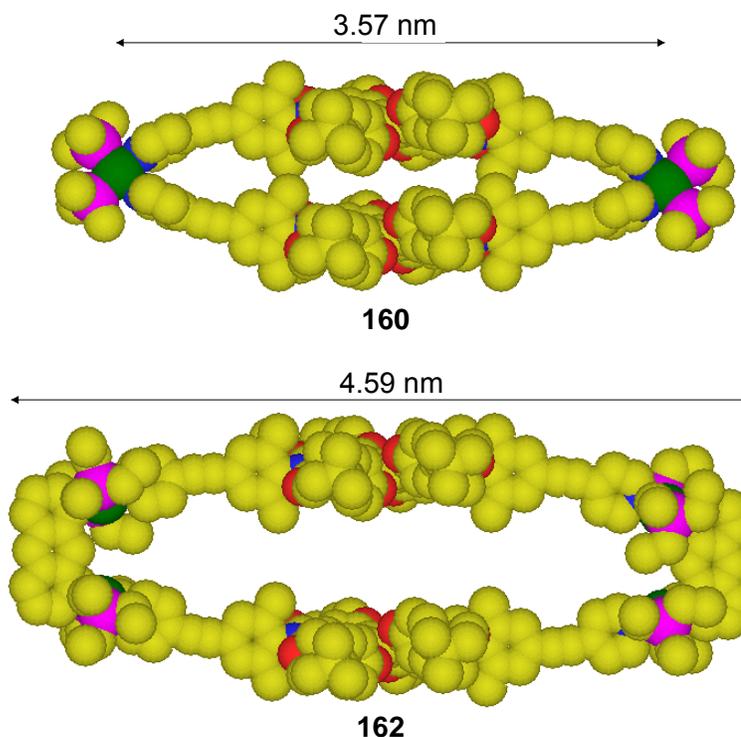


Abbildung 128: Molekularmechanisch optimierte 3D-Strukturen von **160** (oben) und **162** (unten). Gelb = C, blau = N, rot = O, pink = P, grün = Pt, Wasserstoffe sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet

Optische Charakterisierung der selbstorganisierten Anordnungen

Abbildung 129 zeigt die Absorptionsspektren des PDI-Chromophors **155**, der Platin-Komponente **161** sowie der beiden selbstorganisierten Systeme **160** und **162** in CH_2Cl_2 . Die Absorptionsmaxima des PDI-Chromophors **155** liegen im sichtbaren Bereich bei 588, 548 und 452 nm. Die Absorptionsspektren der selbstorganisierten Verbindungen **160** und **162** zeigen in diesem Bereich, was die Struktur der Spektren und die Lage der Maxima angeht, nur minimale Veränderungen. Der Extinktionskoeffizient ist wie erwartet für diese beiden Verbindungen in etwa doppelt so groß wie der des einzelnen Farbstoffes **155**. Es ist weder eine Verbreiterung des Spektrums noch ein Verlust der Feinstruktur zu erkennen. Eine intramolekulare Eximerbildung, wie sie der geringe Abstand der Farbstoffe gerade in **160** begünstigen würde, kann nicht detektiert werden.

Der UV-Bereich von **160** und **162** zeigt eine größere Veränderung bezogen auf das Spektrum von **155**. Die Banden des von der Absorption von aromatischen Ringen

dominierten Bereiches sind um etwa 30 nm bathochrom verschoben. Dieses Phänomen kann mit der Koordination der Pyridin-Funktionen mit den Platinatomen erklärt werden. Im Vergleich zu **155** führt dies zu einer Veränderung der elektronischen Struktur der aromatischen Ringe nahe dem Platinatom in **160** und **162**. Der Extinktionskoeffizient dieser Banden steigt in gleicher Weise wie der des sichtbaren Bereiches. Die zusätzlich erhöhte Absorption von **162** ist auf die Absorption der Antrachinon-Gruppen zurückzuführen.

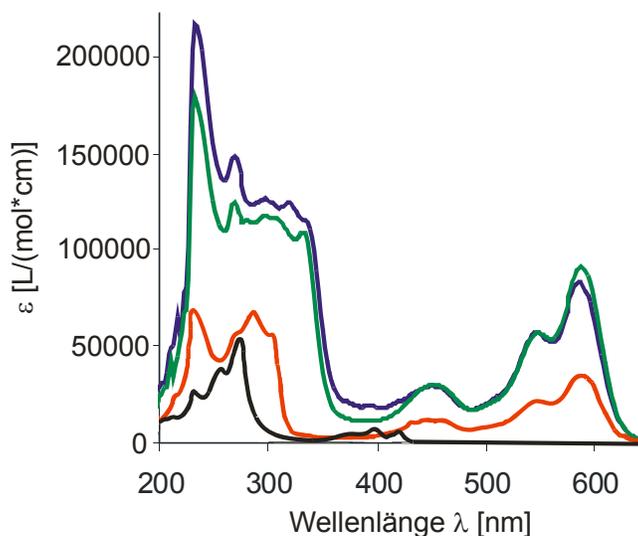


Abbildung 129: Absorptionsspektren von **161** (schwarz), **155** (rot), **160** (grün) und **162** (violett)

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Kapitels war der Einbau von PDI-Chromophoren in selbstorganisierte supramolekulare Strukturen. Um die Platin-vermittelte Selbstorganisation als treibende Kraft für die Bildung dieser supramolekularen Struktur zu nutzen, wurde das PDI-Chromophor **155** mit zwei Pyridin-Funktionen in der Imidstruktur dargestellt (Abbildung 130). Zur Steigerung der Löslichkeit, sowohl des Farbstoffes als auch der resultierenden supramolekularen Strukturen, wurde **155** mit *tert.*-Octyl-substituierten Phenoxygruppen ausgestattet.

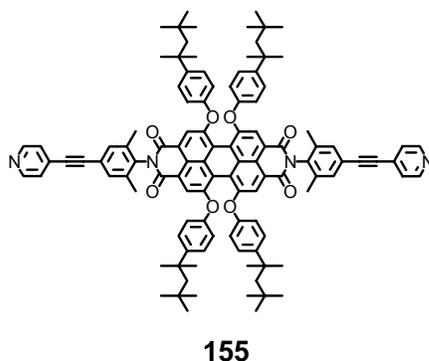


Abbildung 130: Strukturformel des Pyridin-funktionalisierten PDI-Chromophors 155

Die Bildung der supramolekularen Strukturen gelang durch die Verwendung der zweizähligen Platin-Verbindungen **159** und **161**. Anhand der ESI-Massenspektroskopie sowie der NMR-Spektroskopie (^1H und ^{31}P) konnten für beide supramolekularen Strukturen das Verhältnis von Platin-Verbindung zu Chromophor-Liganden von 2:2 bestimmt werden. Größere Strukturen mit einem höheren Verhältnis ließen sich nicht detektieren. Das Verhältnis von 2:2 ist für **160** nur durch eine Krümmung des Farbstoff-Liganden zu erreichen und resultiert in einer rautenförmigen Molekül-Struktur. Mittels geometrieoptimierter Strukturberechnungen konnten Chromophorabstände innerhalb der selbstorganisierten Strukturen von 0.76 nm für die rautenförmige Struktur von **160** sowie 1.14 nm für die rechteckige Struktur von **162** bestimmt werden. Trotz der relativ geringen Chromophorabstände, vor allem in **160**, zeigen die Absorptionsspektren in CH_2Cl_2 keinerlei Anzeichen starker Wechselwirkungen wie etwa die Bildung von Excimeren.

Das in diesem Kapitel entwickelte Konzept zum Einbau von PDI-Chromophoren in selbstorganisierende Systeme erwies sich also als erfolgreich. Nach einer einfachen Funktionalisierung eines PDI-Chromophors ist es durch die Verwendung verschiedener Komplexbildner möglich, die Abstände zwischen PDI-Chromophoren zu variieren und sie in diesen definierten Abständen zueinander zu fixieren. Gerade für Untersuchungen abstandsabhängiger Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen bietet dieses Konzept vielversprechende Möglichkeiten. Die Geometrievariation kann durch den Einsatz anderer bekannter Platin-Komponenten weiter ausgebaut werden. Ebenso ist eine Modifikation der PDI-Chromophore z. B. mit vier Pyridin-Funktionen möglich, was zu höher ausgebildeten supramolekularen Strukturen führen könnte.

6 Dendritische Multichromophore für den Einsatz als Fluoreszenzsonden in biologischen Systemen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass sich, ausgehend von Perylenimid-Farbstoffen, Multichromophore darstellen lassen, die sowohl einen hohen Absorptionsquerschnitt als auch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen. Eine potentielle Anwendung für solche hoch-fluoreszenten Nanoobjekte ist der Einsatz als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen.²¹⁸ Dabei soll die Potenzierung der Fluoreszenzintensität im Vergleich zu einem einzelnen Farbstoff ausgenutzt und somit die Sensitivität gegenüber einer zu detektierenden Substanz erhöht werden. Für diesen Einsatz bedarf es neben der hohen Fluoreszenzintensität aber noch weitere Anforderungen an die Multichromophore. So muss das ganze System wasserlöslich sein und dabei immer noch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute zeigen. Zum anderen muss das System über eine Ankergruppe verfügen, mit der es sich an die zu detektierende Substanz binden kann.

Gegenstand dieses Kapitels ist daher das Bestreben, die Anforderungen an eine Fluoreszenzsonde in die Darstellung dendritischer Multichromophore einfließen zu lassen. Als entscheidender Schritt stellt sich dabei die Einführung der Wasserlöslichkeit heraus.

6.1 Einleitung

6.1.1 Fluoreszenzsonden

Fluoreszenzsonden sind fluorophore Systeme, die sich mittels einer oder mehrerer Ankergruppen an ein zu analysierendes Substrat binden lassen.²¹⁸ Die Anwesenheit des Substrates kann dann anhand der Fluoreszenz der Sonde detektiert werden. Ist die Fluoreszenzintensität bekannt, mit der ein Substrat markiert wird, so lässt sich eine quantitative Aussage über die Konzentration des Substrates treffen. Je höher die Fluoreszenzintensität der Sonde ist, desto sensitiver ist sie.

Heutzutage gibt es einige Substanzklassen, welche die Eigenschaften der hohen Fluoreszenz in Wasser und das Vorhandensein biologisch aktiver Ankergruppen vereinen. Sie werden auch schon für diagnostische Fragestellungen verwendet oder sind viel versprechende Kandidaten dafür. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über einige dieser Substanzklassen gegeben werden, um den Unterschied zu den hier vorgestellten Multichromophoren aufzuzeigen und potentielle Vorteile der Multichromophore zu verdeutlichen.

6.1.1.1 Fluoreszente Proteine

Fluoreszente Proteine sind polymere Peptidketten, deren Peptidstruktur als Hülle für einen oder mehrere fluoreszente Chromophore dient. Der Prototyp unter den fluoreszenten Proteinen ist das „Grün fluoreszierende Protein“ (green fluorescent protein, GFP). Dieses erstmals aus der Qualle „*Aequorea victoria*“ isolierte Protein²¹⁹ besteht aus einer kompakten, elfsträngigen β -Faltblatt-Struktur^{220,221} in dessen Inneren sich ein Chromophor autokatalytisch aus bestimmten Aminosäuren der Seitenketten (Ser-Tyr-Gly) bildet.^{222,223} Die in zylindrischer Form bestehende Proteinhülle stabilisiert den Chromophor und lässt ihn auch in biologischen Medien fluoreszieren. Biologisch aktive Ankergruppen können sowohl am C- als auch am N-Terminus gekoppelt werden,²²⁴ wodurch die Markierung verschiedenster Substrate gelingt.

Seitdem Anfang der 1990er Jahre die gentechnische Darstellung des GFPs gelang, hat das GFP eine breite Anwendung als Fluoreszenzsonde gefunden. Gleichzeitig begann auch die Variation der Proteinstruktur, hin zu stabileren und/oder Wellenlängen-verschobenen Chromophoren.²²³ Das ursprüngliche GFP emittiert bei 509 nm. Mittlerweile erstreckt sich die Bandbreite der Emissionswellenlänge zwischen 440 - 645 nm.

Das GFP verfügt nur über einen Chromophor und hat damit eine begrenzte Fluoreszenzintensität. DsRed stellt ein fluoreszentes Protein dar, das aus vier fluorophoren Gruppen besteht.²²⁵ Dazu lagern sich über Salz- und Wasserstoffbrückenbindungen vier Monomere zu einem Tetramer zusammen. Die Monomere selber sind dem GFP ähnlich (vergleiche Abbildung 131). Als weitere Beispiele multichromophorer, fluoreszenter Proteine seien Phycoerythrine und Allophycocyanine genannt.²²⁶ Neben intramolekularen Wechselwirkungen der Chromophore stellen hierbei die Größe der Moleküle und das hohe Molekulargewicht limitierende Faktoren für die Anwendung als Fluoreszenzsonden dar.

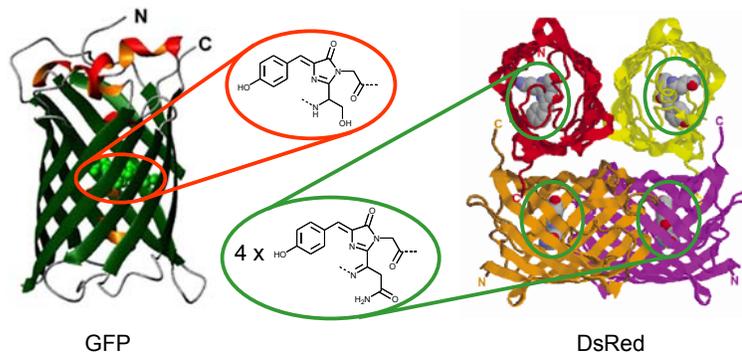


Abbildung 131: 3D-Struktur der fluoreszenten Proteine GFP (links) und DsRed (rechts) mit den Strukturformeln der entsprechenden Chromophore

6.1.1.2 Quantendots

Quantendots (oder auch Quantenpunkte) sind nanoskopische Halbleiterstrukturen. Sie verfügen über eine breite Absorptions- und eine schmale Fluoreszenzbande. Zudem weisen sie neben einer hohen Photostabilität hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auf. Die Emissionswellenlänge hängt stark von der Größe der Nanopartikel ab und lässt sich dadurch gezielt steuern (vergleiche Abbildung 132). Dieses Phänomen beruht auf dem Größenquantisierungseffekt.²²⁷ Als Erklärung dient das quantenmechanische Modell des „Teilchens im Kasten“. Die nach der Absorption der elektromagnetischen Strahlung entstehenden Ladungsträger (Elektronen und Löcher) „spüren“ die Wände der nanoskopischen Teilchen. Je kleiner das Teilchen, desto größer wird die Bandlücke, was in einer Rotverschiebung der Absorption und der Emission resultiert. Synthetisch werden die Quantendots entweder nasschemisch durch Fällungsreaktionen oder durch eine Thermolyse von Metallalkylen in heißen, koordinierenden Lösungsmitteln dargestellt²²⁸ (Abbildung 131). Heutzutage stellt meist die letztgenannte Variante die Methode der Wahl dar, da sie zu einer geringeren Größenverteilung der Teilchen führt.

Die bekannteste Gruppe der Quantendots sind die CdSe-Nanopartikel. Sie emittieren im sichtbaren Bereich des Lichtes zwischen 480 – 650 nm. Wie die meisten Quantendots besitzt der reine CdSe-Kern eine sehr geringe Photostabilität. Deshalb wird er mit einer mindestens einlagigen Hülle aus ZnS oder CdS „überzogen“, die einen stabilisierenden Effekt hat.^{229,230} Um diese Core-Shell-Systeme für biologische Anwendungen in wässrige Medien zu überführen, bedarf es einer weiteren Oberflächenmodifizierung. Dies kann zum

einen durch die Verwendung bifunktionaler Liganden (z. B. Mercaptoessigsäure) erfolgen, die sich mit einer Funktion an die Oberfläche der Halbleitermaterialien binden und deren andere Funktion die Wasserlöslichkeit sowie die Möglichkeit der Anknüpfung biologisch aktiver Substanzen einführt. Eine andere Methode beinhaltet die Verwendung von Mizellen-bildenden Polymeren, die die Quantendots einschließen und die durch einen Funktionalisierung der Polymere eine Anbindung biologisch aktiver Substanzen erlaubt. Quantendots fungieren bereits als Ersatz für klassische Fluoreszenzlabels. Aufgrund ihrer schmalen Emissionsbanden eignen sie sich exzellent zur Mehrfarben-fluoreszenzabbildung.²³¹ Allerdings können ihre Größe und die Toxizität der verwendeten Atome (z. B. Cd^{2+}) für Probleme in einigen Anwendungen sorgen.

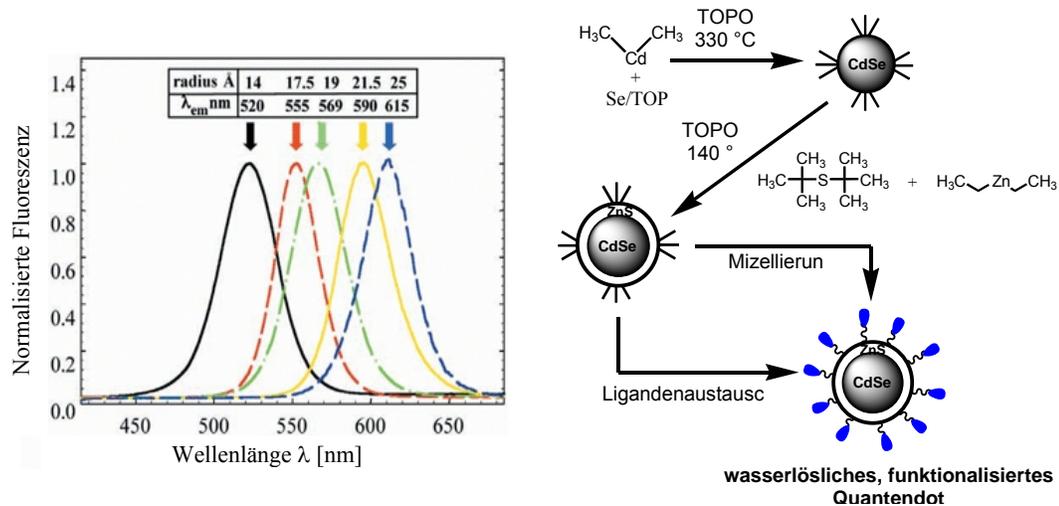


Abbildung 132: Links: Emissionsspektren verschieden Großer CdSe-Quantendots. Rechts: Darstellung und Modifizierung der Oberfläche von CdSe-Quantendots

6.1.1.3 Fluorophor-beladene Nanopartikel

Viele organische Farbstoffe besitzen eine geringe photochemische Stabilität. Sie resultiert meist aus einer Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium und limitiert die Sensitivität einer möglichen Fluoreszenzsonde. Durch Einbau der Chromophore in eine schützende Matrix können diese Wechselwirkungen unterdrückt werden.²³² Werden Trägermaterialien nanoskopischer Größe verwendet, gelingt der Einbau einer Vielzahl an Chromophoren (je nach Partikelgröße über 1000 Chromophore pro Partikel). Dadurch

erhöhen sich die Fluoreszenzintensität und damit auch die Sensitivität der Sonde. Die Wasserlöslichkeit wird ähnlich den Quantendots über eine hydrophile Hülle eingeführt. In diesem Core-Shell-System dient die Hülle auch zur Anbindung biologisch aktiver Ankergruppen. Zusätzlich hat die Hülle die Aufgabe, die Chromophore des Polymerkerns von der Umgebungsmatrix abzuschirmen und so ungewollte Fluoreszenz-Löscheffekte an der Oberfläche zu unterdrücken. Synthetisch entstehen diese Hüllen durch Zugabe von (funktionalisierten) Emulgatoren während der Synthese der Polymerpartikel.

Die Methoden zur Bestückung der Polymerpartikel mit den Fluorophoren sind vielfältig und reichen von der einfachen adhäsiven Einfärbung bereits bestehender Polymerpartikel bis hin zu einer kovalenten Einbettung mittels einer Copolymerisation. Im letzteren Fall hat sich vor allem die Miniemulsionspolymerisation als geeignet erwiesen, da hierbei hydrophobe organische Chromophore als Monomere eingesetzt werden können und die resultierenden Partikel kleine, eng verteilte Teilchendurchmesser aufweisen. Nichtsdestotrotz liegen die Partikelgrößen im Bereich von mehreren zehn Nanometern bis zu Mikrometern und stellen somit für manche Anwendungen einen limitierenden Faktor dar. Als polymere Trägermaterialien kommen z. B. Polystyrol,²³² Polyalkylcyanoacrylat²³³ oder Polymethylmethacrylat²³⁴ zum Einsatz. Als Fluorophore können neben den organischen Chromophoren wie Pyren²³² auch Halbleiterstrukturen wie die Quantendots eingesetzt werden.^{235,236} Dabei erfahren Quantendots ohne schützende Hülle die gleichen stabilisierenden und fluoreszenzerhaltenden Effekte wie für die organischen Chromophore beschrieben. Zudem ist es eine weitere Möglichkeit die hydrophoben Quantendots in wässrigen Medien löslich und damit für Fluoreszenzsonden zugänglich zu machen.

6.1.2 Multichromophore Dendrimere als Fluoreszenzsonden

Monodisperse, multichromophore Materialien, wie sie die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Polyphenylen-Dendrimere und die Ethinyl-verbrückten Multichromophore darstellen, haben in der Verwendung als Fluoreszenzmarker gewisse Vorteile gegenüber polydispersen Materialien. In monodispersen Systemen ist die Anzahl von fluoreszenten Gruppen sowie die Anzahl der Ankergruppen genau bekannt. Es lässt sich also eine genaue Aussage machen, mit welchem Verstärkungsfaktor eine zu detektierende Substanz markiert wird. Für den Einsatz in klinischen Untersuchungen und für die Zulassung als Medikament bietet sich für monodisperse Substanzen ein weiterer

Vorteil. Für diese Anwendungen muss jede einzelne Substanz aufgelistet und dessen Abbauprodukte bestimmt werden. In polydispersen Systemen kommt es so zu einer Vielzahl an Molekülen und Abbauprodukten, die bestimmt und auf Bioverträglichkeit hin untersucht werden müssen. In monodispersen Systemen reduziert sich diese Anzahl erheblich, was die Zulassung sehr vereinfacht.

Die fluoreszenten Proteine gehören zu der Klasse der monodispersen Substanzen, wodurch sich für diese Fluoreszenzmarker das genaue Verhältnis von Substrat zu Fluoreszenz bestimmen lässt. Oft sind aber nur eine geringe Zahl an Farbstoffen in diesen fluoreszenten Proteinen enthalten, wodurch die Fluoreszenzintensität und die damit verbundene Sensitivität gering ist. Eine einfache Vergrößerung der Fluoreszenz z. B. durch eine Erhöhung des Farbstoffanteils ist synthetisch nicht möglich. Die Latexpartikel und die Quantendots bieten eine sehr hohe Fluoreszenzintensität und damit eine sehr hohe Sensitivität. Allerdings ist in beiden Fällen die Anzahl der Ankergruppen nicht eindeutig, wodurch keine genaue Aussage über das Verhältnis von Substrat zu Fluoreszenzintensität gemacht werden kann. Außerdem begrenzen die relativ großen Partikelmaße der Quantendots und der Fluorophor-beladenen Nanopartikel die Anwendungen solcher Fluoreszenzsonden. Es zeigt sich also, dass für Fluoreszenzsonden die Vereinigung von einer hohen Fluoreszenzintensität in Wasser mit einer genau definierten Anzahl an Ankergruppen, ein sehr viel versprechendes Ziel ist.

6.1.3 Rylene-Farbstoffe als Fluoreszenzsonden

Die Rylene-Chromophore bringen einige Voraussetzungen mit, die sie als Fluoreszenzmarker qualifizieren: zum einen besitzen Rylene-Chromophore wie das PMI, das PDI und das TDI hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und sehr hohe (photo-)chemische und thermische Stabilitäten. Zum anderen emittieren diese Farbstoffe bei einer Wellenlängen von 550 nm und höher, bei der die Autofluoreszenz der Zelle, des Gewebes und des Zellplasmas in der Regel vernachlässigt werden kann. Viele bekannte molekulare Fluoreszenzmarker, wie die Cyanin-Farbstoffe oder die Rhodamin-Farbstoffe, emittieren zwar in dem selben Wellenlängenbereich, weisen aber eine erheblich geringere Photostabilität auf, was z. B. die Anwendung für Studien am Einzelmolekül stark einschränkt.

6.1.3.1 Wasserlösliche Perylen-Chromophore

In den letzten Jahren gab es einige Versuche, Perylen-Chromophore für den Einsatz in biologischen Systemen zu modifizieren. Die größte Herausforderung stellte dabei die Einführung der Wasserlöslichkeit bei gleichzeitigem Erhalt der hohen Fluoreszenz dar. Das erste Beispiel eines wasserlöslichen, fluoreszenten Perylen-Chromophors wurde von *S. Becker* und *J. Rodriguez-Hernandez* dargestellt.²³⁷ Ihnen gelang die Einführung der Wasserlöslichkeit durch Funktionalisierung eines PDIs mit vier räumlich anspruchsvollen Polypeptidketten zum Sternpolymer **163** (Abbildung 133). Die Polymerketten in der *bay*-Region des PDIs schirmen den Chromophor sterisch ab und reduzieren so die Aggregation. Auf demselben Prinzip der sterischen Abschirmung des Chromophors bei gleichzeitiger Einbringung wasserlöslichkeits-induzierender Gruppen basiert das PDI-Dendrimer **164**, das mit Tetraethylglykol-Ketten (TEG-Ketten) funktionalisiert ist (Abbildung 133).²³⁸ Dieses wasserlösliche, fluoreszente Nanoteilchen besitzt eine Fluoreszenzquantenausbeute von nur 0.19. In beiden Fällen fehlt aber die Möglichkeit der Anbindung einer biologisch aktiven Ankergruppe, wie sie zur Detektion eines Zielmoleküls notwendig ist.

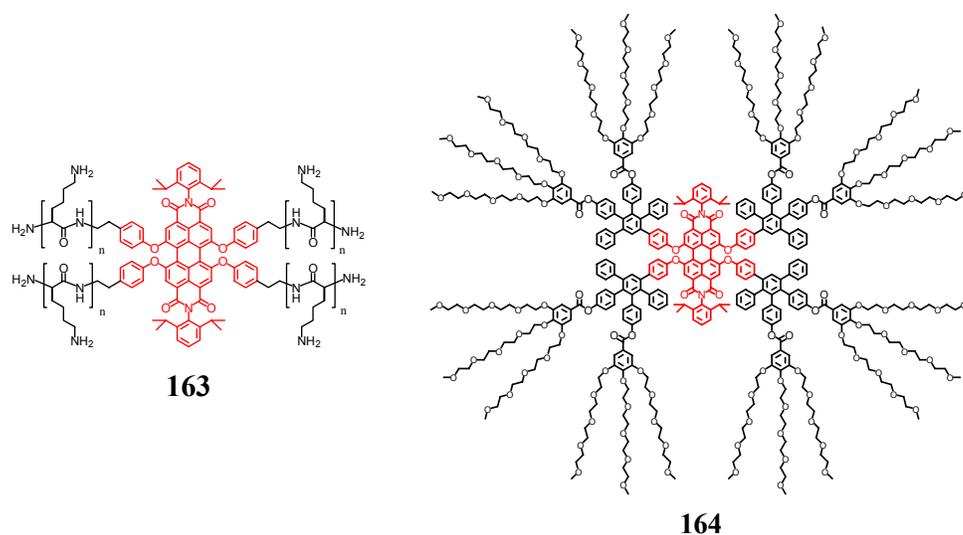


Abbildung 133: Wasserlösliche PDI-Chromophore durch die Einführung wasserlöslicher Polymerketten

Neben der kovalenten Funktionalisierung mit bereits wasserlöslichen Gruppen, wie dem Polyethylenglykol oder dem Polylysin, sind noch zwei weitere Methoden der Einführung von Wasserlöslichkeit bekannt. Die eine Methode basiert auf der Funktionalisierung der

Farbstoffe mit positiv oder negativ geladenen Gruppen, die andere erreicht die Wasserlöslichkeit durch Zugabe von Detergenzien (Abbildung 134).

Für den Fall der ionischen Gruppen konnten *C. Kohl* und *J. Q. Qu* sowohl durch die Einbringung von vier Sulfonsäure-Gruppen (**165**) als auch von vier quaternisierten Pyridin-Gruppen (**166**) in der *bay*-Region des PDI-Chromophors sehr gute Wasserlöslichkeiten erreichen.²³⁸⁻²⁴⁰ Diese Farbstoffe zeigen in Wasser mit 0.57 für **165** und 0.75 für **166** sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. Sie sind leicht zugänglich und bieten über die Imidstruktur der jeweiligen Farbstoffe die Möglichkeit, biologisch aktive Ankergruppen einzuführen.²⁴¹

T. Weil und *C. Minard-Basqui* konnten die Einführung von Wasserlöslichkeit durch Zugabe von geeigneten Detergenzien erreichen.¹⁰⁰ Dabei gelang es, durch das Detergenz Tween 20 das dreifach PMI-substituierte Dendrimer **167**, das mit einer Biotin-Einheit funktionalisiert wurde, in einen sehr stabilen Dendrimer-Detergenz-Komplex zu überführen, der in Wasser einen Fluoreszenzquantenausbeute von 0.57 – 0.65 (je nach pH-Wert) aufweist.

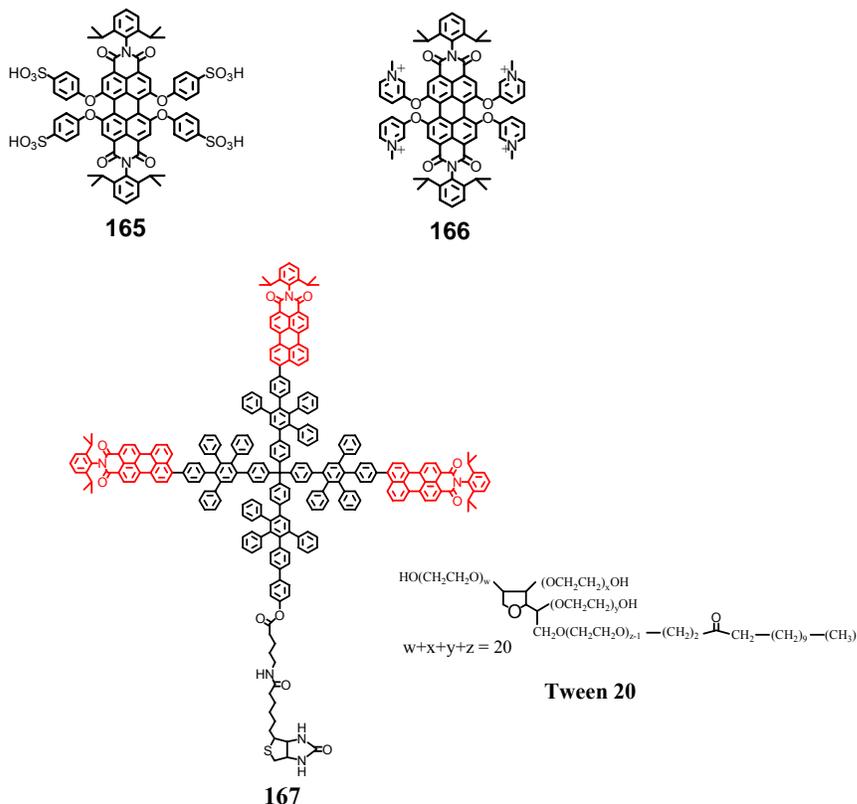


Abbildung 134: Einführung der Wasserlöslichkeit durch Sulfonsäure-Gruppen (**165**), quaternisierte Pyridoxy-Funktionen (**166**) sowie durch Zugabe von Detergenzien (**167**)

6.1.4 Motivation und Zielsetzung

Die rasche Entwicklung auf dem Gebiet der Biochemie, vor allem in den Feldern der Genom-Analyse²⁴² sowie der Analyse von Proteomen²⁴³ (also dem gesamten Satz von Proteinen in einer Zelle,) fördert den Bedarf an neuen, leistungsfähigen Fluoreszenzsonden.²¹⁸ Von Interesse sind dabei vor allem solche Fluoreszenzsonden, die die Detektion sehr geringer Konzentrationen eines Analyten bis zur Erkennung eines einzelnen Moleküls erlauben. Da dafür hohe Fluoreszenzintensitäten notwendig sind, bieten sich multichromophore Systeme als Fluoreszenzsonden an. Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel dargelegt, verfügen monodisperse Multichromophore im Vergleich zu polymeren Systemen über einige Vorteile als Fluoreszenzmarker. So besteht bei ihnen ein direktes Verhältnis zwischen der Anzahl der Chromophore (und damit der Fluoreszenzintensität) und der Anzahl an biologisch aktiven Ankergruppen. Durch diese Kenntnis ist es möglich, von der Fluoreszenz direkt auf die Konzentration des Analyten zu schließen und somit eine quantitative Bestimmung durchzuführen.

Den Ansprüchen an eine leistungsfähige Fluoreszenzsonde Rechnung tragend, sollen in diesem Kapitel multichromophore Polyphenylen-Dendrimere dargestellt werden, die neben genau einer biologisch aktiven Ankergruppe eine möglichst hohe Anzahl an Fluorophoren tragen. Um den Einsatz in biologischen Medien zu gewährleisten, muss durch eine geeignete Funktionalisierung die Wasserlöslichkeit der Systeme garantiert werden.

6.1.5 Synthesestrategie

Die Darstellung Farbstoff-beladener Polyphenylen-Dendrimere in Kapitel 3 hat gezeigt, dass die Chromophore innerhalb der Dendrimere besser separiert vorliegen, wenn sie sich in der Hauptkette des Polyphenylen-Dendrimers befinden. Zwar konnte für das Seitenketten-verknüpfte Dendrimer in organischen Lösemitteln keine Fluoreszenzlöschung beobachtet werden, die Eigenschaft von Wasser als schlechtes Lösemittel für diesen lipophilen Dendrimerkörper könnte aber zu einer ausgeprägteren intramolekularen Aggregation der Chromophore und damit zu einer Auslöschung der Fluoreszenz führen. Daher soll der Aufbau der Fluoreszenzsonden durch Einsatz eines β -verknüpften Verzweigungsbausteins erfolgen.

Um ein möglichst hohes Verhältnis von Fluoreszenzintensität zu Ankergruppe zu erreichen, soll das Polyphenylen-Dendrimer mit nur einer einzigen Ankergruppe ausgestattet werden. Diese Monofunktionalisierung kann nur über eine Funktionalisierung des Kernbausteins erreicht werden. Viele biologisch aktive Gruppen, wie im Falle von **167** das Biotin oder z. B. eine aktivierter Ester, sind thermisch oder chemisch instabil. Daher erweist es sich als sinnvoll, diese biologisch aktiven Gruppen im letzten Syntheseschritt einzubringen. Andernfalls würden diese Gruppen z. B. die Temperaturen von bis zu 200 °C, die für die Diels-Alder-Reaktion nötig ist, nicht unbeschadet überstehen. Daher bietet es sich an, den Kernbaustein zuerst mit einer universellen Funktion, wie z. B. einer aliphatischen Carbonsäure, zu funktionalisieren, die dann nach erfolgreicher Darstellung des Multichromophors auf einfache Weise mit der biologisch aktiven Komponente verknüpft werden kann.

Während für **167** eine relativ aufwendige Synthesesequenz die Desymmetrisierung des tetraedischen Kernbausteins garantierte, gelang *G. Mihov* vor kurzem ein vereinfachter Zugang zu desymmetrisierten Tetraphenylmethan-Kernbausteinen.²⁴⁴ Ausgehend vom vierfach Ethin-funktionalisierten Kernbaustein **36** wird dafür eine statistische Diels-Alder-Cycloaddition mit dem Carbonsäureester-funktionalisierten Cyclopentadienon **168** durchgeführt (Abbildung 135). Mittels einer Säulenchromatographie lassen sich das einfach- (**169**), zweifach- (**170**), dreifach- (**171**) und vierfach (**172**)-umgesetzte Produkt voneinander trennen.

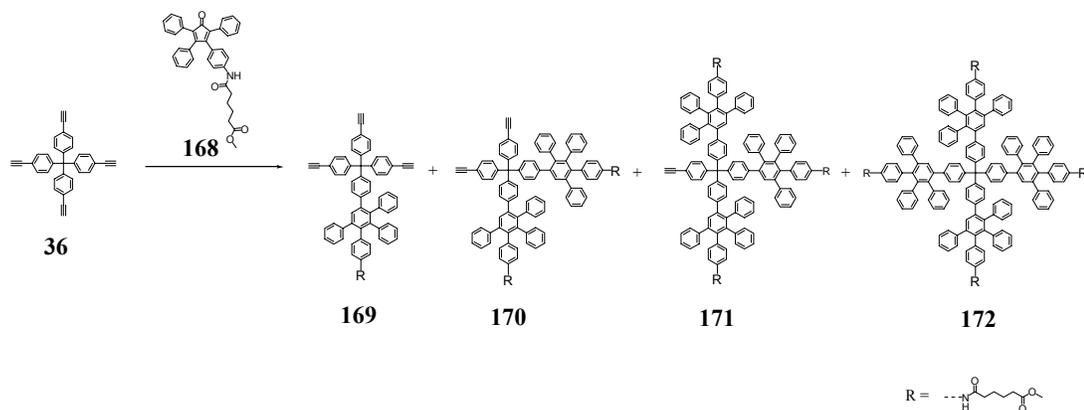


Abbildung 135: Statistische Diels-Alder-Reaktion zur Darstellung der Carbonsäure-funktionalisierten Kernbausteine **169**, **170**, und **171** sowie von **172**

Da das Cyclopentadienon **168** keine C_2 -Symmetrie aufweist, entstehen auch hier, wie schon in Kapitel 4.1.1 beschrieben, Regioisomere (Abbildung 136). Diese lassen sich nicht durch eine Säulenchromatographie voneinander trennen, so dass das einfach substituierte Produkt **169** aus einem Produktgemisch von **169a** und **169b** besteht.

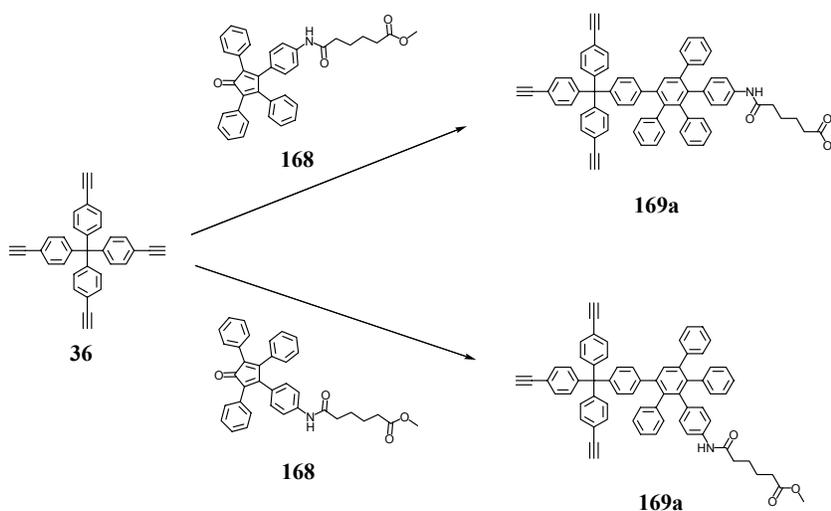


Abbildung 136: Entstehung von Konstitutionsisomeren durch die Reaktion monofunktionalisierter Cyclopentadienon-Bausteine mit Ethin-Funktionen

Ausgehend von diesem einfach zugänglichen Kernbaustein **169** sollen multichromophore Polyphenylen-Dendrimere aufgebaut werden. Die Einführung der Wasserlöslichkeit soll wie im Falle von **164** zunächst durch Einführung von Tetraethylglykol-Ketten auf der Oberfläche des Dendrimers erreicht werden. Die Verwendung des β -verknüpften Verzweigungsbausteins **87** garantiert zum einen die Einführung der Chromophore und zum anderen die Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche.

6.2 Synthese

6.2.1 Synthese und Charakterisierung eines Carbonsäureester-funktionalisierten, multichromophoren Polyphenylen-Dendrimers

Analog zur Darstellung der in Kapitel 3.3 beschriebenen symmetrischen Farbstoff-beladenen Polyphenylen-Dendrimere wird der Kernbaustein **169** mit einem Überschuss

des PDI-funktionalisierten Verzweigungsbausteins **87** in Diphenylether bei 170 °C umgesetzt (Abbildung 137). Nach fünf Tagen zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum vollständigen Umsatz. Die säulenchromatographische Reinigung liefert das Produkt **173** mit einer Ausbeute von 52%. Die dabei anfallenden Regioisomere lassen sich auf diese Weise nicht voneinander abtrennen. Für einen eventuellen Einsatz als Fluoreszenzsonde ist es aber nicht entscheidend, in welcher Position sich die Ankergruppe befindet, solange die Ankergruppen ausreichend gut zugänglich ist. Dies sollte für beide Isomere gegeben sein, wie die molekularen Berechnungen des symmetrischen Dendrimers **88** (siehe Abbildung 51) erahnen lassen.

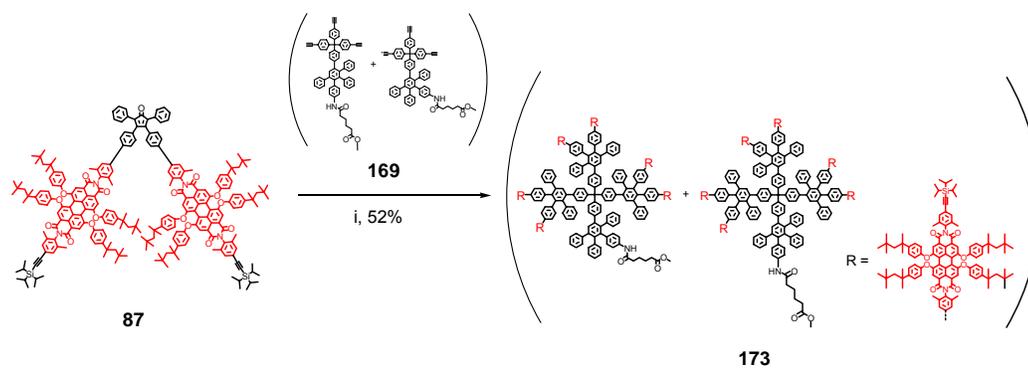


Abbildung 137: Synthese des sechsfach PDI-beladenen Dendrimers mit einer Carbonsäure-Funktion **173** i) **169**, Diphenylether, 170 °C, 5 d, 52%

Charakterisierung

Die Anwesenheit der beiden Regioisomere lässt sich sehr gut mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie belegen.²⁴⁴ Da sich die Methoxy-Gruppen der Esterfunktion (H_f und H_f') in unterschiedlichen Umgebungen befinden, treten sie an unterschiedlicher Stelle in Resonanz. So können im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **173** (Abbildung 138) für diese Methylprotonen zwei Singulets bei 3.64 und 3.63 ppm beobachtet werden. Anhand der Intensitäten dieser zwei Signale lässt sich ein Verhältnis der beiden Isomere von etwa 1:1 berechnen. Den desymmetrisierten Charakter des Moleküls erkennt man gut anhand der unterschiedlichen Signale für die Protonen des zentralen Phenylringes der Pentaphenyleinheiten (H_c und H_d). Die beiden voneinander separierten Singulets bei 7.62 und 7.56 ppm besitzen wie erwartet die relativen Intensitäten drei (für H_c) und eins (für H_d). Wie im Falle der ersten Generation des symmetrischen Farbstoff-beladenen Polyphenylen-

Dendrimers **88** erkennt man bei 6.71 ppm ein Dublett, das dem Proton (H_e) in Nachbarschaft zum Tetraphenylmethankern zugeordnet werden kann. Am weitesten tief-feldverschoben treten die Protonen des Perylengrundkörpers (H_a und H_b) zwischen 8.14 - 8.11 ppm in Resonanz. Die Intensitätsverhältnisse zwischen den Protonen des Perylen-grundkörpers, denen der zentralen Phenylringe der Pentaphenyleinheiten (H_c und H_d) und denen der Methylester-Funktion (H_f und $H_{f'}$) stimmen mit den erwarteten Werten überein. Somit lässt sich die Funktionalisierung des Dendrimers mit sechs PDI-Chromophoren und einem aliphatischen Ester gut anhand des 1H -NMR-Spektrums nachvollziehen.

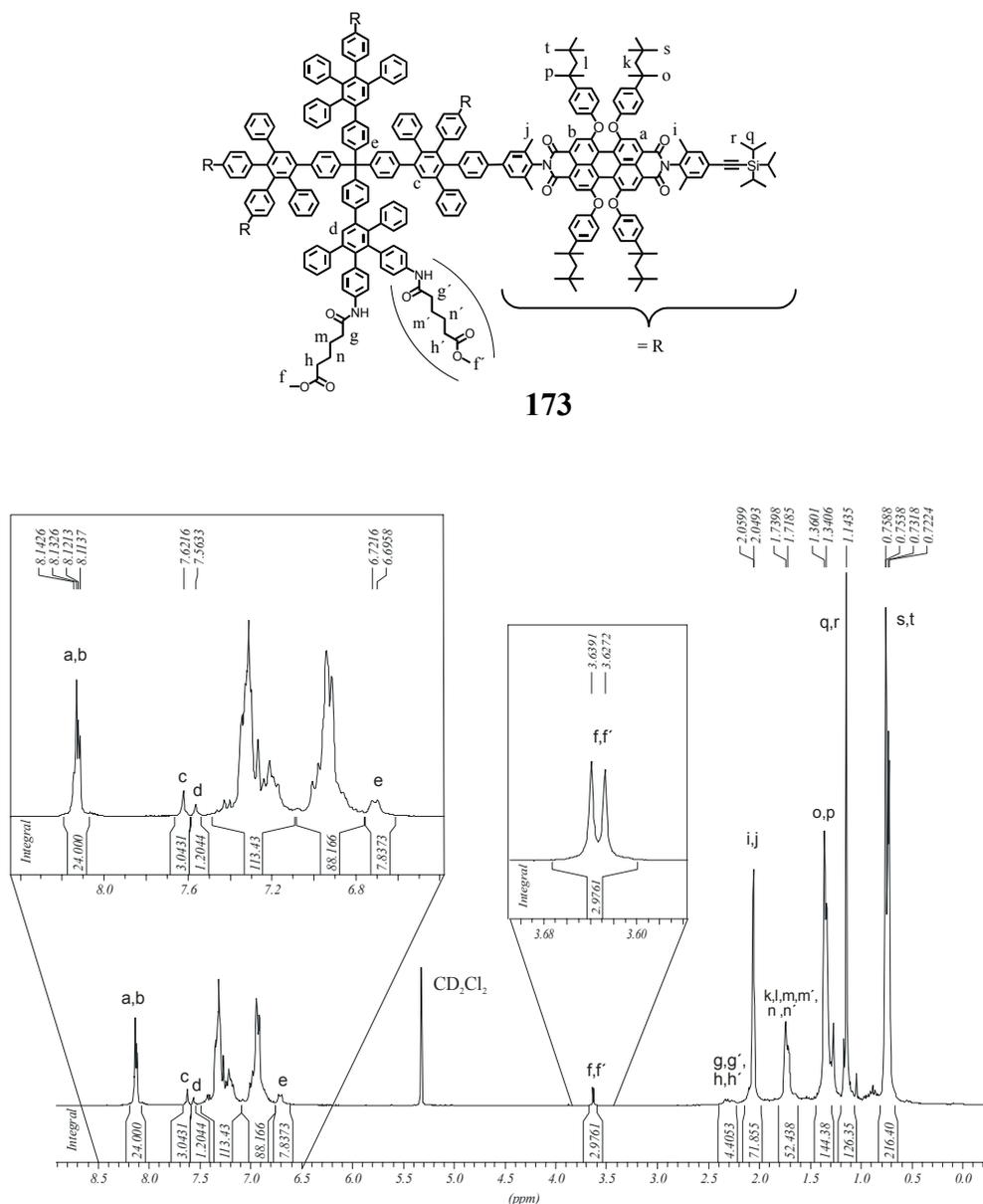


Abbildung 138: 300-MHz 1H -NMR-Spektrum von **173** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Optische Charakterisierung

Abbildung 139 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum von **173** in Chloroform. Wie schon für das symmetrische Dendrimer **88** beobachtet, entsprechen die Spektren in Form und Lage der Maxima denen des einzelnen Farbstoffes **81**. Es ist keine Verbreiterung der Spektren erkennbar, von der aus man auf Interaktionen zwischen den Chromophoren schließen könnte. Die Fluoreszenzquantenausbeute dieses Dendrimers liegt bei 0.97. Auch dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die einzelnen Chromophore wie in **88** räumlich isoliert vorliegen und nicht fluoreszenzlöschend miteinander in Wechselwirkung stehen.

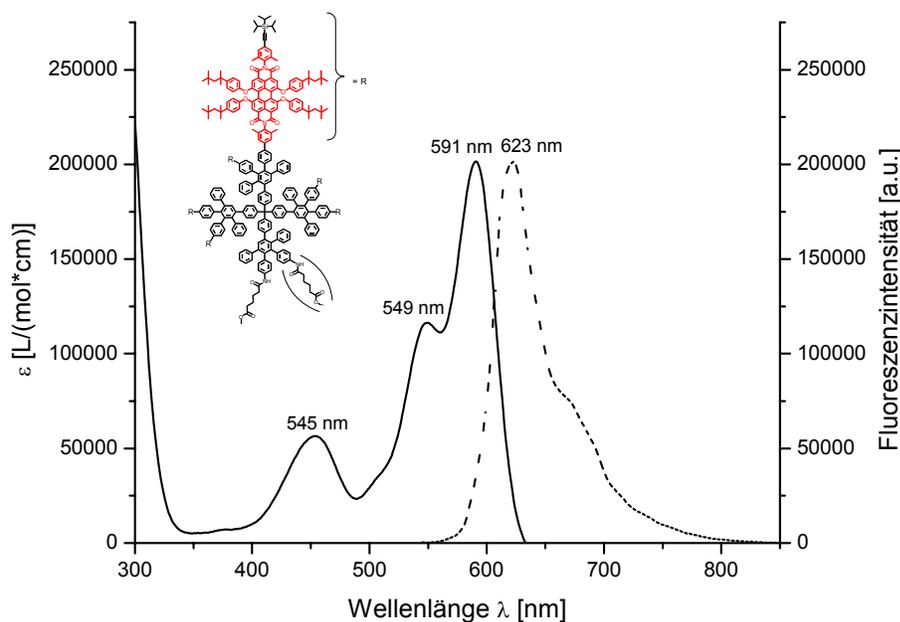


Abbildung 139: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **173** in CH_3Cl

6.2.2 Einführung der Wasserlöslichkeit mit Hilfe von Tetraethylglykol-Ketten

Mit **173** steht also ein Multichromophor bereit, dessen Fluoreszenzintensität sechsmal höher ist als die des einzelnen Farbstoffes **81** und über genau eine Ankergruppe verfügt, die sich nach entsprechender Entschützung universell mit biologisch aktiven Substraten

verknüpfen lassen kann. Für die Anforderungen als Fluoreszenzsonde in biologischen Medien fehlt abschließend noch die Einführung der Wasserlöslichkeit.

T. Weil hat gezeigt, dass sich durch eine „grafting-onto“ Funktionalisierung einer hohen Zahl an Tetraethylglykol-Ketten auf die Oberfläche eines Dendrimers Wasserlöslichkeit erzielen lässt.^{60,238} Allerdings kommt es dabei zu keiner vollständigen Funktionalisierung und somit zu keinem monodispersen Aufbau. *G. Mihov* führte die Methode weiter und erreichte durch Verwendung des zuvor mit Tetraethylglykol-Ketten funktionalisierten Cyclopentadienons **176** die Wasserlöslichkeit der entsprechenden Dendrimere.²⁴⁵ Mit Hilfe dieses Cyclopentadienon-Bausteins ist die quantitative Beladung der Oberfläche möglich.

6.2.2.1 Synthese des Tetraethylglykol-Ketten tragenden Tetraphenylcyclopentadienon-Bausteins 176

Das Tetraphenylcyclopentadienon **176** mit sechs Tetraethylglykol-Ketten wird nach einer Vorschrift von *G. Mihov* dargestellt.²⁴⁵ Die dabei zum Einsatz kommende TEG-funktionalisierte Gallussäure **176** wurde von *T. Weil* im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert.⁶⁰

Für die Darstellung von **176** wird zuerst das Brom-funktionalisierte Cyclopentadienon **86** in einer Palladium-katalysierten Buchwald-Reaktion¹⁴⁹⁻¹⁵¹ mit Benzophenonimin (**113**), BINAP, Cäsiumcarbonat und dem Katalysator Pd(dba)₂ in Toluol zur Reaktion gebracht. Nach sechs Tagen Reaktionszeit wird das Produkt aus einem Methanol/Wasser-Gemisch ausgefällt. Eine säulenchromatographische Reinigung erfolgt nicht, da das Produkt unter den sauren Bedingungen der Kieselgelsäule zum Amin hydrolysiert. Man erhält **174** als einen braunen Feststoff in 84%iger Ausbeute. Das Cyclopentadienon **174** kann im nächsten Schritt unter sauren Bedingungen hydrolysiert werden, wobei die beiden Imingruppen in das freie Amin überführt werden. Für diese Reaktion wird **174** in THF gelöst und unter Rühren 2 N Salsäure zugespritzt. Hierbei bildet sich sofort ein violetter Feststoff, der abfiltriert werden kann. Nach dem Waschen des Feststoffes mit Hexan und Trocknen im Vakuum erhält man **175** als violetten Feststoff. Die Kupplung zum TEG-funktionalisierten Cyclopentadienon **177** erfolgt mit **175** und dem Gallussäure-Derivat **176** in einer Amid-Kupplung. Eine anschließende säulenchromatographische Reinigung mit einem Gemisch aus CH₂Cl₂/Aceton (2/8) als Eluent ergibt **177** in einer Ausbeute von 80%.

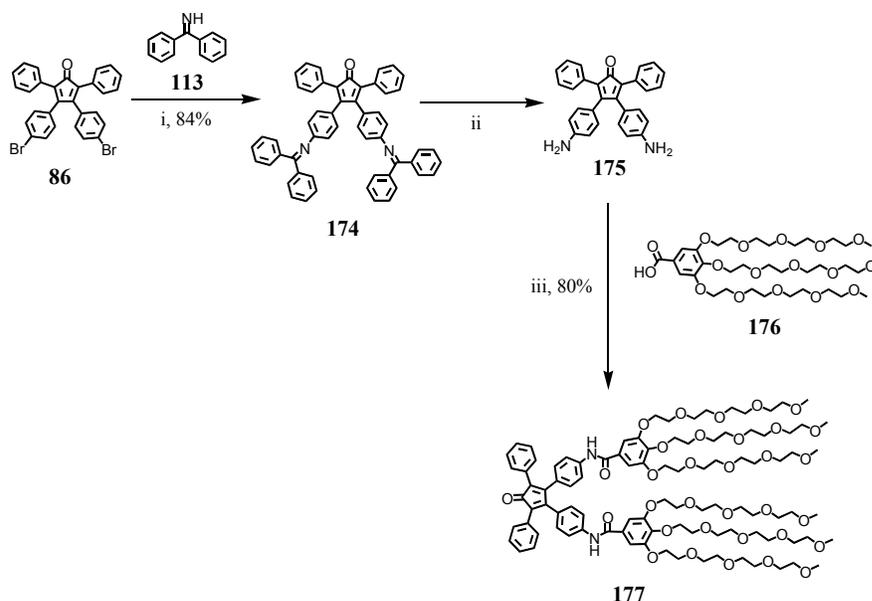


Abbildung 140: Darstellung des TEG-funktionalisierten Cyclopentadienonbausteins **177** i) Benzophenonimin (**113**), Cs_2CO_3 , $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, BINAP, Toluol, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 6 d, 84%; ii) HCl, THF, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min; iii) **176**, EDC, Dimethylaminopyridin, DMF/ CH_2Cl_2 , TEA, RT, 7 d, 80%

6.2.2.2 Synthese multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere mit Tetraethylglykol-Ketten auf der Oberfläche

Die Einführung der Wasserlöslichkeit durch Verwendung eines TEG-funktionalisierten Cyclopentadienons soll zuerst anhand des symmetrischen, Farbstoff-beladenen Dendrimers **89** gezeigt werden. Dazu wird **89** mit einem Überschuss an TEG-funktionalisiertem Cyclopentadienon **177** in einem Gemisch aus Diphenylether und Tetraethylglykol bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt (Abbildung 141). Nach dem Abtrennen des Lösemittels im Vakuum erweist sich das Produkt **178** allerdings als nicht in Wasser löslich. Um auszuschließen, dass sich das Produkt nur aufgrund eines hohen Aggregationszustandes im festen Zustand nicht in die Wasserphase bringen lässt, wurden einige Versuche unternommen, solche eventuell auftretenden Aggregate zu unterbinden. Dazu wurde der Feststoff zunächst in wenig DMSO gelöst, um eine feinere Verteilung des Dendrimers **178** zu erreichen und diese Lösung anschließend in Wasser gegeben. Sollte das Produkt selber in Wasser löslich sein, aber seine Aggregate nicht, so könnte es somit gelingen, **178** in die Wasserphase zu bringen. Nach Zugabe der DMSO-Lösung in Wasser

färbt sich diese allerdings nicht rot, sondern es entsteht ein roter Niederschlag, der sich als das Produkt identifizieren lässt. Um auszuschließen, dass sich dieser Effekt nur aufgrund einer schlechten Löslichkeit des Produktes in DMSO einstellt, wurde der gleiche Versuch mit zuerst DMF und dann mit Methanol wiederholt. In beiden Fällen fällt das Produkt bei Zugabe zu Wasser aus. Diese Niederschläge lassen sich auch weder durch Erwärmen des Wassers, noch durch eine lange Behandlung mit Ultraschallwellen auflösen. Es steht also fest, dass das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Gruppen in **178** nicht ausreicht, um das Dendrimer wasserlöslich zu machen.

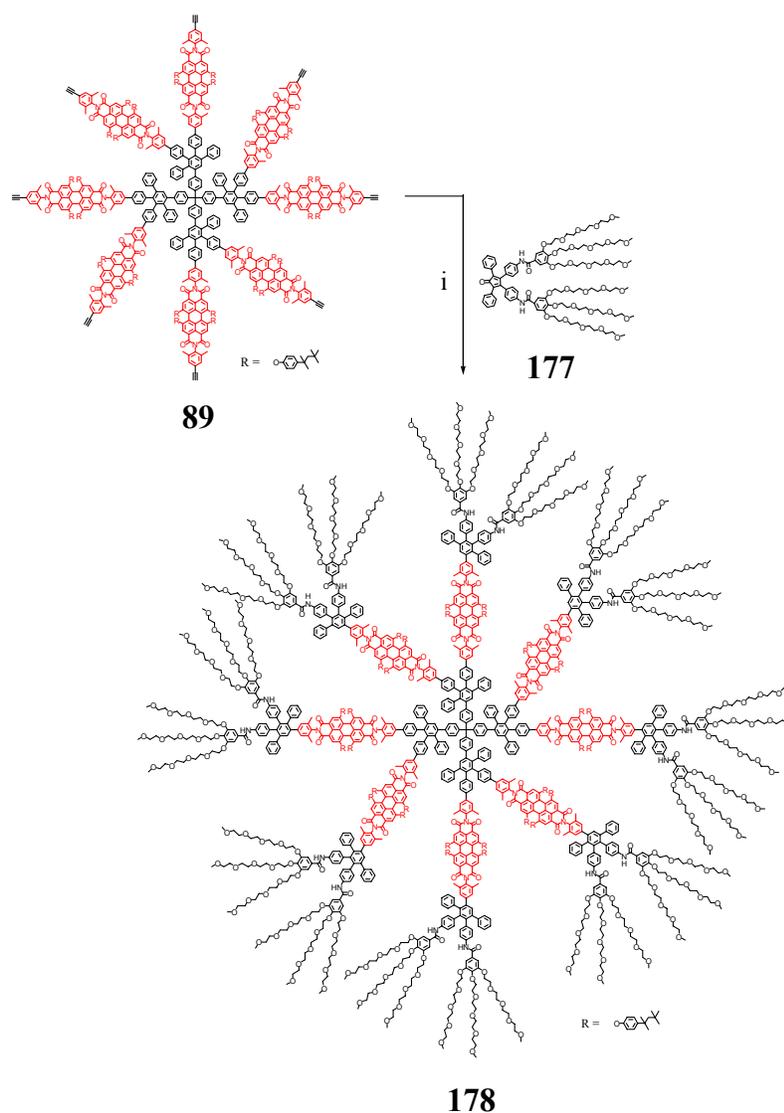


Abbildung 141: Darstellung des TEG-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimers **178** i) **177**, Diphenylether/Tetraethylenglykol, 170 °C, 4 d

Eine Möglichkeit, die Wasserlöslichkeit zu erreichen ist also, die Anzahl der Tetraethylglykol-Ketten auf der Oberfläche zu erhöhen, um somit das Verhältnis von hydrophilen Gruppen zu hydrophobem Dendrimerkörper zu erhöhen. Eine Verdoppelung der Tetraethylglykol-Ketten wird erreicht, wenn die Umsetzung mit dem Cyclopentadienon **177** nicht auf der Stufe der ersten Generation erfolgt, sondern auf der Stufe der zweiten Generation. Um den Anteil an hydrophoben Gruppen gering zu halten, wird **89** nicht mit einem Farbstoff-beladenen Cyclopentadienon, sondern mit dem Verzweigungsbaustein **34** umgesetzt (Abbildung 142).

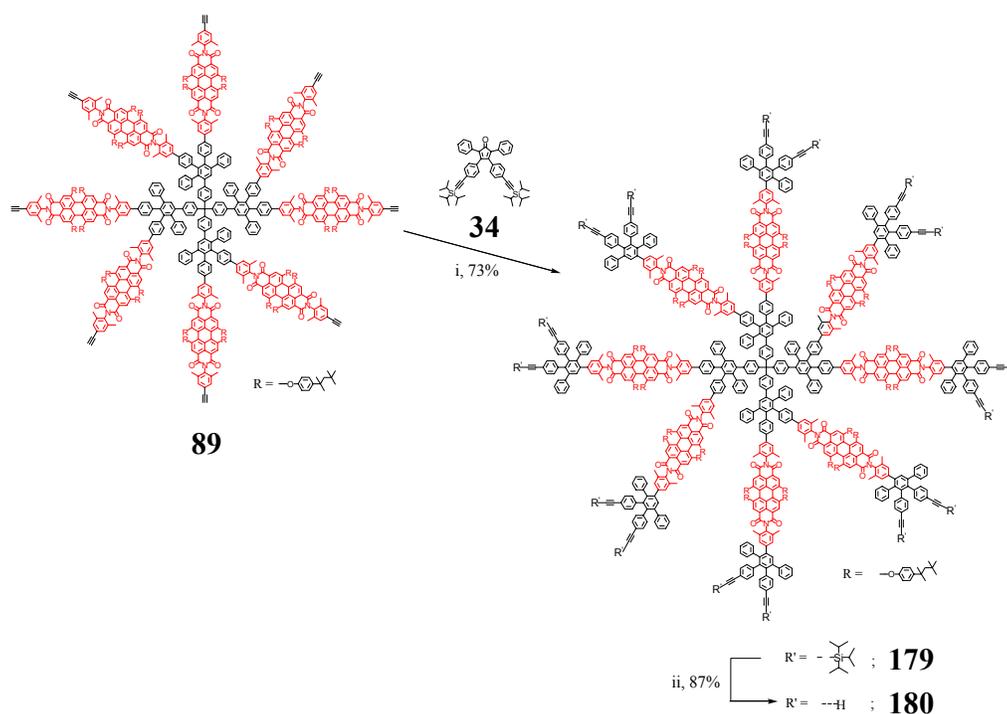


Abbildung 142: Einführung einer zweiten Generation zur Verdoppelung der Ethin-Funktionen i) **34**, Diphenylether, 170 °C, 3 d, 73%; ii) TBAF, THF, RT, 1 h, 87%

Nach der anschließenden Entschützung der Ethin-Funktionen mit Tetrabutylammoniumfluorid zum Dendrimer **180** erfolgt die erneute Umsetzung mit **177** zu **181** (Abbildung 143). Wie im Falle des symmetrischen Dendrimers **90** der zweiten Generation, bedarf es aufgrund des sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienons **177** einer sehr langen Reaktionszeit. Selbst nach zehn Tagen lässt sich im MALDI-TOF-Massenspektrum noch unvollständig umgesetztes Produkt erkennen. Nach Abbruch der Reaktion kann aus dem

Reaktionsgemisch kein Produkt isoliert werden. Es verbleibt ein brauner, nicht näher zu identifizierender Feststoff. Die lange Reaktionszeit bei diesen hohen Temperaturen hat anscheinend eine Zersetzung der Tetraethylglykol-Ketten zur Folge.

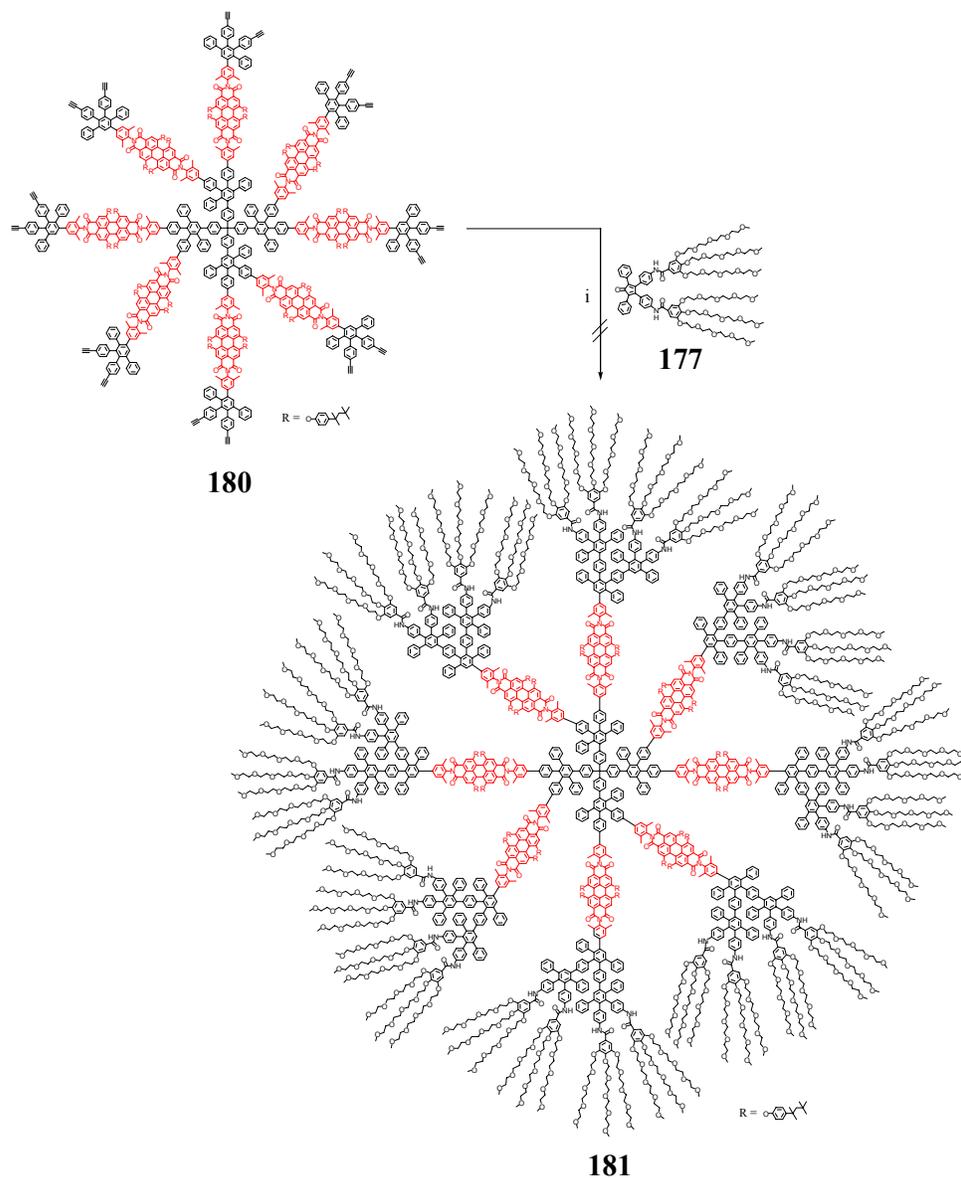


Abbildung 143: Darstellung des TEG-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimers **181** i) **177**, Diphenylether/Tetraethylglykol, 170 °C, 10 d

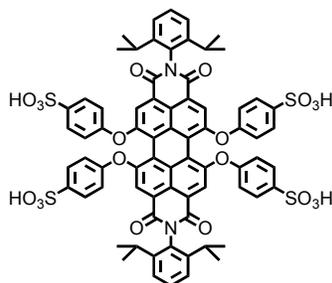
Die Einführung von Tetraethylglykol-Ketten auf der Oberfläche der Farbstoff-beladenen Dendrimere mit Hilfe des Cyclopentadienon-Bausteins **177** erweist sich also als nicht geeignet, diese Dendrimere wasserlöslich und damit für biologische Anwendungen

zugänglich zu machen. Im Falle der zweiten Generation **178** reicht die Anzahl der Tetraethylglykol-Ketten auf der Oberfläche nicht aus, um das Verhältnis von hydrophilen und hydrophoben Gruppen für das Dendrimer entscheidend in Richtung Hydrophilie zu beeinflussen. Der sterische Anspruch des Cyclopentadienon-Bausteins **177** verhindert wie beschrieben den Aufbau der dritten Generation **181** und damit die Steigerung der hydrophilen Gruppen. Wie die Einführung von Ethylglykol-Ketten dennoch zur Einführung der Wasserlöslichkeit eingesetzt werden kann, wird im Ausblick zu diesem Kapitel erläutert. Im Folgenden soll eine alternative Synthesestrategie verfolgt werden, die Wasserlöslichkeit für multichromophore Polyphenylen-Dendrimere zu erreichen.

6.3 Einführung der Wasserlöslichkeit durch Sulfonsäuregruppen

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, gelang es vor kurzer Zeit, PDI-Chromophore durch Einführung von ionischen Gruppen in der *bay*-Region des Perylengrundkörpers in hoch-fluoreszente, wasserlösliche Farbstoffe zu überführen.²³⁸ Die besten Ergebnisse wurden dabei mit dem vierfach sulfonierten PDI **165** sowie mit dem vierfach pyridoxylierten PDI **166** erzielt. Für die Darstellung eines Fluoreszenzmarkers mit einer hohen Fluoreszenzintensität ist es daher ein vielversprechender Ansatz, mehrere dieser wasserlöslichen Farbstoffeinheiten in ein multichromophores System einzubinden. Die Wasserlöslichkeit, die jeder einzelne Chromophor mitbringt, soll dann für die Wasserlöslichkeit des ganzen Systems sorgen. Dazu müssen also entweder bereits wasserlösliche PDI-Chromophore für den Aufbau der Dendrimere verwendet werden oder die Farbstoffe in der Art funktionalisiert werden, dass sie auf einfache Weise nach dem Aufbau des Dendrimers in die entsprechenden ionischen Formen überführt werden können. In biologischen Medien, wie sie Zellen, Blut und andere Körperflüssigkeiten darstellen, befinden sich eine Vielzahl von negativ geladenen Bestandteilen.²⁴⁶ Darunter zählen unter anderem die DNA (oder DNA-Sequenzen) sowie viele Proteine. Der Einsatz von Fluoreszenzmarkern mit einem großen Anteil an positiv geladenen Untereinheiten könnte daher zu Wechselwirkungen mit diesen negativ geladenen Makromolekülen führen. Die Fluoreszenzmarker könnten verklumpen und die Sensitivität erheblich herabgesetzt werden. Daher ist die Verwendung der positiv geladenen pyridoxylierten PDI-

Chromophore als Bestandteil der multichromophoren Fluoreszenzsonden nicht ratsam. Im Falle der negativ geladenen sulfonierten Chromophore, wie sie durch die Sulfonierung entstehen, sind dagegen keine limitierenden Wechselwirkungen vorherzusehen.²⁴⁷



165

Abbildung 144: Struktur des wasserlöslichen, fluoreszenten PDI-Chromophors 165

Im Falle der einzelnen PDI-Chromophore erfolgt die Sulfonierung auf einfache Weise durch Reaktion von PDI-Chromophoren, die unsubstituierte Phenoxygruppen tragen, mit konzentrierter Schwefelsäure.²³⁸ Für multichromophore Systeme bietet es sich daher an, die Sulfonierung erst im Anschluss an die Darstellung des Multichromophors durchzuführen, da es ansonsten zu Schwierigkeiten mit dem Lösungsverhalten und damit mit der Handhabung der sulfonierten Farbstoffe kommen kann.

Als einer der entscheidenden Faktoren für die Fluoreszenzintensität der sulfonierten PDI-Chromophore hat sich die Art der Imidsubstitution herausgestellt. So zeigt ein PDI-Chromophor mit jeweils einer *n*-Propylkette in den Imidstrukturen nach der Sulfonierung der Phenoxygruppen zwar Wasserlöslichkeit, aber nahezu keine Fluoreszenz.²⁴ Die Einführung der sterisch anspruchsvollen Diisopropylphenyl-Substituenten in **165** führt dagegen zu den bekannt hohen Fluoreszenzquantenausbeuten.

Das Einbringen sulfonierter PDI-Chromophore in die Hauptkette multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere bedarf einer Funktionalisierung der PDI-Chromophore über die Imidstruktur. Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, eignen sich dazu die in der *para*-Position halogenierten 2,6-Dimethylphenyl-Substituenten. Um die Fluoreszenzquantenausbeute von wasserlöslichen, multichromophoren Systemen mit denen des einzelnen Farbstoffes vergleichen zu können, soll zunächst ein Modell-PDI, das eben diese Methyl-substituierten Phenylringe in der Imidstruktur trägt, sulfoniert und auf seine optischen Eigenschaften hin untersucht werden

6.3.1 Synthese und Charakterisierung eines wasserlöslichen Modell-Farbstoffes

In Kapitel 4.2.4.2 wurde mit **145** bereits ein Farbstoff vorgestellt, der Methylgruppen in der Imidstruktur trägt und sich zur Darstellung eines vierfach sulfonierten PDI-Farbstoffes eignet. Der Farbstoff ging dabei aus einer statistischen Imidisierung und einer anschließenden Phenoxylierung mit Phenol (**142**) hervor. Aufgrund der statistischen Imidisierung liegt die Ausbeute für **145** sehr niedrig. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man das Perylendianhydrid **13** mit 10 Äquivalenten 2,6-Dimethylanilin (**129**) in Propionsäure umsetzt und nach der Aufarbeitung ohne weitere Reinigung mit Phenol (**142**) in NMP phenoxyliert (Abbildung 145). So erhält man nach der anschließenden chromatographischen Reinigung **145** in einer Ausbeute von 76%.

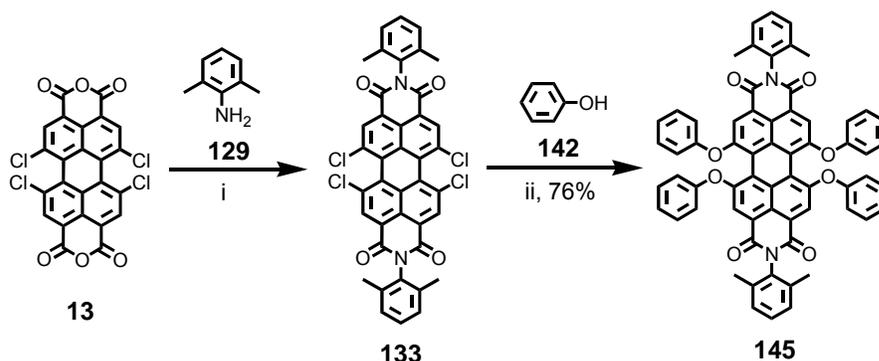


Abbildung 145: Darstellung des PDI-Chromophors **145** i) 2,6-Dimethylanilin (**129**), Propionsäure, 150 °C, 16 h; ii) Phenol (**142**), K₂CO₃, NMP, 90 °C, 16 h, 76%

Charakterisierung des unsulfonierten PDI-Chromophors **145**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **145** (Abbildung 146) zeigt fünf Signalgruppen. Am weitesten tieffeldverschoben absorbieren als Singulett die Protonen des Perylengrundgerüsts (H_a) bei 8.20 ppm. Die Sauerstoff-nahen Protonen des Phenoxy-Substituenten (H_f) treten als Dublett bei 7.02 ppm in Resonanz. Die beiden dazwischen liegenden Signalgruppen bei 7.34 - 7.25 ppm und 7.23 - 7.13 ppm resultieren aus der Überlappung der restlichen aromatischen Protonensignale. Im aliphatischen Bereich erkennt man ein Singulett bei 2.09 ppm, das den Methylprotonen (H_g) zuzuordnen ist.

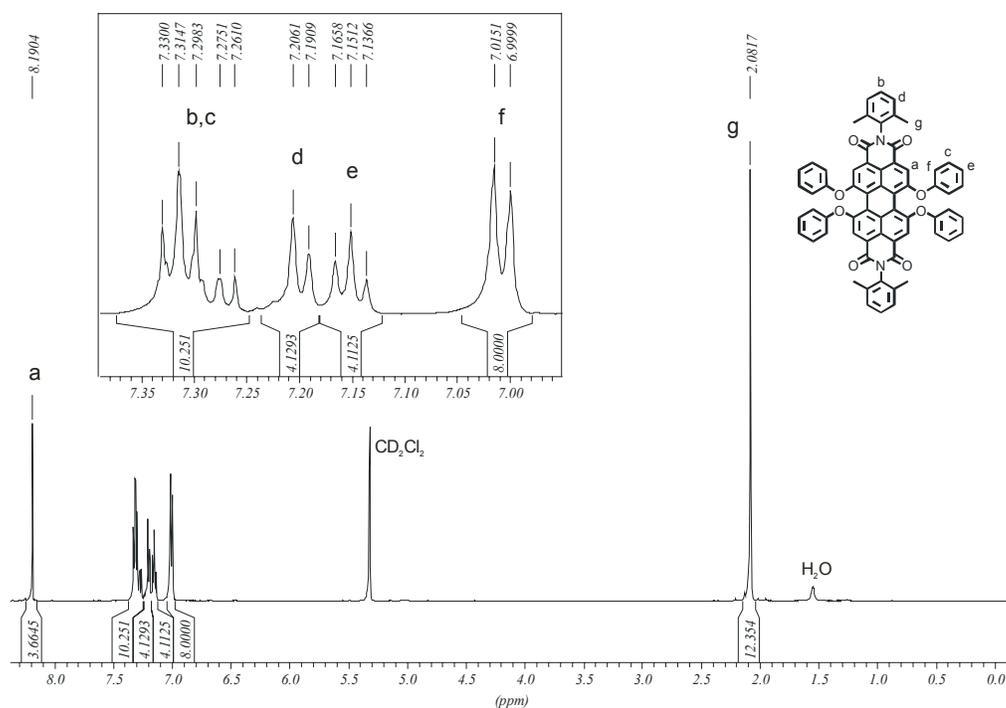


Abbildung 146: 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **145** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Optische Charakterisierung des unsulfoierten PDI-Chromophors **145**

Die Absorptions- und Emissionsspektren von **145** in Chloroform (Abbildung 147) zeigen die für phenoxylierte PDI-Chromophore typische Struktur. Im Vergleich zu PDI-Chromophoren mit *tert.*-Octyl-substituierten Phenoxygruppen zeigt sich auch hier das um etwa 10 nm hypsochrom verschobene Absorptionsmaximum. Der PDI-Chromophor **145** zeigt eine intensive Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 611 nm und eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.99. Die Quantenausbeute liegt damit im selben quantitativen Bereich wie die des PDI-Chromophors mit Isopropyl-Ketten am Phenylring in der Imidstruktur (**17**), der Ausgangsbasis des wasserlöslichen PDI-Farbstoffes **165** ist.

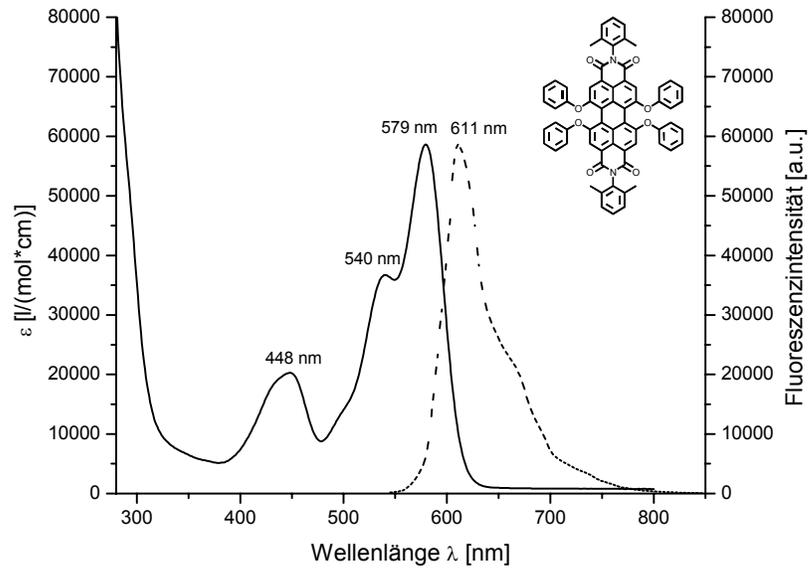


Abbildung 147: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **145** in CH_3Cl

Für die Sulfonierung des Modell-Chromophors wird **145** in wenig konzentrierter Schwefelsäure suspendiert und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 148). Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser verdünnt und in einen Dialyseschlauch (Porengröße: 500 g/mol) überführt. Die Dialyse wird in destilliertem Wasser so lange durchgeführt, bis die Lösung im Dialyseschlauch neutral ist. Durch eine anschließende Gefriertrocknung erhält man den roten Feststoff in 94%iger Ausbeute.

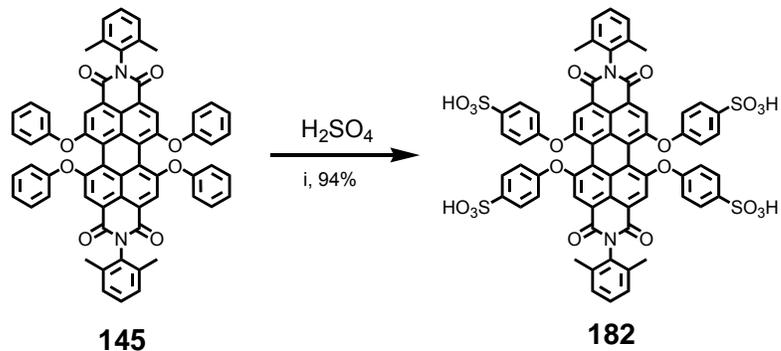


Abbildung 148: Darstellung des sulfonierten PDI-Chromophors **145** i) H_2SO_4 konz., RT, 16 h, 94%

Charakterisierung

Für das sulfonierte Produkt von **145** war es nicht möglich, ein aussagekräftiges MALDI-TOF-Massenspektrum zu erhalten. Dieses Phänomen ist auch für andere sulfonierte Rylene-Chromophore bekannt.²⁴⁸ Ein Grund dafür können unterschiedlich oft geladene Chromophore innerhalb der zu messenden Substanz sein. Die Art der Aufreinigung mittels Dialyse garantiert nicht, dass alle Sulfonsäure-Gruppen des Chromophors entweder als Salz (z. B. als Na⁺-Salz) oder als freie Säure vorliegen. So kommt es wahrscheinlich zu einer statistischen Verteilung zwischen Salz und Säure. Ebenso ist eine Verteilung der Kationen (Na⁺, K⁺, Li⁺, etc...) denkbar. Untersuchungen an sulfonierten Polystyrol-Polymeren haben gezeigt, dass sich nur durch eine aufwendige Reinigung mittels einer Ionenaustausch-Chromatographie eindeutige MALDI-TOF-Signale erhalten lassen.²⁴⁹ Diese Art der Reinigung wurde für die in dieser Arbeit vorkommenden sulfonierten Chromophore nicht durchgeführt.

Eine Aussage über die Struktur bietet aber die ¹H-NMR-Spektroskopie. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 149) weicht von der erwarteten Struktur ab. Es ergeben sich wesentlich mehr Signale, als das die relativ symmetrische Struktur von **182** erwarten lässt. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich eindeutig, dass die Sulfonierung nicht nur wie erwartet an den Phenoxygruppen stattfindet, sondern auch am Phenylring der Imidstruktur und zwar in *meta*-Position zum Stickstoff. Dieses Substitutionsmuster steht im Einklang mit der elektronenziehenden Wirkung der Imidstruktur, welche die Substitution in die *meta*-Position dirigiert und dem +I-Effekt der Methylgruppen, der die Substitution in *ortho*- bzw. *para*-Position lenkt. Im Falle des literaturbekannten wasserlöslichen Chromophors **165** tritt keine Sulfonierung der Imidstruktur auf. Dieser Unterschied ist wohl auf den sterischen Anspruch der aliphatischen Substituenten zurückzuführen. Während in **165** die Isopropyl-Ketten die Position in ihrer direkten Nachbarschaft abschirmen, lassen die Methylgruppen durch ihren geringeren Raumanspruch den elektrophilen Angriff und damit die Substitution zu. Das im Gegensatz zum ¹H-NMR-Spektrum von **165**^{238,239} auftretende Dublett bei 7.74 ppm rührt daher vom aromatischen Proton der Imidstruktur (H_c) her, das in direkter Nachbarschaft zur Sulfonsäuregruppe steht. Dieses Dublett weist eine relative Intensität von 1.14 Protonen auf. Wäre selektiv nur eine Imidstruktur sulfoniert, würde sich eine relative Intensität von einem Proton ergeben. Bei Sulfonierung beider Imidgruppen wäre die relative Intensität entsprechend

2 Protonen. Die Intensität von 1.14 zeigt, dass die Sulfonierung nicht selektiv in einer oder beiden Imidstrukturen erfolgte. Einen weiteren Beweis dafür erkennt man anhand der Signale der Methylgruppen. Die aliphatischen Protonen in direkter Nachbarschaft zur Sulfonsäuregruppe (H_i) treten als Singulett bei 2.23 ppm in Resonanz. Die relative Intensität dieses Signals liegt auch hier zwischen der für eine selektive Sulfonierung einer Imidstruktur (3 Protonen) und der für eine selektive Sulfonierung beider Imidstrukturen (6 Protonen) erwarteten Intensität. Daher erklären sich auch die beiden sich überlappenden Singuletts bei 2.01 und 1.99 ppm. Sie sind auf die Methyl-Protonen der Imidstruktur ohne Sulfonsäure-Substituenten (H_k) und auf die Protonen der Methylgruppen, die der Sulfonsäuregruppe gegenüberliegen (H_l), zurückzuführen. Aus dem unterschiedlichen Sulfonierungsgrad der Farbstoffe erklären sich auch die beiden Multipletts zwischen 7.97 - 7.93 ppm und zwischen 7.26 - 7.10 ppm. Das tieffeldverschobene Multiplett resultiert aus der Überlappung der aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Sulfonsäuregruppen verschiedenartigen Perimeter-Protonen (H_a und H_b). Die aromatischen Protonen der Imidstruktur, die nicht in direkter Nachbarschaft zu einer Sulfonsäuregruppe stehen, sind für das andere Multiplett verantwortlich.

Anhand dieses ^1H -NMR-Spektrums kann nicht abschließend geklärt werden, ob sich alle drei möglichen PDI-Chromophore mit vier, fünf und sechs Sulfonsäuregruppen in dem Produkt befinden oder ob es sich um eine Mischung aus z. B. nur fünf- und sechsfach-substituiertem Farbstoff handelt. Eine Sulfonierung mit nur drei oder weniger Sulfonsäuregruppen kann dagegen ausgeschlossen werden, da dies eine erhebliche Verschiebung der Signale der Phenoxy-Protonen (vor allem von H_d) zur Folge hätte, die in dem ^1H -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden kann. Ebenso sind keine Anzeichen einer noch höheren Anzahl an Sulfonsäuregruppen (z. B. durch eine zweite Sulfonierung eines Phenoxy- oder Imid-Substituenten) zu erkennen. Ein Mischungsverhältnis, das den gezeigten Intensitäten in guter Näherung entspricht, ist bei Anwesenheit der vierfach-, fünf- und sechsfach-sulfoniert Chromophore 3:3:4.

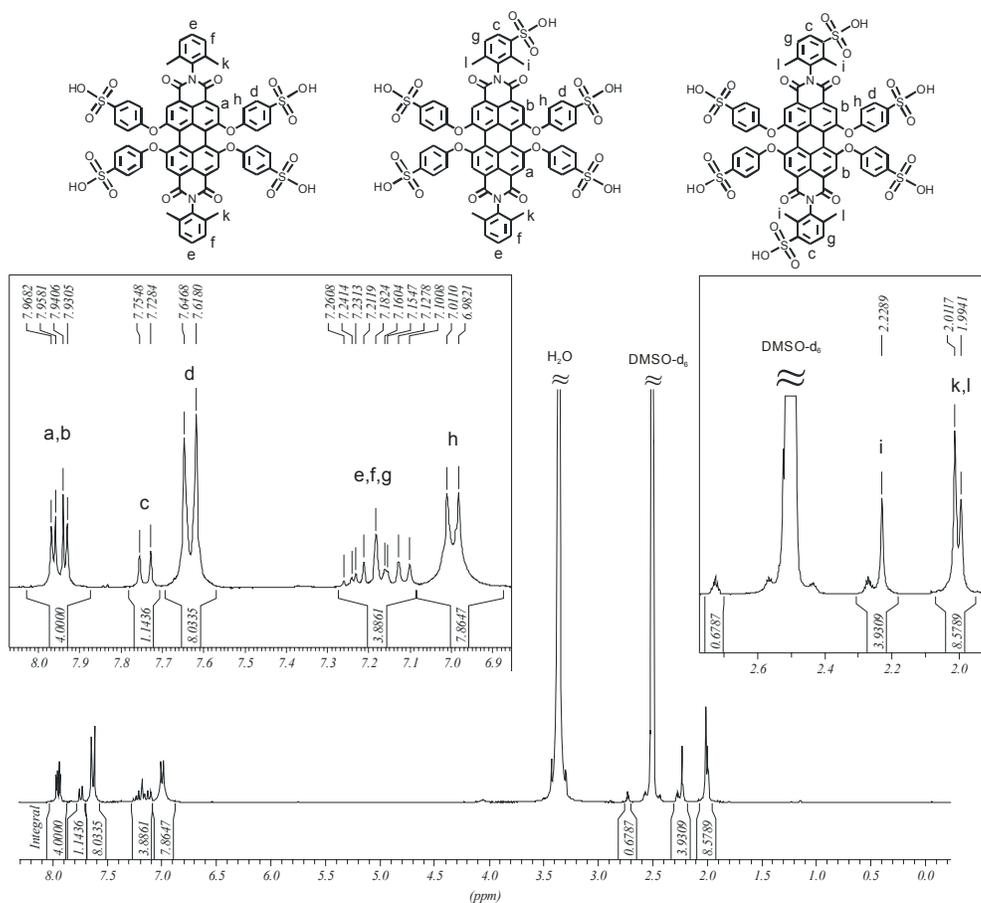


Abbildung 149: 300 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **182** (DMSO- d_6 , 298 K)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht untersucht, ob sich durch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen der Grad der Sulfonierung beeinflussen lässt. So könnte z. B. eine Verlängerung der Reaktionszeit oder aber eine leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer selektiven Sechsfach-Sulfonierung führen. Dies könnte wiederum, aufgrund des erhöhten ionischen Anteils, eine im Vergleich zu **165** höhere Löslichkeit des Produktes in Wasser nach sich ziehen.

Optische Charakterisierung

Der sulfonierte PDI-Chromophor **182** weist eine ausgesprochen gute Löslichkeit in Wasser auf. Beim Betrachten des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums von **182** in Wasser (Abbildung 150) fällt auf, dass **182** im Vergleich zum PDI **145** eine weniger stark ausgeprägte Feinstruktur besitzt. So erscheint die zweite Schwingungsprogressionsbande

von **182** nur noch als Schulter, während sie bei **145** in organischen Lösemitteln noch eine eigene Bande ausbildet. Neben der Reduzierung der Feinstruktur ist auch eine Verschiebung der Maxima sowohl für die Absorption als auch für die Emission erkennbar. Während die Absorption um 7 nm hypsochrom verschoben ist, liegt das Fluoreszenzmaximum um 12 nm bathochrom verschoben bei 623 nm, womit sich eine Vergrößerung des Stokes-Shifts um 19 nm ergibt. Neben der Verringerung der Feinstruktur und der Verschiebung der Maxima weist **182** zudem einen um rund $20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ kleineren Extinktionskoeffizienten als **145** auf.

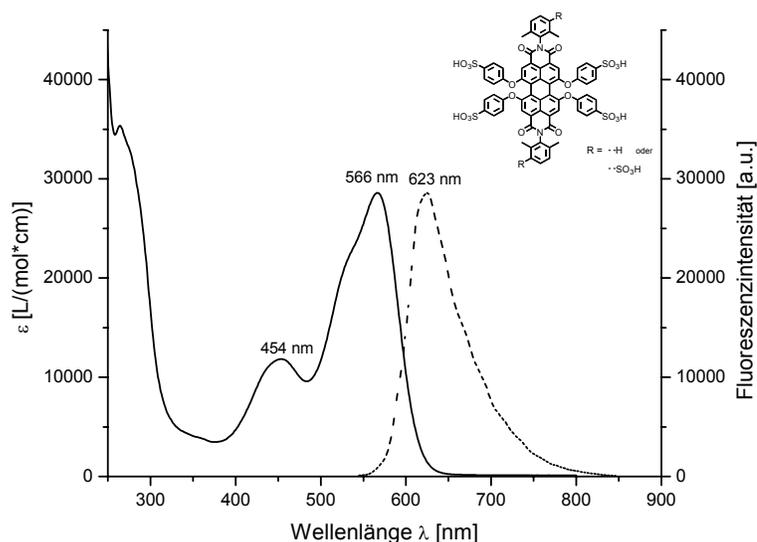


Abbildung 150: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von 182 in Wasser

Der sulfonierte PDI-Chromophor **182** zeigt eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.54. Damit liegt sie im selben Bereich wie die des PDI-Farbstoffes **165** mit Isopropyl-Ketten in der Imidstruktur.²³⁸ Das zeigt, dass die etwas reduzierte Anzahl der aliphatischen Kette am Phenylring in der Imidstruktur keine ausschlaggebende Rolle für die Fluoreszenzquantenausbeute des Farbstoffes spielt. PDI-Chromophore mit eben diesen Imid-Substituenten, wie sie bisher zur Darstellung multichromophorer Systeme benutzt wurden, sollten daher auch zur Darstellung wasserlöslicher Multichromophore geeignet sein. Als weitere Erkenntnis lässt sich festhalten, dass auch der Grad der Sulfonierung für die Fluoreszenzquantenausbeute nicht entscheidend ist. Die Sulfonierung der Imidstruktur hat demnach keine fluoreszenzlöschenden Auswirkungen.

6.3.2 Wasserlösliche, multichromophore Polyphenylen-Dendrimere

6.3.2.1 Synthesekonzept

Aufbauend auf der Erkenntnis, dass sich PDI-Chromophore mit Methyl-Substituenten in der Imidstruktur zu hoch-fluoreszenten, wasserlöslichen Farbstoffen sulfonieren lassen, soll ein Polyphenylen-Dendrimer aufgebaut werden, das PDI-Chromophore trägt, welche sich in einer abschließenden Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure sulfonieren lassen. Die für eine Fluoreszenzsonde notwendige Ankerfunktion soll wie im Falle von **173** über die Verwendung des Ester-funktionalisierten Kernbausteins **169** eingeführt werden. Die Farbstoffe müssen unsubstituierte Phenoxygruppen besitzen und sollen wie im Falle von **173** durch einen Farbstoff-beladenen Cyclopentadienon-Baustein in das Dendrimer eingebaut werden. Da die Wasserlöslichkeit nicht wie im Falle von **173** durch den Aufbau einer weiteren Dendrimer-Generation eingeführt werden soll, ist für eine erste Dendrimer-Generation keine Desymmetrisierung des Farbstoffes mit einer Halogen- und einer geschützten Ethin-Funktion erforderlich. Der Farbstoff bedarf nur einer Halogen-Funktion, mit der er sich in einer Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung an das Boronester-funktionalisierte Cyclopentadienon **58** knüpfen lassen kann. Abbildung 151 verdeutlicht schematisch den Reaktionsverlauf.

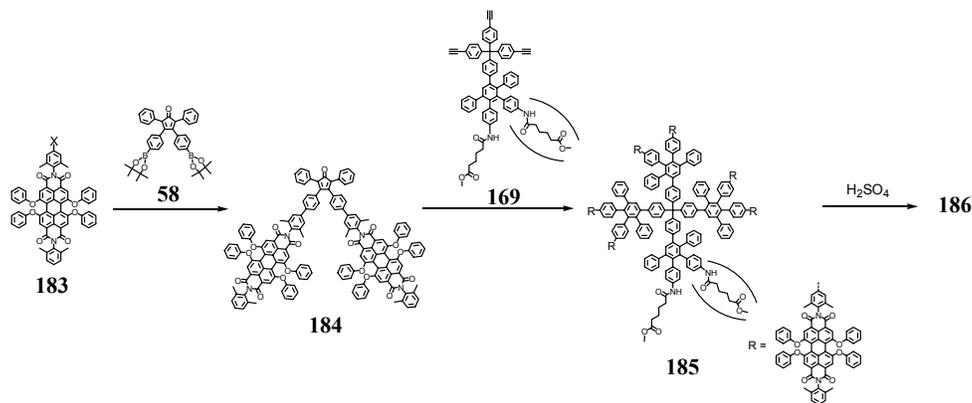


Abbildung 151: Angestrebter Syntheseweg zu einem sulfonierten, sechsfach PDI-beladenen Polyphenylen-Dendrimer der ersten Generation

6.3.2.2 Synthese eines sulfonierten multichromophoren Polyphenylen-Dendrimers

Ein Farbstoff, der die geforderten Eigenschaften erfüllt, wurde bereits in Kapitel 4.2.4.2 vorgestellt. Das PDI **143** trägt dabei eine Brom-Funktion und vier unsubstituierte

Phenoxygruppen. Die Kupplung von PDI **143** und Cyclopentadienon **58** erfolgt in einer Suzuki-Reaktion in einem Toluol/H₂O-Gemisch (Abbildung 152). Die Reaktionsführung entspricht dabei derjenigen, die zum Verzweigungsbaustein **87** führt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung erhält man **184** in einer Ausbeute von 66%. Interessanterweise ist **184** unter Lichteinfluss und Sauerstoffbedingungen deutlich stabiler als der Verzweigungsbaustein **87**. So kann **184** für mehrere Tage unter Lichteinfluss außerhalb des Kühlschranks gelagert werden.

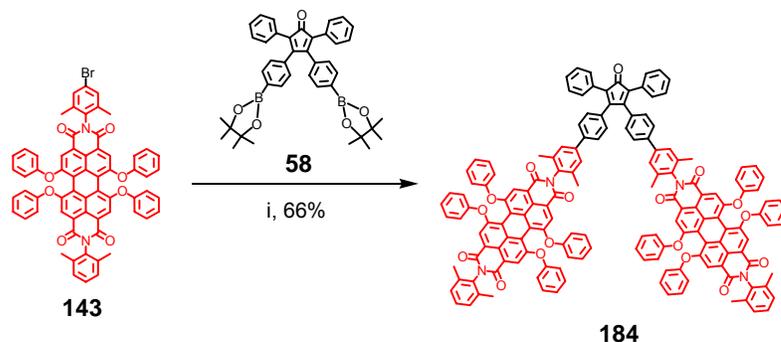


Abbildung 152: Darstellung des Verzweigungsbausteins **184** i) **58**, K₂CO₃/H₂O, Pd(PPh₃)₄, Toluol, Ethanol, 80 °C, 16 h, 66%

Die Umsetzung zum Polyphenylen-Dendrimer **185** erfolgt in einem Mikrowellenreaktor. Dazu wird **184** und **169** in Diphenylether drei Stunden lang bei einer Leistung von 300 W unter Luftkühlung auf 200 °C erhitzt (Abbildung 153). Die Aufarbeitung erfolgt analog der konventionellen Darstellung. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man **185** als roten Feststoff in 52%iger Ausbeute.

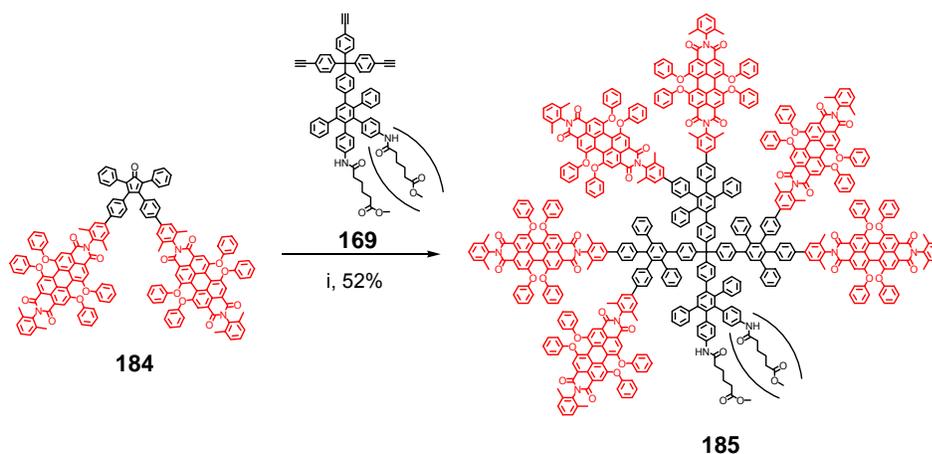


Abbildung 153: Darstellung des sechsfach PDI-beladenen Polyphenylen-Dendrimers **185** i) **169**, Diphenylether, Mikrowelle (300 W, 200 °C), 3 h, 52%

Charakterisierung des unsulfoziierten Dendrimers **185**

Abbildung 154 zeigt ein MALDI-TOF-Massenspektrum des Dendrimers **185**. Dieses Spektrum wurde unter Zugabe eines Natriumsalzes aufgenommen. Das Signal bei $m/z = 7815$ ist dem Multichromophor-Natrium-Cluster zuzuordnen (berechnet: 7812.83 g/mol). Wie schon im Falle des achtfache PDI-beladenen Dendrimers **88** ist zur Desorption des Dendrimers **185** eine relativ hohe Laserleistung notwendig. Dies führt teilweise zu einer Fragmentierung des Dendrimers. Die Signale der Fragmentierungsprodukte sind unterhalb des Produkt-Cluster-Signals zu erkennen. Das Verhältnis dieser Signale zum Produkt-Cluster-Signal steigt mit Erhöhung der Laserleistung. Trotz dieser relativ breiten Signalgruppe kann von einem monodispersen Aufbau ausgegangen werden, da mögliche unvollständig umgesetzte Nebenprodukte eine Massendifferenz von 2287 g/mol nach sich ziehen würden.

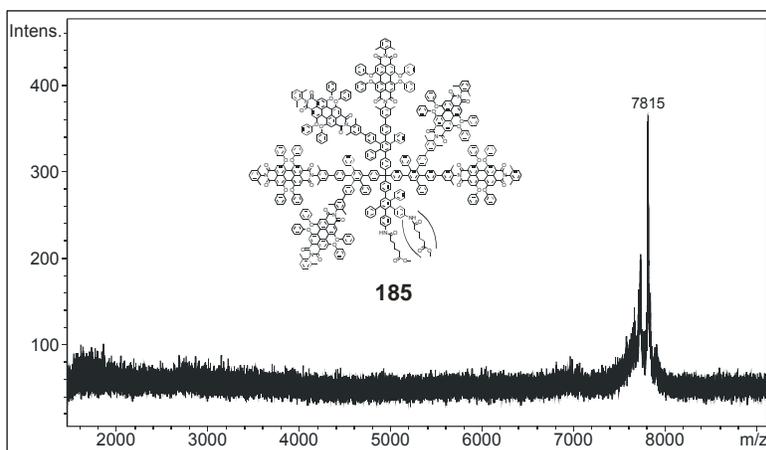


Abbildung 154: MALDI-TOF-Massenspektrum des Multichromophors **185**. Die Messung erfolgte unter Zusatz eines Natriumsalzes

Wie schon für **173** diskutiert, besteht das Produkt aus einer Mischung von zwei Konstitutionsisomeren, die sich in der Substitution der Ankergruppe unterscheiden. So erkennt man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Experimenteller Teil), wie auch schon für **173** beobachtet, zwei unterschiedliche Signale für die Methoxy-Protonen bei 3.63 bzw. 3.62 ppm. Der desymmetrisierte Charakter des Dendrimers zeigt sich anhand der unterschiedlichen Signale für die Protonen des zentralen Phenylringes der Pentaphenyleinheiten, deren Intensitäten das Substitutionsmuster von 3:1 widerspiegeln.

Optische Charakterisierung

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **185** in Chloroform (Abbildung 155) unterscheidet sich in Form der Spektren und Lage der Maxima nicht wesentlich von denen des einzelnen PDI-Chromophors **145**. Der Extinktionskoeffizient liegt mit $224000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ etwa im Bereich des ebenfalls mit sechs PDI-Chromophoren bestückten Dendrimers **173**. Die Fluoreszenzquantenausbeute von 0.85 ist zwar niedriger als die der bisher beschriebenen Multichromophore, nichtsdestotrotz zeigt **185** immer noch eine hohe Fluoreszenzintensität, da sich die Fluoreszenzquantenausbeute auf einen einzelnen Farbstoff bezieht und sich die Intensität in **185** somit versechsfacht.

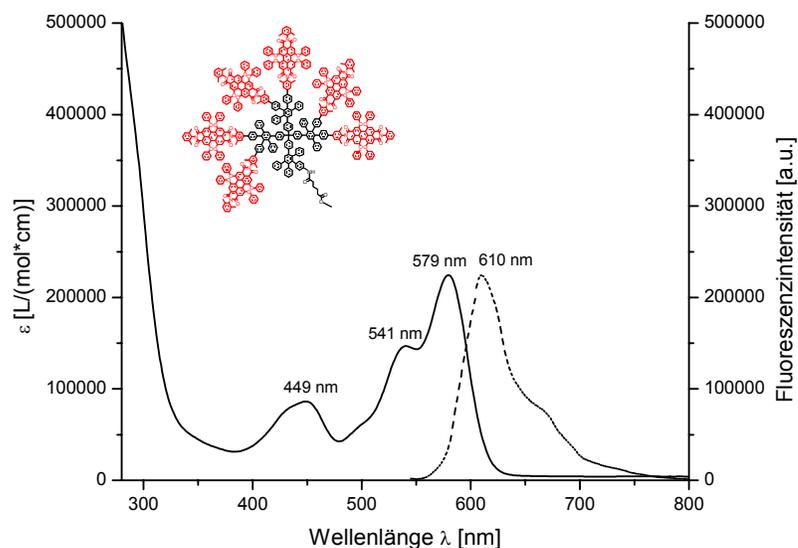


Abbildung 155: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von 185 in CHCl_3

Sulfonierung des multichromophoren Polyphenylen-Dendrimers 185

Die Sulfonierung muss vor der Anknüpfung an eine potentielle biologisch aktive Substanz (wie sie im Falle von **167** das Biotin darstellt) erfolgen, weil viele dieser Substanzen chemisch sehr instabil sind. Eine Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure könnte ansonsten zu einer Zersetzung der biologisch aktiven Substanz führen. Eine vorherige Entschützung der Estergruppe ist dabei nicht notwendig, da solche Methylester dafür

bekannt sind, unter diesen sauren Bedingungen zur gewünschten Carbonsäure zu hydrolisieren.

Für die Sulfonierung wird **185** in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 156). Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser verdünnt und in einen Dialyseschlauch (Porengröße: 1000 g/mol) überführt. Die Dialyse erfolgt in destilliertem Wasser und wird so lange durchgeführt, bis die Lösung im Dialyseschlauch neutral ist. Die anschließende Gefriertrocknung ergibt **186** als roten Feststoff in einer Ausbeute von 93%. Dendrimer **186** lässt sich in Wasser lösen, so dass z. B. die Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums in Wasser möglich ist. Die Sulfonierung der Farbstoffe reicht also im Gegensatz zu den Tetraethylglykol-Ketten aus, die benötigte Wasserlöslichkeit einzuführen.

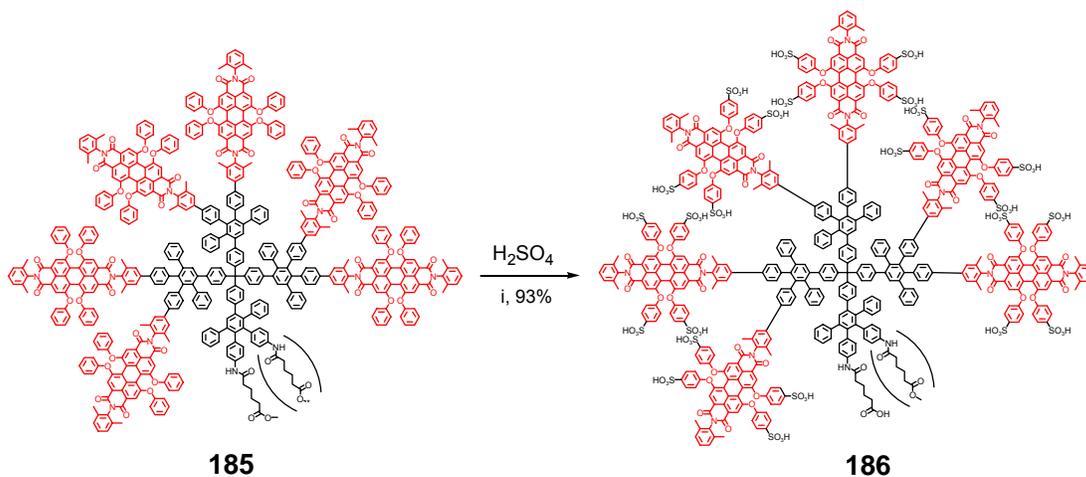


Abbildung 156: Darstellung des sulfonierten PDI-beladenen Dendrimers **186**
i) H_2SO_4 konz., RT, 16 h, 93%

Charakterisierung

Wie schon für **182** war es auch für **186** nicht möglich, ein aussagekräftiges MALDI-TOF-Massenspektrum zu erhalten. Im Gegensatz zum Monomer bietet aber auch die NMR-Spektroskopie keine erschöpfende Möglichkeit, das genaue Sulfonierungsmuster zu erkennen. Weder in Methanol- d_4 noch in DMSO- d_6 waren gut separierte Signale zu erhalten, die eine Aussage über den Substitutionsgrad zulassen. Zum einen zeigt schon das NMR-Spektrum des unsulfonierten Dendrimers **185** im Bereich der aromatischen Protonen Signale, die sich stark überlappen und keine genaue Zuordnung ermöglichen.

Zum anderen weist **186** weder in Methanol noch in DMSO noch in Wasser eine genügend große Löslichkeit auf, was die Spektren-Aufnahme erschwert und für ein relativ schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis sorgt. Ein weiterer Grund für das indifferente NMR-Spektrum kann in einem unterschiedlichen Sulfonierungsgrad der Farbstoffe innerhalb eines Dendrimer-Moleküls liegen. Dies würde ebenfalls zu einer Verbreiterung der Signale führen. Eine Aussage über die Struktur lässt sich nach der Sulfonierung des Dendrimers also nicht mehr treffen. Es ist aber davon auszugehen, dass aufgrund der schon mehrfach angesprochenen chemischen Stabilität des Polyphenylen-Dendrimergrundgerüsts die Sulfonierung nur an den jeweiligen Farbstoff-Einheiten stattfindet. Ob und wie viele der Farbstoffe eine Sulfonierung der Imidstruktur erfahren, lässt sich nicht klären.

Optische Charakterisierung

Die zur Aufnahme eines Absorptions- bzw. Emissionsspektrums benötigte Konzentration ist wesentlich geringer als diejenige, die für ein gut aufgelöstes NMR benötigt wird. So gelingt die optische Charakterisierung von **186** in Wasser (Abbildung 157). Die Lage der jeweiligen Maxima ist mit denen des einzelnen wasserlöslichen PDIs **182** vergleichbar. Auch hier erfolgten im Vergleich zu der unsulfonylierten Vorstufe **185** eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima sowie eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums. Der Extinktionskoeffizient von $146000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ entspricht in etwa dem sechsfachen Wert des einzelnen Farbstoffes **182** und zeugt somit von einer guten intramolekularen Separierung der Farbstoffe. Das Absorptionsspektrum zeigt die für sulfonierten PDI-Chromophore typische Reduzierung der Feinstruktur. So ist auch in **186** die zweite Schwingungsprogressionsbande um 540 nm nur noch als Schulter zu erkennen. Im Gegensatz zu **182** ist sie allerdings ein wenig deutlicher ausgeprägt. Da sich die Farbstoffe in einer formpersistenter Gerüststruktur befinden, kann dieser Befund auf eine bessere Separierung der Farbstoffe in **186** und der damit unterdrückten intermolekularen Aggregation zurückgeführt werden.

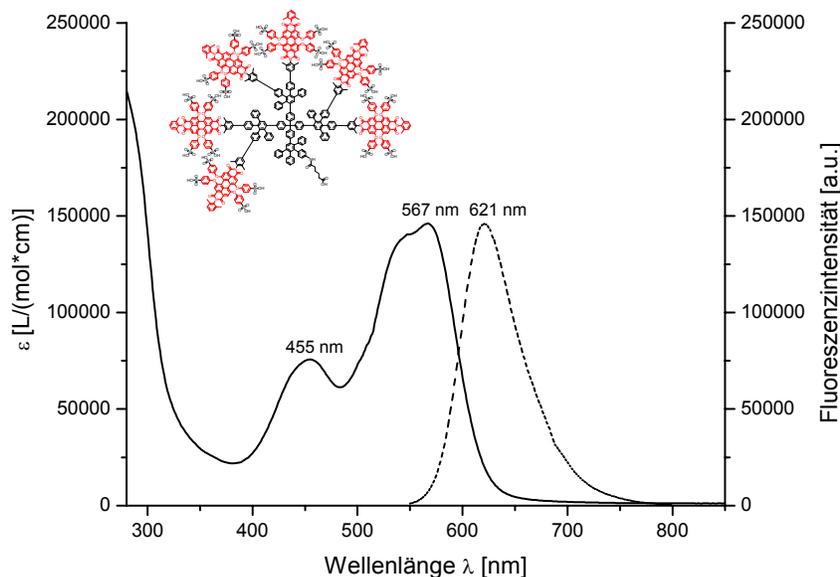


Abbildung 157: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **186** ($1.3 \cdot 10^{-6}$ M) in Wasser.

Ein klarer Unterschied zum einzelnen Farbstoff **182** zeigt sich in der Fluoreszenzquantenausbeute. Sie liegt bei nur 0.02 und damit deutlich niedriger als 0.54 von **182**. Ein direkter Vergleich dieser beiden Werte ist aber nicht möglich, da die Fluoreszenzquantenausbeute von **186** sich nur auf einen Farbstoff innerhalb des Multichromophors bezieht. Die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute (vergleiche Kapitel 9.5) erfordert für die Referenzsubstanz und die zu untersuchenden Verbindung die (immer gleiche) übereinstimmende Intensität der Absorption bei der angegebenen Wellenlänge. Da in **186** sechs Chromophore an der Absorption beteiligt sind, sind die Konzentration und damit die Fluoreszenzintensität rund sechsmal niedriger als die des einzelnen Farbstoffs **186**. Aber selbst bei einer Multiplizierung des Wertes für die Fluoreszenzquantenausbeute von **186** mit sechs für die sechs Farbstoffe in **186** ergibt sich eine niedrigere Fluoreszenzintensität, als für den einzelnen Farbstoff **182**. Das Ziel, eine Steigerung der Fluoreszenzintensität durch die Steigerung der Chromophoranzahl zu erreichen, lässt sich für das Medium Wasser und die hier beschriebenen Bedingungen durch die Sulfonierung des Multichromophors nicht erreichen. In wieweit die Löschung der Fluoreszenz konzentrationsabhängig sein kann, wird gegen Ende und im Ausblick dieses Kapitel näher beleuchtet.

6.3.3 Systematische Untersuchung von multichromophoren Systemen auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute in Wasser

Es stellt sich natürlich die Frage, warum die hohe Quantenausbeute eines einzelnen Farbstoffes im multichromophoren System verloren geht. Mögliche Auslöser können inter- und/oder intramolekulare Aggregationen der Chromophore sowie andere intramolekulare photophysikalische Fluoreszenz-Löschprozesse sein. Um einen Trend zu erkennen, ob mit steigender Anzahl der Chromophore in einem System auch die Fluoreszenzquantenausbeute sinkt, sollen im Folgenden multichromophore Systeme dargestellt und untersucht werden, die eine steigende Zahl an Chromophore beinhalten und durch eine abschließende Sulfonierung wasserlöslich gemacht werden können. Um einen genauen Vergleich der einzelnen wasserlöslichen Bausteine untereinander ziehen zu können, sollen zudem alle an den Multichromophoren beteiligten Chromophore die gleichen Substitutionsmuster wie der Modell-Farbstoff **182** und die Chromophore in **186** aufweisen. Das heißt, dass alle Farbstoffe sowohl einheitlich mit Methyl-Resten an den Phenylringen in der Imidstruktur als auch mit vier unsubstituierten Phenoxygruppen ausgestattet sein sollen.

Nach dem Modell-Farbstoff **145** sind das Dimer **187** und das Trimer **190** die nächsten Vertreter der homologen Reihe tetraphenoxylierter PDI-Chromophore. Sowohl das Dimer **187** als auch das Trimer **190** wurde im Rahmen einer Kooperation von *A. Haeseler* dargestellt.²⁵⁰ Der synthetische Zugang zu diesen beiden Substanzen ist in Abbildung 158 und Abbildung 159 dargestellt. In beiden Fällen gelingt die Darstellung durch eine Hagihara-Reaktion zwischen einem Iod-funktionalisierten PDI-Derivat und einem Ethin-funktionalisiertem PDI-Chromophor. Die Verwendung einer Iod-Funktion wurde in beiden Fällen gewählt, da die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2 gezeigt haben, dass in einer Hagihara-Reaktion eine Brom-Funktion in der Imidstruktur für sterisch anspruchsvolle Moleküle nicht reaktiv genug ist.

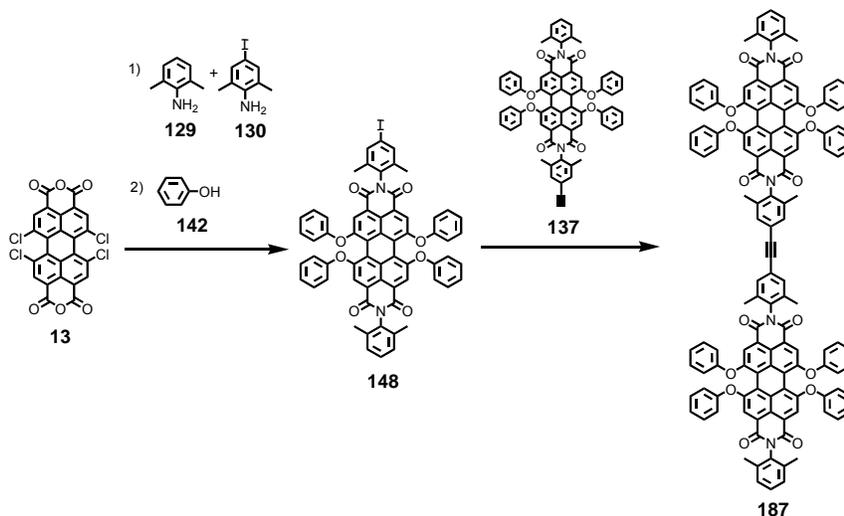


Abbildung 158: Darstellung des Dimers **187**

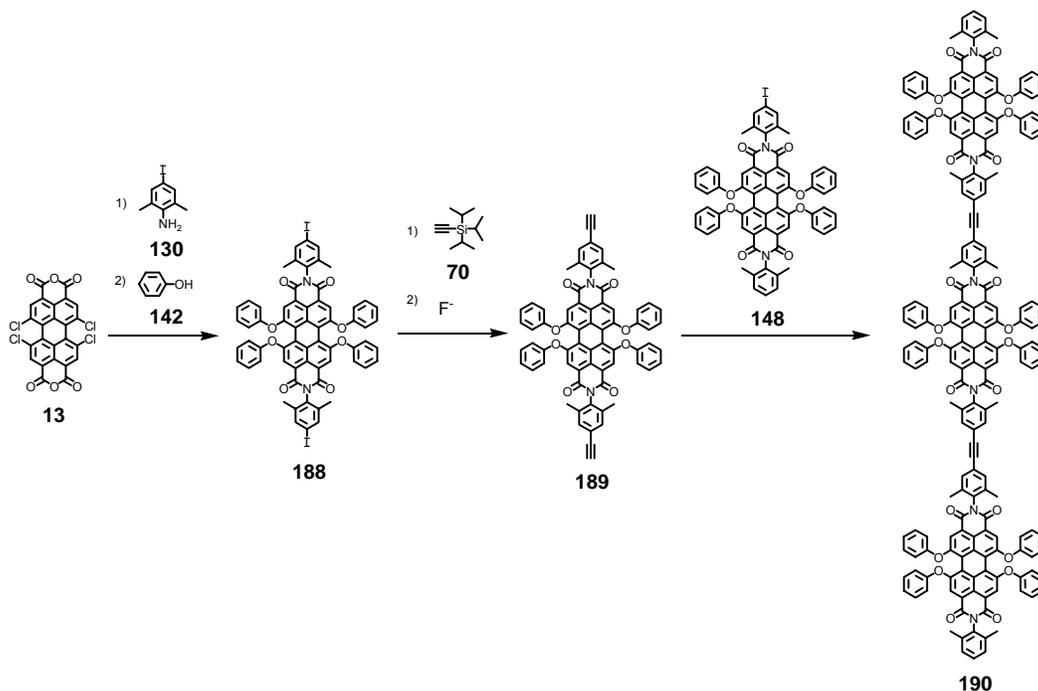


Abbildung 159: Darstellung des Trimers **190**

Der schon in Kapitel 4.2.4.3 vorgestellte Pentachromophor **139** dient in dieser Reihe als Bindeglied zwischen dem Trimer **190** und dem Dendrimer **185**. In **139** stehen zwar nur vier PDI-Chromophore für eine abschließende Sulfonierung bereit, die Fluoreszenzintensität wird aber von fünf Chromophoren beeinflusst werden. Aus diesem Grund wird **190** im Folgenden als „Pentamer“ bezeichnet.

6.3.3.1 Sulfonierung und Charakterisierung der Chromophorreihe

Die Sulfonierung aller Substanzen erfolgt auf die schon für **182** und **186** vorgestellte Weise. Dazu wird der jeweilige Farbstoff in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 160). Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser verdünnt und so lange dialysiert, bis die Lösung im Dialyseschlauch neutral ist. Die jeweiligen roten Farbstoffe werden in guten Ausbeuten, nach der Gefriertrocknung der wässrigen Lösungen, erhalten.

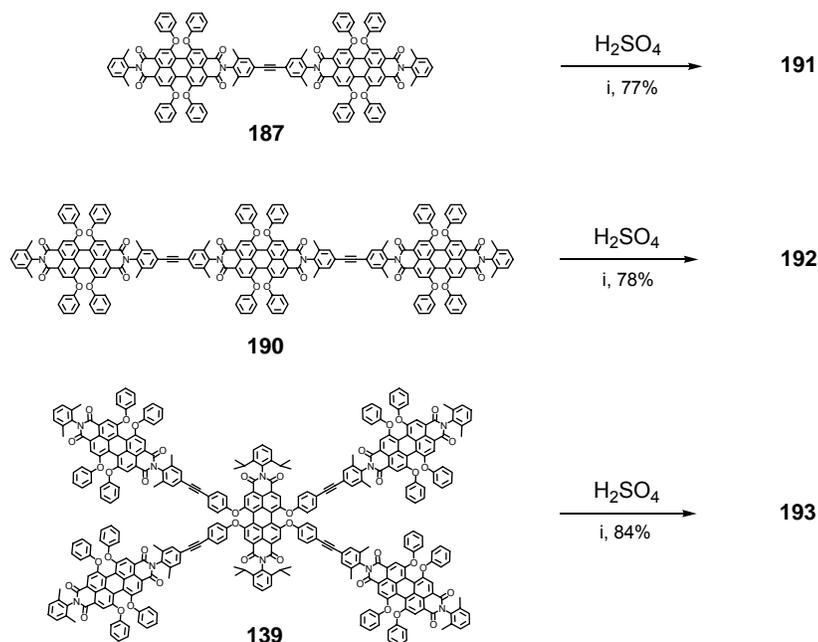


Abbildung 160: Darstellung der sulfonierten Multichromophore **191**, **192** und **193**
i) H_2SO_4 konz., 16 h, RT.

Charakterisierung

Für alle drei sulfonierten Produkte konnten, analog zu **182** und **186**, keine aussagekräftigen MALDI-TOF-Massenspektren erhalten werden. Einen Einblick über den Grad der Sulfonierung bieten dafür wiederum die ^1H -NMR-Spektren. Entsprechend dem Monomer **182** zeigen diese Spektren für alle drei Produkte, dass nicht nur die Phenoxygruppen sulfoniert werden, sondern zusätzlich eine Substitution in der Imidstruktur erfolgt. Die Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Protonensignale legen den Schluss nahe, dass beim Dimer **191** auf jeden Fall beide äußeren Imidstrukturen

zusätzlich sulfoniert vorliegen. Dieses zehnfach-sulfonierte Produkt stellt auch den Hauptanteil in **191** dar. Ein kleiner Teil der Substanz trägt zusätzlich noch Sulfonsäuregruppen in den über eine Ethinyl-Brücke miteinander verknüpften, inneren Imidstrukturen. Das gleiche gilt für das Trimer **192**. Auch hier liegen die äußeren Imidstrukturen sulfoniert vor, während die inneren Imidstrukturen nur zu einem geringen Teil sulfoniert sind.

Der höchste Grad an Sulfonierung wird im Pentachromophor **193** erhalten. Hier zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, dass neben den Phenoxygruppen auch die äußeren Imidstrukturen eine Sulfonsäuregruppe tragen. Zusätzlich dazu sind die Phenylringe in der *bay*-Region des zentralen PDI-Chromophors sulfoniert. Wie die geometrieoptimierte dreidimensionale Struktur von **139** in Abbildung 100 zeigt, sind die Phenoxygruppen des zentralen PDI-Chromophors sterisch nicht abgeschirmt und daher gut zugänglich. Die reaktivste Stelle für diese elektrophile Substitution ist in der *ortho*-Position zum Sauerstoff zu sehen. Im Falle der äußeren PDI-Chromophore verhindert die erste Substitution der *para*-Position eine weitere Substitution dieser Phenylringe. Die relativen Intensitäten legen nahe, dass auch zu einem gewissen Teil die an der Ethinyl-Brücke beteiligten Imidstrukturen sulfoniert vorliegen. Die in Abbildung 161 dargestellten Strukturen ergeben sich aus den Interpretationen der jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Wie bereits im Falle des wasserlöslichen PDIs **182** erwähnt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, ob sich durch eine Variation der Reaktionsbedingungen der Grad der Sulfonierung beeinflussen lässt.

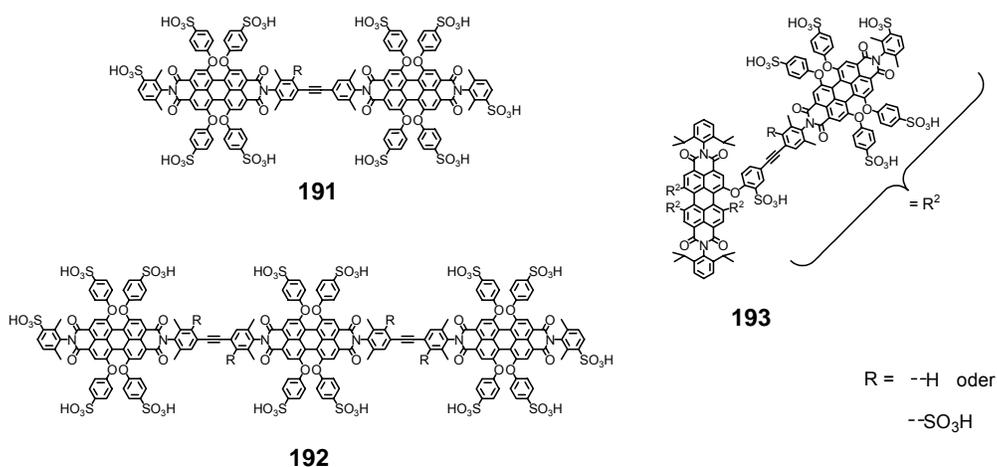


Abbildung 161: Strukturformeln der sulfonierten Chromophore **191**, **192** und **193**, wie sie sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren interpretieren lassen

Optische Charakterisierung

Abbildung 162 zeigt die normalisierten Absorptions- und Emissionsspektren von **191**, **192** und **193** in Wasser. Die Lage der Maxima ist für alle Chromophore nahezu identisch. Die Maxima der Absorption liegen dabei bei etwa 570 nm, die der Fluoreszenz bei 623 nm. Bis auf das Absorptionsspektrum des Pentamers **193** gleichen sich auch die Formen der Spektren. Für **193** zeigt sich bei 540 nm eine wesentlich ausgeprägtere zweite Schwingungsprogressionsbande. Während sie für **191** und **192** nur noch als Schulter zu erkennen ist, bildet sie in **193** ein lokales Maximum aus. Dies ist auf die Absorption des zentralen PDI-Chromophors in **193** zurückzuführen, der keine *para*-substituierte Sulfonsäuregruppe besitzt. Die Sulfonsäuregruppen in der *ortho*-Position scheinen weniger Einfluss auf die Feinstruktur des Chromophors zu haben.

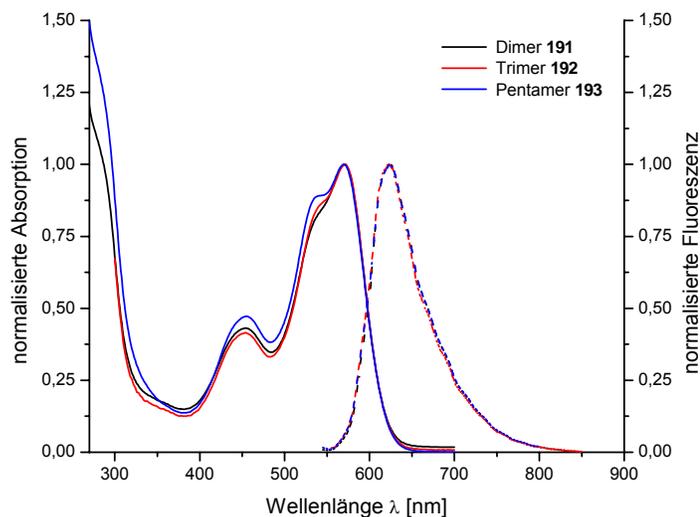


Abbildung 162: Absorptions- (durchgezogen) und Fluoreszenzspektrum (gestrichelt, Anregung: 540 nm) von **191** (schwarz, $7.3 \cdot 10^{-6}$ M), **192** (rot, $2.6 \cdot 10^{-6}$ M) und **193** (blau, $3.6 \cdot 10^{-6}$ M) in Wasser

Die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen für das Dimer **191** bei 0.38, für das Trimer **192** bei 0.08 und für das Pentamer **193** bei 0.03. Damit zeichnet sich der Trend ab, dass mit steigender Chromophoranzahl die Fluoreszenzquantenausbeute für einen Chromophor im multichromophoren System sinkt. Abbildung 163 verdeutlicht diese Beobachtung. Schon bei Anwesenheit von drei Chromophoren pro Molekül übersteigt die Fluoreszenzintensität des gesamten Systems nicht mehr die Intensität des einzelnen PDI-Farbstoffes **182**. Die

optischen Eigenschaften des einzelnen Chromophors **182** sowie der Multichromophore **191**, **192**, **193** und **186** in Wasser sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

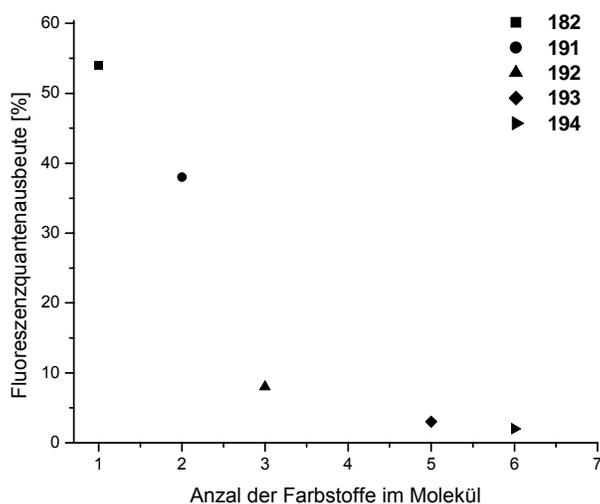


Abbildung 163: Fluoreszenzquantenausbeute der sulfonierten Multichromophore **182** (■, $3 \cdot 10^{-6}$ M), **191** (●, $2 \cdot 10^{-6}$ M), **192** (▲, $7 \cdot 10^{-7}$ M), **193** (◆, $6 \cdot 10^{-7}$ M) und **186** (▶, $5 \cdot 10^{-7}$ M) in Wasser

Tabelle 5: Optische Eigenschaften der sulfonierten Multichromophore **182**, **191**, **192**, **193** und **186** in Wasser

Verbindung	Anzahl der Farbstoffe	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$ [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\text{max, Fluo.}}$ [nm]	Φ_{F} [%]
182	1	566	28600	625	0.54
191	2	570	56100	623	0.38
192	3	572	108000	623	0.08
193	5	570	122000	623	0.03
186	6	567	146000	621	0.02

6.3.3.2 Fluoreszenzkorrelationspektroskopische Untersuchungen von Trimer **192** und Hexamer **186**:

Mit Hilfe der Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (fluorescence correlation spectroscopy, FCS)²⁵¹ soll untersucht werden, ob die Multichromophore in Wasser monomolekular vorliegen oder ob sie sich eventuell zu Aggregaten zweier oder mehrerer Moleküle zusammenschließen. Solche Aggregate könnten anhand des experimentell

bestimmten hydrodynamischen Volumens identifiziert werden. Liegt dieser Wert deutlich höher als jener Werte, der durch molekulare Berechnungen erhalten wird, so ist von einem Aggregataufkommen auszugehen. Die Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in Zusammenarbeit mit *C. G. Clark jr.* exemplarisch am Trimer **192** und dem Hexamer **186** durchgeführt. Die Messung erfolgte in verschiedenen Konzentrationen, um eine eventuelle Konzentrationsabhängigkeit festzustellen. Insgesamt konnten FCS-Kurven für **186** bis zu einer Verdünnung von 10^{-17} mol/L und für **192** von 10^{-13} mol/L problemlos detektiert werden. Wie Abbildung 164 verdeutlicht, können sowohl beim Trimer **192** als auch beim Hexamer **186** bis einschließlich einer Konzentration von 10^{-10} mol/L FCS-Kurven beobachtet werden, die zwei oder mehr Kanäle beinhalten, während unterhalb dieser Konzentration lediglich eine einzelne Spezies auftritt. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist, dass innerhalb des Anregungsfokus zwei Moleküle zusammentreffen und aggregieren. Dabei kann es zu einer intermolekularen Excimerformation der Farbstoffe kommen, die dann als Energiefalle wirkt. Die resultierende Ausbleichung der Fluoreszenz spiegelt sich dann in den FCS-Kurven wieder. Wie schon gezeigt wurde, stehen die Farbstoffe innerhalb der Multichromophore miteinander in Wechselwirkung, so dass durch einen Energietransfer die Energie zu diesem Excimer hin übertragen und dort somit gelöscht werden kann. Ein Indiz für eine Aggregation als Auslöser dieser Fluoreszenzlöschung ist, dass dieses Phänomen konzentrationsabhängig ist und unterhalb einer Konzentration von 10^{-10} mol/L nicht mehr beobachtet werden kann. Ab dieser Konzentration ist anscheinend die Verdünnung hinreichend groß, dass während des Diffusionsvorganges durch den Anregungsfokus das Aufeinandertreffen zweier Moleküle unterbunden wird.

Diese eventuelle Bildung von intermolekularen Excimeren wäre eine Erklärung für die sinkende Fluoreszenzquantenausbeute mit steigender Farbstoffanzahl. Gerade was die lineare Reihe von Monomer **182**, Dimer **191** und Trimer **192** angeht, sinkt die Löslichkeit der Substanzen mit steigender Molekularmasse und linearere Ausdehnung. Werden den wässrigen Multichromophor-Lösungen höherer Konzentration ein wenig organisches Lösemittel wie Methanol oder DMSO zugesetzt, so steigt die Fluoreszenzintensität deutlich an. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die geringe Fluoreszenzquantenausbeute der Multichromophore auf ihre geringe Löslichkeit in Wasser und die damit verbundene intermolekulare Aggregation zurückzuführen ist. Die Zugabe von organischem

Lösemittel steigert die Löslichkeit der Multichromophore und reduziert so die intermolekulare Aggregation.

Die Konzentrationen, bei denen im Allgemeinen Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt werden, liegen mit ungefähr 10^{-7} mol/L deutlich höher als 10^{-10} mol/L. Sie liegen also in einem Bereich, in denen intermolekulare Aggregationen auftauchen können und es zu einer excimerbedingten Fluoreszenzlöschung kommen kann. Eine Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten im Konzentrationsbereich von 10^{-10} mol/L bleibt aufgrund der zu geringen Empfindlichkeit der Fluoreszenzspektrometer erfolglos. So kann keine Aussage getroffen werden, ob die Fluoreszenzquantenausbeute in hinreichend verdünnten Lösungen die angestrebten hohen Werte annehmen.

Aus den Diffusionskonstanten, die für die Konzentrationen bei 10^{-11} mol/l und geringer bestimmt wurden, ergeben sich Durchmesser des hydrodynamischen Volumens von 3.8 nm für das Trimer **192** und 3.6 nm für das Hexamer **186**. Im Vergleich zu den Durchmessern, die sich anhand der molekularmechanisch berechneten dreidimensionalen Strukturen von **186** und **192** ermitteln lassen, liegen diese Werte niedriger (vergleiche Tabelle 6). Gerade der Durchmesser des Hexamers **186** weicht deutlich von dem „theoretisch“ ermittelten Durchmesser ab. Dieses Phänomen wurde auch für die von *E. Andreitchenko* dargestellten Dendrimere mit *p*-Terphenyl-Einheiten als „Spacer“ (vergleiche Abbildung 35) beobachtet²⁵² und ist auf die großen Hohlräume zwischen den Dendriemrarmen zurückzuführen. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Durchmesser, die sich anhand der FCS-Messungen bestimmen bzw. durch molekularmechanisch optimierte dreidimensionale Strukturen ermitteln lassen.

Tabelle 6: Theoretisch ermittelter und durch FCS bestimmter Durchmesser der Multichromophore 186 und 192

Substanz	Anhand der Struktur molekularmechanischer Berechnungen ermittelter Durchmesser	Durchmesser des durch FCS ermittelten hydrodynamischen Volumens
Hexamer 186	5.4 nm	3.6 nm
Trimer 192 ^{a)}	3.3 nm	3.8 nm

^{a)} Zur Bestimmung des theoretischen Durchmessers wurde anhand der geometrieoptimierten dreidimensionalen Struktur die Länge, Breite und Höhe des Trimers **192** bestimmt und das dazugehörige Volumen berechnet. Für den Vergleich mit dem hydrodynamischen Volumen wurde dann der Radius einer volumengleichen Kugel bestimmt.

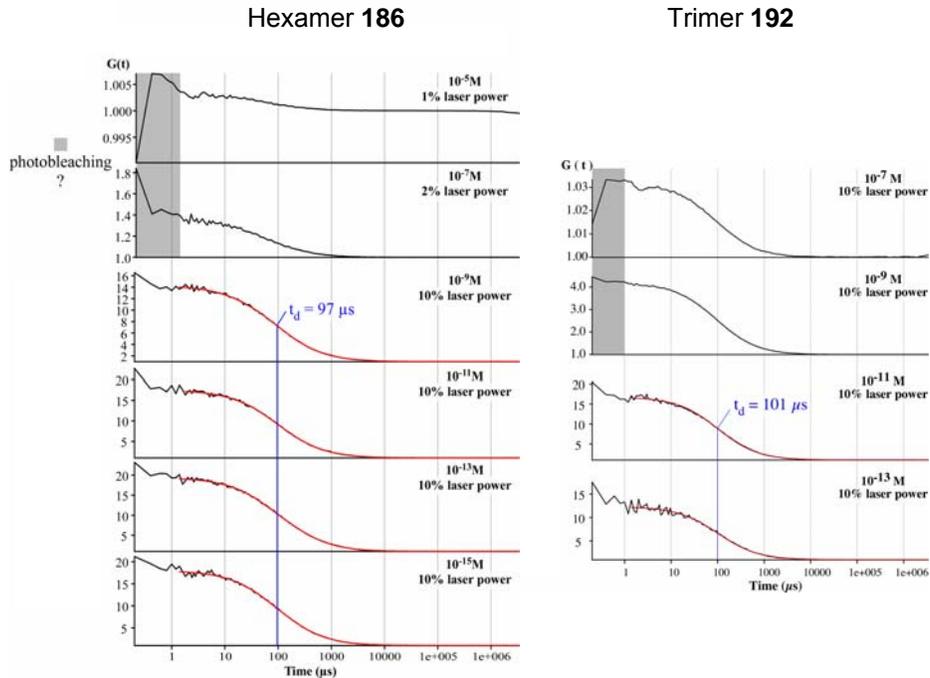


Abbildung 164: Autokorrelationskurven der FCS-Messungen der wasserlöslichen Multichromophore 186 (links) und 192 (rechts) in Wasser bei unterschiedlicher Farbstoffkonzentration

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Kapitels war die Bereitstellung multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere für die Anwendung als Fluoreszenzsonde in biologischen Medien. Die Polyphenylen-Dendrimere sollten dabei drei Kriterien erfüllen:

- Das Dendrimer sollte multichromophor sein, um durch die gestiegene Fluoreszenzintensität die Nachweisgrenze für Analyten zu senken.
- Das Dendrimer sollte über genau eine universelle Ankergruppe verfügen, um das Verhältnis zwischen Fluoreszenzintensität und Analyt möglichst hoch zu halten.
- Das Dendrimer soll wasserlöslich sein und dabei eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute in Wasser aufweisen, um Anwendungen in biologischen Medien zu ermöglichen.

Als universelle Ankergruppe wurde eine Carbonsäureester-Funktion gewählt. Sie ist chemisch und thermisch stabil und kann nach erfolgreicher Darstellung des Dendrimers leicht aktiviert und zur Anbindung einer biologisch aktiven Substanz verwendet werden. Durch die Verwendung des funktionalisierten Kernbausteins **169** gelang die Darstellung multichromophorer Dendrimere, die über sechs PDI-Chromophore und genau eine Ankergruppe verfügen. Die Einführung der Wasserlöslichkeit durch Einbringung von Tetraethylglykol-Ketten auf der Oberfläche des Dendrimers erweist sich als nicht geeignet. Auf der Stufe der zweiten Generation **178** reicht die Anzahl der Tetraethylglykol-Ketten nicht aus, um für eine Wasserlöslichkeit des ansonsten hydrophoben Dendrimers zu sorgen. Eine Verdoppelung der Kettenanzahl auf der Stufe der dritten Generation konnte nicht erreicht werden, da der sterisch anspruchsvolle Verzweigungsbaustein lange Reaktionszeiten erfordert und es dabei zu einer Zersetzung der Tetraethylglykol-Ketten kommt.

Aus diesem Grund wurde das Synthesekonzept verändert. Die Einführung der Wasserlöslichkeit sollte nun durch das Einbringen sulfonierter PDI-Chromophore erreicht werden. Diesem neuen Synthesekonzept nun folgend, konnte mit **186** ein sechsfach PDI-beladener Multichromophor dargestellt werden, der sich in Wasser lösen lässt. Unter den Bedingungen, die zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute notwendig sind, zeigt sich für **186** eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.02, die im Gegensatz zum sulfonierten PDI **182** (0.54) deutlich niedriger ausfällt. Durch eine systematische Studie konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenzquantenausbeute mit Zunahme der Farbstoffanzahl abnimmt. Schon bei Anwesenheit von drei Chromophoren liegt die Fluoreszenzintensität der Multichromophore unterhalb der Intensität des einzelnen Farbstoffes. Nebenbei konnte mittels der NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass für PDI-Chromophore mit Methyl-Gruppen in den Positionen 2 und 6 der Imidphenylringe eine zusätzliche Sulfonierung der Imidphenylringe in der *meta*-Position zum Stickstoff auftritt. Für die literaturbekannten PDI-Chromophore mit Diisopropyl-Resten verhindert die sterische Abschirmung eine Sulfonierung in diesen Positionen.

Eine Erklärung für die niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten in Wasser liefert die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie. Hierbei wird für das wasserlösliche Trimer **192** und das Hexamer **186** oberhalb einer Konzentration von 10^{-10} mol/L eine Fluoreszenzlöschung beobachtet, die sich mit einer intermolekularen Aggregation und der daraus resultierenden Excimerformation erklären lässt. Die Konzentrationen, die für eine Analytbestimmung in

Immunoassays verwendet werden, liegen oft unterhalb von 10^{-10} mol/L und können bis runter auf 10^{-14} mol/L reichen. Die Frage, ob sich **186** in diesen niedrigen Konzentrationen als Fluoreszenzsonde eignet, ist daher Gegenstand weiterer Untersuchungen in Zusammenarbeit mit *H.-P. Josel* von der Firma Roche Diagnostics in Penzberg.

Auch der Versuch, durch die Einführung neutral geladener Ethylenglykol-Ketten eine Wasserlöslichkeit der Polyphenylen-Dendrimere zu erreichen, darf noch nicht abschließend als gescheitert erklärt werden. Die Erhöhung des hydrophilen Anteils ist mit Hilfe des TEG-funktionalisierten Cyclopentadienons **177** nicht gelungen. Kommerziell erhältliche Polyethylenglykol-Ketten bieten aber die Möglichkeit, mittels einer „graftin-onto“-Funktionalisierung den hydrophilen Anteil zu erhöhen. Diese Ketten sind in verschiedenen Längen und mit unterschiedlichen Funktionen erhältlich. Für die Anknüpfung muss das multichromophore Polyphenylen-Dendrimer in geeigneter Weise auf der Oberfläche funktionalisiert werden. Aktivester-funktionalisierte Polyethylenglykol-Ketten ließen sich z. B. auf eine Oberfläche mit aliphatischen Aminen oder aliphatischen Hydroxy-Gruppen binden. Diese Oberflächenfunktionalisierung kann über eine Diels-Alder-Reaktion mit einem entsprechend funktionalisiertem Cyclopentadienon-Baustein erfolgen. Durch die Auswahl unterschiedlicher Kettenlängen sollte so ein genügend großer Anteil an hydrophilen Gruppen eingebracht werden können.

7 Multichromophore Systeme für den vektoriellen Energietransfer

Die in dieser Arbeit bisher vorgestellten Arbeiten zu Multichromophoren befassen sich mit der Konzentration mehrerer Farbstoffe des gleichen Chromophor-Typs innerhalb eines begrenzten Volumenelementes. Dies kann wie in Kapitel 3 und 4 gesehen kovalent erfolgen, aber auch supramolekular, wie in Kapitel 5 gezeigt. Als Vorbild dient wie immer die Natur, in der das Funktionsprinzip vieler Beispiele auf der Anwesenheit mehrerer Farbstoffe in naher Nachbarschaft zueinander beruht. Die daraus resultierende Potenzierung der Fluoreszenzintensität von fluoreszierenden Proteinen wurde schon in Kapitel 6.1.1.1 beschrieben. Ein weiteres Beispiel sind Lichtsammelkomplexe von Bakterien und Pflanzen, die bei der Photosynthese zur Energiegewinnung eine Rolle spielen. Das besondere hierbei ist, dass es sich nicht um eine Anhäufung des gleichen Farbstoffes handelt. Vielmehr treten Farbstoffe miteinander in Wechselwirkung, die in unterschiedlichen Bereichen der elektromagnetischen Strahlung absorbieren. In Lichtsammelkomplexen wird die Energie in Form von Licht an einer Stelle aufgenommen und in kaskadenförmigen Energietransferprozessen zu einem reaktiven Zentrum geführt. Dort findet eine Ladungstrennung in einer photosynthetisch aktiven Membran statt, wobei die ursprüngliche Anregungsenergie in chemische Energie (in Form von Adenosintriphosphat (ATP)) überführt wird. Der kaskadenförmige Energietransfer findet zwischen den Farbstoffen statt. Dabei wird die Energie strahlungslos von Farbstoffen, die energiereiches Licht absorbieren, an Chromophore, die energieärmeres Licht absorbieren, weitergeleitet. Aufgrund des Energiegradienten spricht man auch von einem gerichteten oder vektoriellen Energietransfer. Das Thema des strahlungslosen Energietransfers spielte schon an anderer Stelle dieser Arbeit eine Rolle und ist für dieses Kapitel von entscheidender Bedeutung. Das Kapitel 9.4 geht daher genauer auf dieses Thema ein und beschreibt die notwendigen Kriterien.

Im nun folgenden Kapitel sollen multichromophore Systeme auf Basis von photostabilen und hoch fluoreszenten Rylenchromophoren dargestellt werden, die zum strahlungslosen Energietransfer geeignet sind. Dabei soll im ersten Teil des Kapitels das Augenmerk auf

das „Sammeln“ von Licht gerichtet werden. Die richtige Molekülarchitektur ist dabei von grundlegender Bedeutung. Weiterführend wird eine Möglichkeit dargestellt, wie ein solcher Lichtsammler zur Ladungstrennung auf ein Halbleitermaterial fixiert und zur Energiegewinnung eingesetzt werden kann. Der zweite Teil dieses Kapitels befasst sich mit der Weiterleitung der gesammelten Energie. Ziel ist dabei, die unterschiedlichen Chromophore zu einem „molekularen Draht“ zu verknüpfen, der auf molekularer Basis zum gerichteten Energietransfer von einem Donor über eine Brücke zu einem Akzeptor fähig ist.

7.1 Dendritische Multichromophore für den vektoriellen Energietransfer in Lichtsammelsystemen

7.1.1 Einleitung

Die Farbstoffe in natürlichen Lichtsammelkomplexen befinden sich in einer geometrischen Orientierung zueinander, die eine optimale Effizienz des Energietransfers ohne Schwankung aufgrund eventueller Konformationsänderungen garantiert.⁷⁷ Eine hohe Wahrscheinlichkeit des Energietransfers wird durch eine große Anzahl an Farbstoffe im Lichtsammelkomplex sichergestellt. Je höher der Absorptionsquerschnitt, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers zu einem reaktiven Zentrum und damit der Speicherung der Ladungstrennung in Form von chemischer Energie. Prinzipiell gibt es mehrere Möglichkeiten, Farbstoffe auf eine Energiefalle hin auszurichten. Eingehende spektroskopische Untersuchungen an Porphorin-Chromophoren haben gezeigt, dass eine zyklische, verzweigte Architektur um die Energiefalle zu höheren Quanteneffizienzen führt, als dies für lineare Anordnungen der Fall ist.²⁵³ Abbildung 165 verdeutlicht die unterschiedlichen Architekturen und die daraus resultierenden Quanteneffizienzen. Die erhöhte Effizienz der zyklischen Anordnungen beruht auf der geringeren Anzahl von Energietransferschritten, die vom entferntesten Energiedonor zum Akzeptor nötig sind. Die höchste Energieeffizienz weisen Architekturen auf, in denen die Donoren in direkter Nachbarschaft zum Akzeptor stehen.

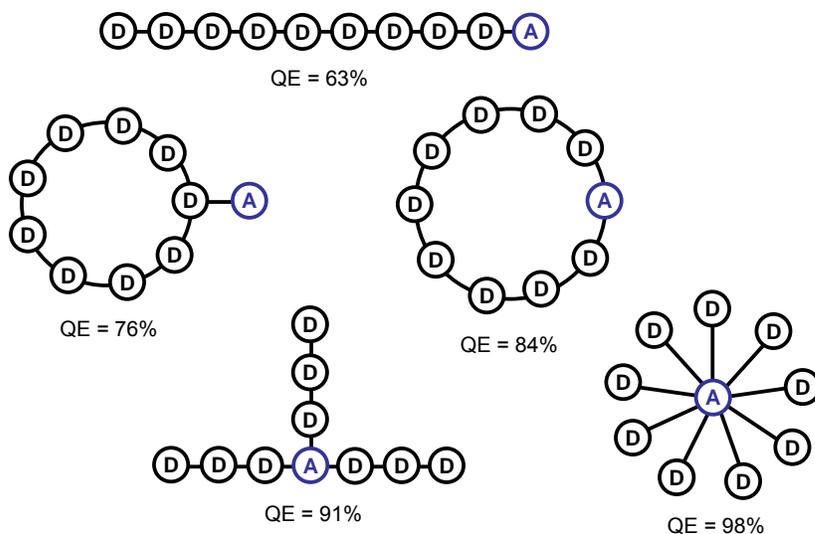


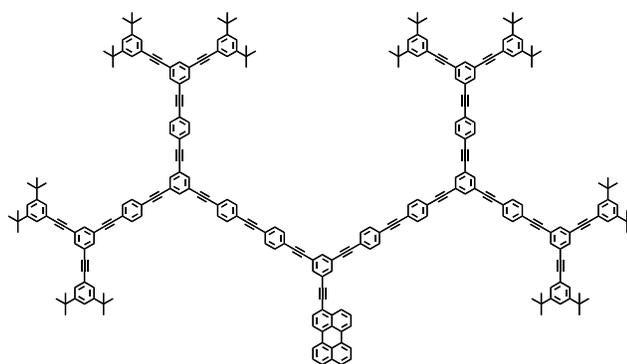
Abbildung 165: Einfluss der Architektur auf die Quanteneffizienz (QE) multichromophorer Systeme mit neun Donoren und einem Akzeptor²⁵³

Diese zyklischen, verzweigten Anordnungen lassen sich in exzellenter Weise durch den Aufbau dendritischer Systeme erzielen. Dazu bedarf es nur eines geeigneten Akzeptor-Chromophors, der als Kernbaustein gewählt wird. Durch die dendritische Verzweigung lassen sich eine Vielzahl an Donor-Chromophoren im Gerüst und/oder auf der Oberfläche um diesen Akzeptor gruppieren.

Solche dendritischen Lichtsammler dienen bisher aufgrund ihrer überschaubaren Chromophor-Verhältnisse vor allem zum Erlangen eines besseren Verständnisses der Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen in multichromophoren Systemen. Viele der bisher dargestellten Dendrimere, in denen ein gerichteter Energietransfer beobachtet werden konnte, basieren auf flexiblen Gerüststrukturen, wie den Polyamidoamin-Dendrimern oder den Polyarylether-Dendrimern. Diese Molekülarchitektur lässt aber eine Rückfaltung der Dendrimerarmlen zu, wodurch Abstand und Orientierung der Chromophore zueinander variieren können.^{83,254} Des Weiteren kann es aufgrund der Flexibilität des Dendrimergertes zu intramolekularen Aggregationen der Farbstoffe und damit zu Excimerbildung kommen.^{84,255-257} Die Excimere können als zweite Energiefalle dienen und neben der Variation der Chromophorabstände, physikalische Untersuchungen an solchen flexiblen multichromophoren Dendrimern erschweren.

Formpersistente Dendrimere, wie sie die Polyphenylen-Dendrimere und die Ethinylverbrückten Dendrimere darstellen, garantieren eine genaue geometrische Anordnung der

Chromophore im Raum ohne Rückfaltung der Dendrimerarme. Die ersten formpersistenten Dendrimere, die einen gerichteten Energietransfer zeigen, wurde von *J. S. Moore* vorgestellt (Abbildung 166).^{258,259} Das Dendrimer **194** weist als Kern einen Perylen-Chromophor auf, der als Energiefalle dient. Die unterschiedlich langen Phenylacetylen-Einheiten können als unterschiedliche Chromophore angesehen werden, wodurch sich ein Energiegradient von der Peripherie über das Gerüst hin zum Kern ergibt. Bei Anregung der äußeren Phenylacetylen-Einheiten bei 312 nm detektiert man fast ausschließlich die Fluoreszenz des Perylen-Chromophors. Die Emission der Phenylacetylen-Einheiten ist nahezu vollständig unterdrückt. Eine Aussage über die Art des Energietransfers fällt in diesem System allerdings schwer, da aufgrund der durchgehenden Konjugation die optischen Spektren der einzelnen Phenylacetylen-Chromophore und damit die spektrale Überlappung nicht bestimmt werden können.²⁵⁹



194

Abbildung 166: Phenylacetylen-Dendrimer 194, das über einen Energiegradienten verfügt

T. Weil und *E. Reuther* gelang die Darstellung einer Reihe multichromophorer Polyphenylen-Dendrimere, bei denen ebenfalls ein effizienter Energietransfer zu beobachten ist (Abbildung 167).^{96,260} Hierbei stellt ein TDI-Chromophor im Zentrum der Dendrimere den Akzeptor dar, um den die als Donor agierenden PMI-Chromophore gruppiert sind. Im Falle von **197** fungieren die PMI-Chromophore zusätzlich als Energieakzeptor für die Anregungsenergie der NMI-Chromophore an der Dendrimeroberfläche. Somit können die PMIs als Vermittler der Energieübertragung vom NMI aufs TDI angesehen werden. Im Gegensatz zum Phenylacetylen-Dendrimer **194** lassen sich in diesen Systemen die einzelnen Chromophore definieren und die spektrale

Überlappung genau feststellen. Die spektrale Überlappung der einzelnen Chromophor-Einheiten von **197** ist ebenfalls in Abbildung 167 dargestellt. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich in diesen Dendrimern die Chromophore einzeln anregen lassen, da sie gut voneinander separierte Absorptionsbereiche aufweisen. Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten sowie die ausgesprochen hohe Photostabilität der einzelnen Chromophor-Einheiten machen diese Dendrimere zu idealen Substanzen, um die in Lichtsammelkomplexen auftretenden Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen auf einzelmolekülspektroskopischer Basis zu untersuchen und neue Einblicke in den Energietransferprozess zu erlangen. Neben dem vektoriellen Energietransfer von der Peripherie über das Gerüst zum Kern konnte für **197** auf einzelmolekülspektroskopischer Basis auch ein direkter Energietransfer von den NMI-Einheiten auf das zentrale TDI gezeigt werden.²⁶¹ Diese konkurrierende Transfermöglichkeit muss daher in Systemen mit so geringen Chromophorabständen beachtet werden.

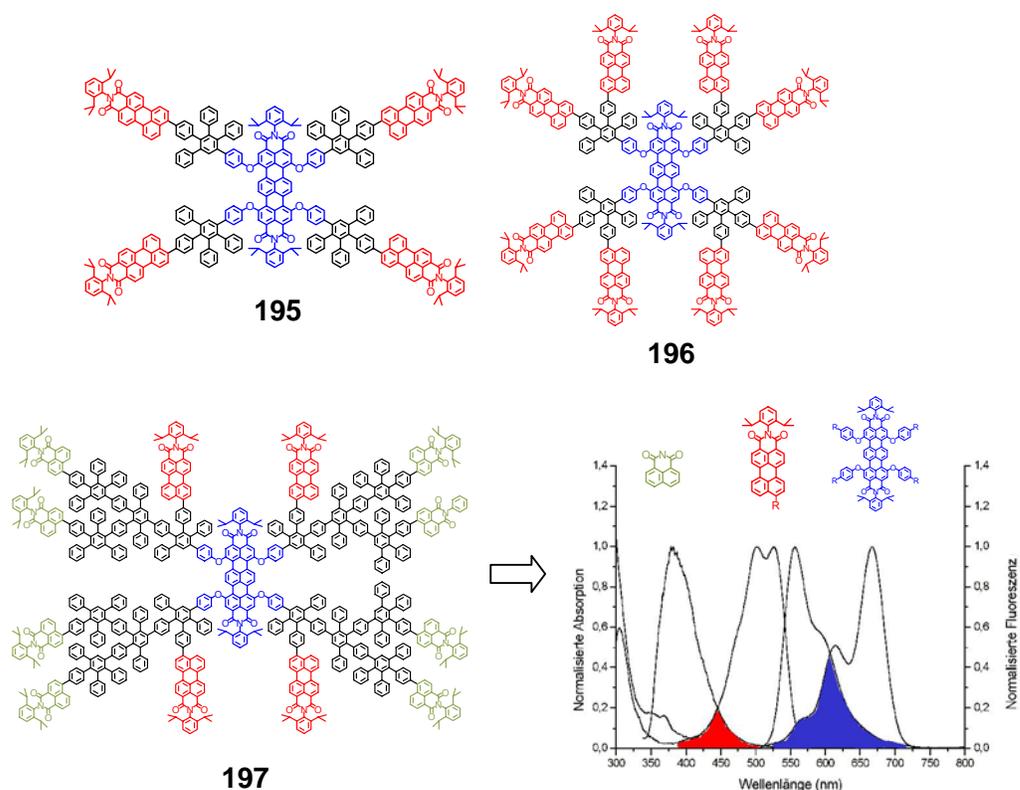


Abbildung 167: Multichromophore Polyphenylen-Dendrimere **195**, **196** und **197**, in denen ein effizienter Energietransfer beobachtet wird. Die spektrale Überlappung zwischen der Emission des NMIs und der Absorption des PMIs sowie zwischen der Emission des PMIs und der Absorption des TDIs ist in dem Spektrum rot bzw. blau hervorgehoben

Die bisher vorgestellten multichromophoren Systeme dienen ausschließlich zum besseren Verständnis photophysikalischer Phänomene. Im Gegensatz zu natürlichen Lichtsammelkomplexen können sie die von Donoren absorbierte und zu einem Akzeptor transferierte Energie nicht nutzen. In den letzten Jahren verstärkt sich das Bestreben, die Möglichkeiten künstlicher Lichtsammler zu nutzen und z. B. für den Einsatz in photovoltaischen Zellen zugänglich zu machen. Als Motivation dient nicht zuletzt das Wissen um die Beschränktheit fossiler Energieträger. Die Imitation natürlicher Lichtsammler ist ein viel versprechender Ansatz zur Nutzung des Sonnenlichtes als erneuerbare Energiequelle. Dazu muss gewährleistet sein, dass die zum Akzeptor transferierte Energie zu einer lang anhaltenden Ladungstrennung führt, deren Ladungsrekombination möglichst lange unterdrückt ist. In vielen Systemen dient dabei ein Fulleren als Elektronenakzeptor, wobei es zu einer Ladungstrennung zwischen den Chromophoren und dem Fulleren kommt.^{262,263} Lang anhaltende Ladungstrennungen wurden aber auch in einem System aus zwei Porphorin-Chromophoren, einem Karotinoid und zwei Chinonen erhalten. Dabei führt die Anregung eines der Porphorin-Chromophore zu einer Ladungstrennung mit einer Quantenausbeute von 0.83 und einer Lebenszeit von 55 μs .²⁶⁴

Es steht außer Frage, dass solche über viele Schritte hergestellten Lichtsammelsysteme zu aufwendig und zu teuer für den kommerziellen Einsatz in organischen Solarzellen sind. Dennoch bergen sie die Möglichkeit, durch ihre maßgeschneiderte Synthese Aufschlüsse über die Ladungstrennung in multichromophoren Systemen zu gewähren.

Je höher die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Akzeptor in den angeregten Zustand übergeht, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit einer Ladungstrennung. Die Bedeutung der Molekülarchitektur für einen effizienten Energietransfer wurde bereits beschrieben. Durch die Wahl der geeigneten Farbstoffe, die sich durch eine hohe Quantenausbeute und eine hohe Photostabilität auszeichnen, können Effizienz und Haltbarkeit der resultierenden Solarzellen gesteigert werden.

7.1.2 Motivation und Zielsetzung

Die multichromophoren Polyphenylen-Dendrimere **195**, **196** und **197** vereinen Stabilität der Farbstoffe, hohe Quantenausbeuten der Chromophor-Einheiten und die geeignete zyklische, verzweigte Molekülarchitektur. Gerade die Triade **197** stellt durch ihren Energiegradienten von der Peripherie über das Gerüst hin zu einem zentralen Akzeptor

eine viel versprechende Imitation eines natürlichen Lichtsammlers dar. Zudem wird durch die Wahl der drei Chromophor-Typen das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes abgedeckt. Durch Licht jeder Wellenlänge zwischen 300 und 700 nm wird eine Anregung der Triade und damit eine letztendliche Anregung des zentralen TDI-Chromophors erreicht, was zu einer optimalen Ausnutzung des Sonnenlichtes führt. Das Fehlen einer aktiven Stelle zur Ladungstrennung verhindert allerdings einen Einsatz in organischen Solarzellen. Der Mangel einer aktiven Stelle ist aber nicht der einzige Nachteil der Triade **197**. So erfordert die Darstellung von **197** mit 28 einzelnen Syntheseschritten ein sehr hohes Maß an synthetischem Aufwand. Zudem besitzen die zum Aufbau verwendeten Farbstoff-beladenen Cyclopentadienone keine C_2 -Symmetrie, was, wie schon in Kapitel 4.1.1 diskutiert, zu einer Vielzahl an Konstitutionsisomeren führt. Diese Isomere resultieren in unterschiedlichen Chromophorabständen, was die Untersuchung des Energietransfers erschwert. Des Weiteren ist das Dendrimer mit 6-8 nm relativ groß. Der zentrale Akzeptor ist zudem sterisch relativ abgeschirmt und für eine Verankerung an ein Halbleitermaterial sehr unzugänglich. Außerdem ist durch das relativ große Volumen der Absorptionsquerschnitt gegenüber einem einzelnen Farbstoff deutlich herabgesetzt.

Ziel dieses Kapitels ist daher die Synthese einer multichromophoren Rylen-Triade, die sich zum Einsatz in organischen Solarzellen eignet. Dabei soll die Molekülarchitektur der Triade **197** erhalten bleiben. Das beinhaltet die Wahl der unterschiedlichen Chromophor-Einheiten, welche die Abdeckung des gesamten sichtbaren Bereiches des Lichtes garantiert, sowie die kaskadenförmige Gruppierung der Chromophore um einen zentralen TDI-Chromophor. Der synthetische Aufwand soll dabei reduziert werden, um den Zugang zu einer solchen Triade zu erleichtern.

7.1.3 Synthesestrategie

In Kapitel 4 konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl des Grundgerüsts Ethinyl-verbrückter Dendrimere die Synthese von multichromophoren Systemen im Gegensatz zu multichromophoren Polyphenylen-Dendrimern vereinfacht werden kann. Zusätzlich kommt es zu keiner Ausbildung von Konstitutionsisomeren, was eine zuverlässigere Aussage über die intramolekularen Chromophorabstände zulässt. Die resultierenden Dendrimere sind kleiner und verfügen über einen größeren Absorptionsquerschnitt. Daher soll die Triade nicht mittels der Diels-Alder-Cycloaddition zu einem Polyphenylen-

Dendrimer, sondern mittels der Hagihara-Reaktion zu einem Ethinyl-verbrückten Dendrimer aufgebaut werden. Um eine möglichst große Anzahl an Farbstoffen in der abschließenden Triade zu vereinen, wird eine Verknüpfung über die *bay*-Region der Farbstoffe gewählt. So wird eine Multiplizität von vier erreicht.

Als zentraler Akzeptor soll ein TDI-Chromophor dienen, der mit einer Ankerfunktion versehen wird und somit auf ein Halbleitermaterial aufgebracht werden kann. Die Peripherie des Dendrimers soll Naphthalinmonoimid-Chromophore (NMI-Chromophore) tragen, deren Anregungsenergie mittels im Gerüst eingebrachter PDI-Chromophore auf das zentrale Terrylen übertragen werden soll. Für einen effizienten, kaskadenförmigen Energietransfer sollen mehr Naphthalin-Chromophore als Perylen-Chromophore und mehr Perylen-Chromophore als Terrylen-Chromophore Verwendung finden.

Um einen möglichst effizienten Energietransfer zu garantieren, sollen die jeweiligen Donoren in direkter Nachbarschaft zum Akzeptor stehen. Jede Naphthalin-Einheit soll also direkt mit einem Perylen-Chromophor und jeder Perylen-Chromophor direkt mit dem zentralen Terrylen-Chromophor verknüpft sein. Abbildung 168 zeigt eine schematische Darstellung des Ziel-Lichtsammlers.

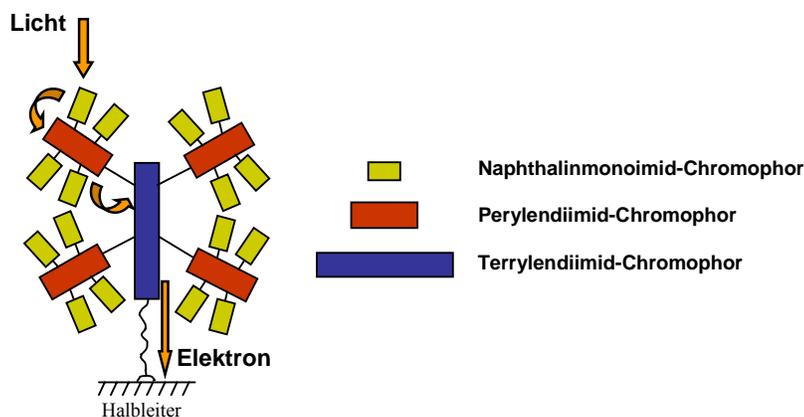


Abbildung 168: Schematische Darstellung des angestrebten Lichtsammlers

Aufgrund der Verknüpfung über die *bay*-Region der Chromophore ergeben sich formal zwei Diaden, in denen jeweils vier Donoren mit einem Akzeptor verbunden sind: Zum einen die vier NMI-PDI-Diaden mit jeweils vier Naphthalin-Chromophoren um einen PDI-Chromophor und zum anderen eine PDI-TDI-Diade mit vier PDI-Chromophoren um einen TDI-Chromophor. Im Folgenden sollen zunächst diese beiden Diaden einzeln

dargestellt und ihre Eigenschaften, insbesondere ihre Energietransfer-Eigenschaften, untersucht werden. Anschließend wird eine Syntheseroute gewählt, die eine „Verschmelzung“ dieser beiden Diaden zu einer Triade ermöglicht. Den Abschluss bildet die Synthese eines TDI-Kernbausteins, der sich zur Fixierung des Lichtsammlers auf ein Halbleitermaterial anbietet.

7.1.4 Synthese eines Lichtsammlers

7.1.4.1 Synthese und Charakterisierung einer Perylendiimid-Terrylendiimid-Diade

Als Kernbaustein für die PDI-TDI-Diade kommt ein vierfach funktionalisierter TDI-Chromophor zum Einsatz, der auch schon für den Aufbau der multichromophoren Polyphenylen-Dendrimere von *T. Weil* und *E. Reuther* Verwendung fand. Die Synthese des TDIs ist in Abbildung 169 gezeigt. Dabei wird in einer Eintopfsynthese PMI **18** und NMI **19** unter basischen Bedingungen miteinander verknüpft und in situ zum TDI **20** zyklisiert. Die anschließende Bromierung mit elementarem Brom erfolgt in den Positionen 1,6,9 und 14 und führt zum TDI-Baustein **198**, der nun in der „bay-Position“ weiter umgesetzt werden kann.²⁸ Die Synthese dieses vierfach bromierten Terrylenbausteins **198** erfolgte durch *F. Nolde*.

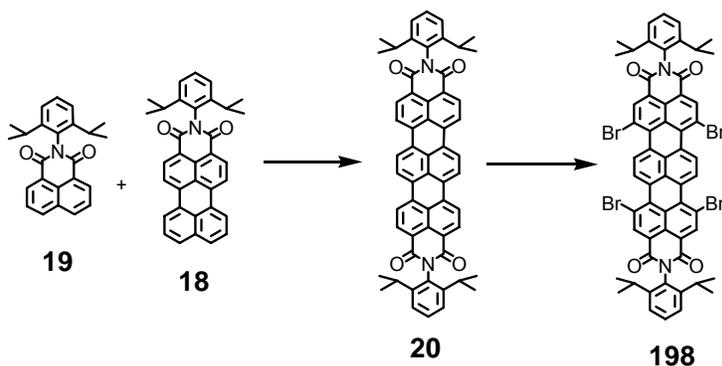


Abbildung 169: Darstellung des vierfach Brom-funktionalisierten TDI-Chromophors **198**

Die Umsetzung der Brom-Substituenten von **198** gelingt durch zehn Äquivalente 4-Iodphenol (**134**) und fünf Äquivalente K_2CO_3 in NMP bei 90 °C (Abbildung 170). Der Reaktionsverlauf wird mittels der FD-Massenspektrometrie verfolgt, da bei zu langer Reaktionszeit eine Deiodierung auftritt. Nach acht Stunden Reaktionszeit wird das Produkt

aus halbkonzentrierter HCl-Lösung ausgefällt und anschließend chromatographisch mit CH_2Cl_2 als Eluent gereinigt. Man erhält **199** als grün-blauen Feststoff in 49%iger Ausbeute. Zur Darstellung eines Multichromophors kann dieser TDI-Baustein abschließend mit dem schon in Kapitel 4.2.4.2 vorgestellten monofunktionellen PDI **137** in einer Palladium-katalysierten Hagihara-Reaktion bei Raumtemperatur umgesetzt werden. Dabei werden pro Iod-Funktion des TDIs 1.2 Äquivalente **137** eingesetzt. Wie in Kapitel 9.1.2 dargelegt wird, ist eine mögliche Nebenreaktion der Hagihara-Reaktion die unter dem Namen Glaser-Kupplung bekannte oxidative Dimerisierung der terminalen Alkine. Um eine Bildung des Glaser-Adduktes zu verringern, wird **137** vorher in THF gelöst und portionsweise mittels einer Spritze über einen Zeitraum von zwei Stunden zu dem Reaktionsgemisch aus TDI und Katalysatorgemisch gespritzt. Die Kontrolle der vollständigen Substitution erfolgt mittels der MALDI-TOF-Massenspektrometrie, um bei eventuell unvollständigem Umsatz erneut **137** und Katalysatorgemisch zugeben zu können. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung in mehreren Schritten. Zunächst wird mittels einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Eluent ein Grossteil der Verunreinigungen abgetrennt. Durch Zugabe von Ethylacetat wird das Produkt dann von der Säule gewaschen. Der so erhaltene violette Feststoff wird anschließend in THF aufgenommen und aus Methanol ausgefällt, wobei ein Teil des nicht umgesetzten PDIs **137** in Lösung verbleibt. Der Niederschlag wird über eine Glasfritte abgesaugt und solange aus Methanol ausgefällt, bis das Filtrat farblos bleibt. Auf diese Weise erhält man **200** als violetten Feststoff in einer Ausbeute von 74%.

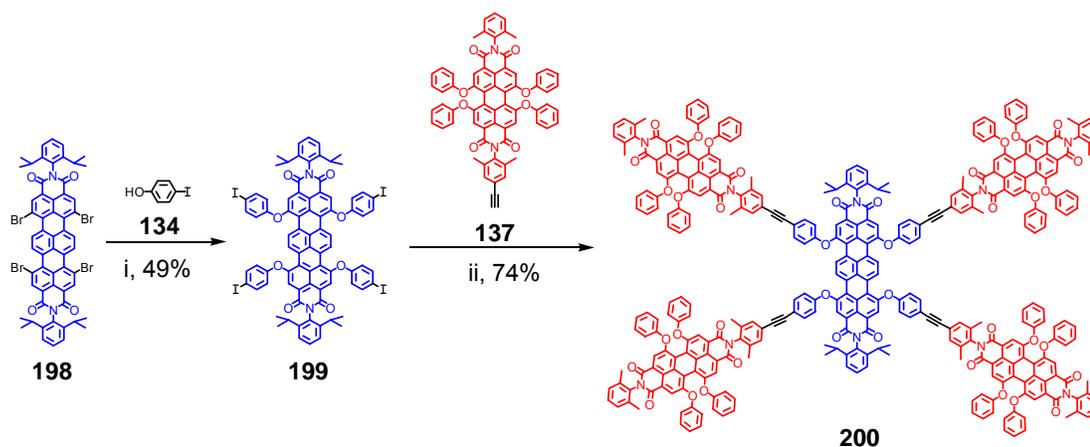
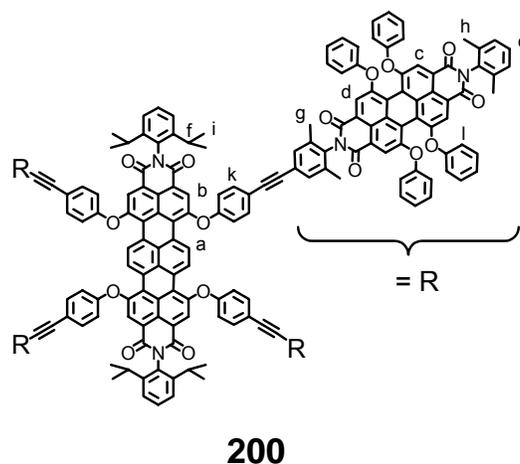


Abbildung 170: Darstellung der PDI-TDI-Diade **200** i) 4-Iodphenol (**134**), K_2CO_3 , NMP, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h, 49%; ii) **137**, CuI, PPh_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, THF/TEA, RT, 4 d, 74%

Charakterisierung

Die Verifizierung der Struktur und des Substitutionsmusters stützt sich außer auf die Molekülionenpeaks der MALDI-TOF-Massenspektren und die korrekte Elementaranalyse vor allem auf die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektroskopie. In Abbildung 171 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Multichromophors **200** gezeigt. Dabei erkennt man jeweils ein Singulett mit der relativen Intensität von vier Protonen bei 9.43 und 8.34 ppm, die den Protonen des Terrylengrundkörpers (H_a und H_b) entsprechen. Diese Singulett belegen eindeutig, dass sich die Substituenten in den Positionen 1, 6, 9 und 14 des Terrylengrundgerüsts befinden. Bei 8.19 ppm treten die Protonen des PDI-Chromophorgerüsts (H_c und H_d) in Resonanz. Der Vergleich der relativen Intensität dieses Signals mit denen des Terrylengrundkörpers belegt die Substitution des TDIs mit vier PDI-Chromophoren. Den asymmetrischen Charakter des PDIs erkennt man in der Aufspaltung der Methylprotonen des PDIs (H_g und H_h) in zwei Singulett bei 2.08 und 2.07 ppm.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum untermauert mit der Anzahl und der Lage der Signale den Strukturbeweis. So findet man wie erwartet unter anderem drei Signale für die Carbonyl-Kohlenstoffe der Imidstruktur der beiden Chromophorarten.



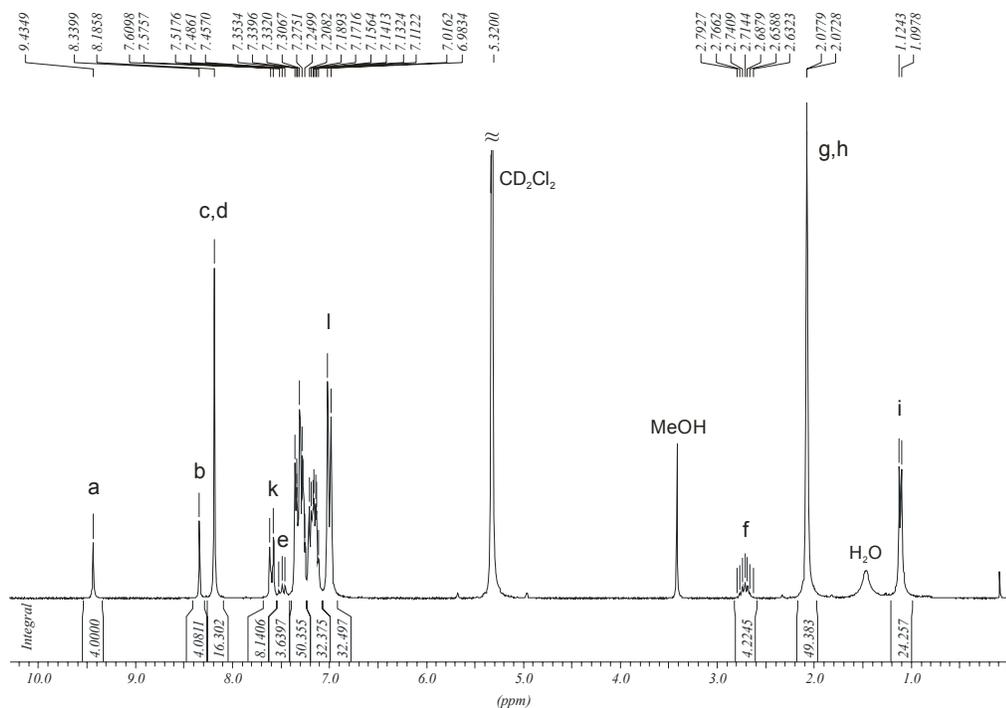


Abbildung 171: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von **200** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Visualisierung und Simulation

Für die molekularemechanischen Berechnungen (vergleiche Kapitel 3.2.2.2) der dreidimensionalen Struktur von **200** wurden zuerst separat der TDI-Kern mit vier unsubstituierten Phenoxy-Substituenten sowie der PDI-Chromophor mit vier Phenoxy-Substituenten optimiert. Anschließend wurden die minimierten Bausteine zusammengefügt und der Multichromophor erneut als Ganzes optimiert, bis ein globales Minimum erhalten wurde. Abbildung 172 stellt die geometrieoptimierte Struktur von **200** dar. Wie zu erwarten, ähnelt die geometrische Struktur derjenigen, des in Kapitel 4.2.4.3 gezeigten Multichromophors **139**, in dem vier PDI-Chromophore um einen zentralen PDI-Chromophor angeordnet sind. Auch im Falle von **200** sind die PDI-Chromophore der Peripherie ringförmig um den zentralen Chromophor angeordnet und besitzen alle etwa den gleichen Abstand von ca. 2.9 nm zueinander. Der frontale Blick auf den zentralen TDI-Farbstoff (Abbildung 172B) verdeutlicht, dass die Höhe des Moleküls nicht über die Länge des TDI-Chromophors von 2.4 nm hinausgeht. Die Breite des Multichromophors beträgt etwa 5.9 nm. Der Abstand zwischen den PDI-Chromophoren und dem zentralen TDI-Chromophor liegt bei ca. 2.1 nm. Durch die freie Drehbarkeit um die Bindung zum

Sauerstoff der Phenoxygruppen handelt es sich bei **200** um keinen formpersistenten Multichromophor. Die geometrieoptimierte Struktur und die Ergebnisse des vergleichbaren Multichromophors **139** lassen aber die Vermutung zu, dass es innerhalb von **200** zu keiner intramolekularer Aggregation der PDI-Chromophore kommt und somit die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften nicht beeinträchtigt werden.

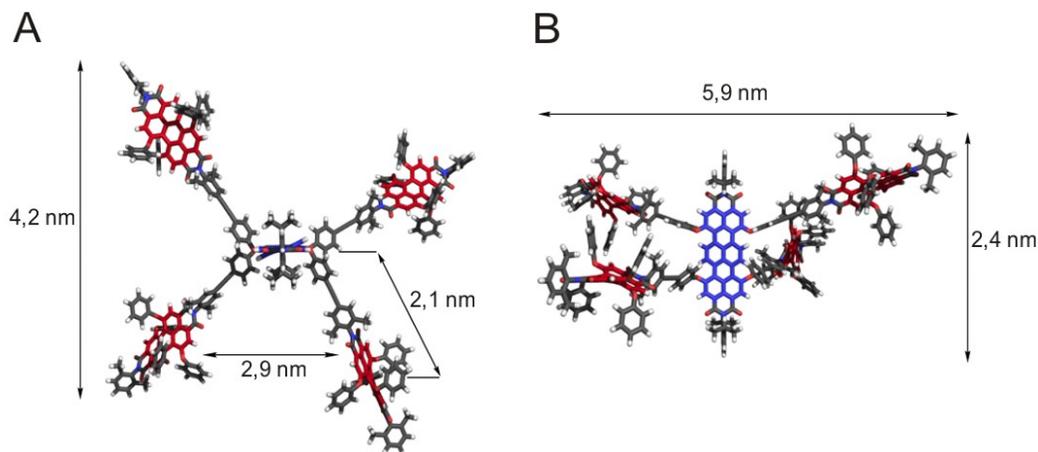


Abbildung 172: Molekularmechanisch optimierte 3D-Struktur von **200**

Optische Charakterisierung

Der Multichromophor **200** stellt einen violetten Feststoff dar, der eine gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösemitteln wie Toluol, THF, Chloroform und CH_2Cl_2 aufweist. Die Farbe des Multichromophors entspricht der spektralen Summe des roten PDI-Farbstoffes und des blau-grünen TDI-Farbstoffes. Abbildung 173 zeigt das Absorptionsspektrum des Multichromophors **200** sowie der einzelnen Farbstoffe **146** und **213** (siehe Abbildung 191) in Chloroform. Man erkennt deutlich, dass das Absorptionsspektrum von **200** als Superposition der beiden Einzelspektren angesehen werden kann. Der Absorptionskoeffizient des Maximums bei 582 nm ergibt sich in guter Übereinstimmung aus der Summe der Absorption von vier PDI-Chromophoren plus der Absorption eines TDI-Chromophors an dieser Stelle. Im Vergleich zu den einzelnen Farbstoffen kommt es zu keiner Verbreiterung der Banden. Dies deutet auf eine geringe Wechselwirkung der Farbstoffe untereinander hin. Käme es zu intramolekularer Aggregation zwischen zwei oder mehreren Farbstoffen, so würde dies zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden und zu einem Verlust der Feinstruktur führen.

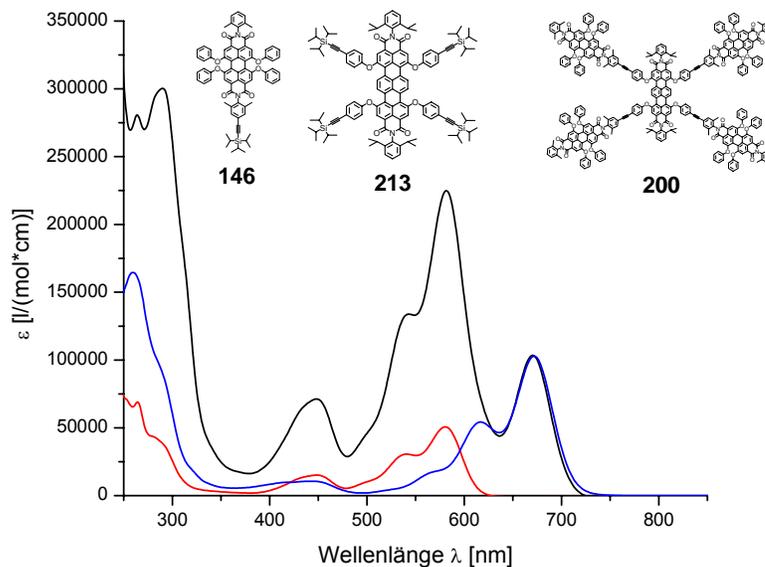


Abbildung 173: Absorptionsspektren der PDI-TDI-Diade **200** (schwarz) sowie der beiden als Modell-Farbstoff verwendeten Chromophore **146** (rot) und **213** (blau)

In Abbildung 174 ist ein Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren eines Modelldonors und eines Modellakzeptors dargestellt. Als Modelldonor wurde der unfunktionalierte, vierfach phenoxylierte PDI-Chromophor **145** und als Modellakzeptor der TiPS-geschützte TDI-Kernbaustein **213** gewählt. Der spektrale Überlapp zwischen der Emission des Donors und der Absorption des Akzeptors ist dabei farblich hervorgehoben. Man erkennt deutlich, dass die spektrale Überschneidung zwischen Donor und Akzeptor sehr ausgeprägt ist. Die gilt in der Regel als ein erstes Indiz für einen effizienten Energietransfer.

Um diesen Energieübertrag zu beobachten, wird **200** im Bereich der PDI-Absorption angeregt und die Emission aufgenommen. Um eine direkte Anregung des TDI-Chromophors so gering wie möglich zu halten, wird **200** nicht im Absorptionsmaximum des PDI-Chromophors bei 582 nm, sondern bei 540 nm angeregt. Dort zeigen die PDI-Chromophore noch eine hohe Absorption, wogegen die TDI-Absorption deutlich geringer ist als bei 582 nm.

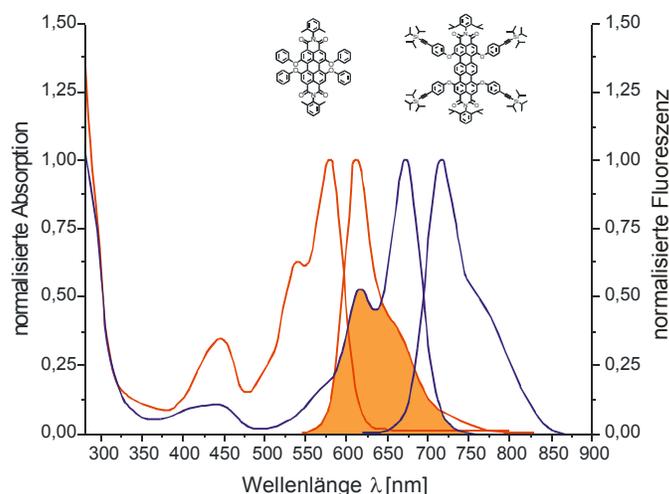


Abbildung 174: Absorptions- und Emissionsspektren des PDI-Chromophors 145 (rot) sowie des TDI-Chromophors 213 (blau). Die spektrale Überlappung zwischen der Fluoreszenz des PDI-Donors und der Absorption des TDI-Akzeptors ist orangefarben hervorgehoben

Die Anregung von **200** bei 540 nm führt zu einer schwachen PDI-Emission bei 611 nm (Abbildung 175). Das Fluoreszenzmaximum liegt bei 700 nm und ist der TDI-Fluoreszenz zuzuordnen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass der größte Anteil der von den PDI-Chromophoren absorbierten Energie an den TDI-Chromophor weitergeleitet wird. Die restliche Fluoreszenzquantenausbeute der PDI-Substituenten des Multichromophors **200** liegt bei etwa 2%. Das heißt, ca. 98% der Energie wird von den PDI-Chromophoren auf das TDI übertragen.

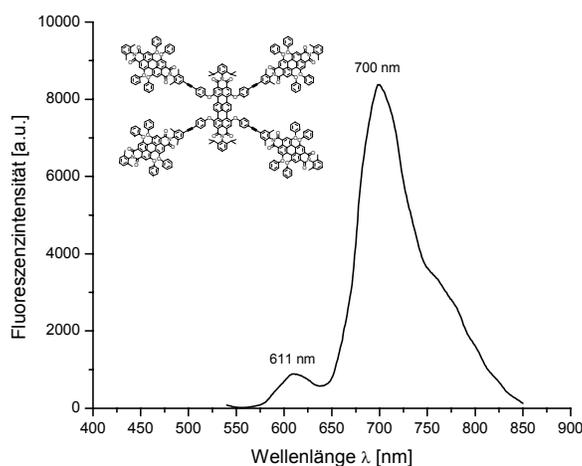


Abbildung 175: Emissionsspektrum der PDI-TDI-Diade 200 in CHCl₃ nach einer Anregung bei 540 nm

7.1.4.2 Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen der Diade **200**

Die optischen Eigenschaften der Diade **200** dienen als Anhaltspunkt für die Vorgänge innerhalb der angestrebten Lichtsammel-Triade. Detaillierte Einblicke über die Abläufe während der Phase der Anregung eines Moleküls bietet dabei die Einzelmolekülspektroskopie. Aus diesem Grund wurden **200** in Zusammenarbeit mit *B. Fückel* aus dem Arbeitskreis von *T. Basché* an der Universität Mainz auf einzelmolekülspektroskopische Weise untersucht. In einer ersten Studie wurden Fluoreszenzzeitspuren für die Diade **200** aufgenommen. Die Anregung erfolgte bei 514 nm mit einer Anregungsleistung von 10 - 15 KW/cm². Als Matrix diente ein PMMA-Polymerfilm. Für eine gleichzeitige Aufnahme der Fluoreszenzintensität und eines Emissionsspektrums wurde der Emissionsstrahl durch einen 50:50-Strahlenteiler aufgeteilt und zu einer Avalanche-Photodiode sowie einer CCD-Kamera geleitet. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einer Integrationszeit von einer Sekunde.

Für eine statistische Beurteilung wurden 84 Moleküle untersucht. Vier Prozent der für die Diade **200** untersuchten Zeitspuren zeigen ausschließlich PDI-Emission mit unterschiedlichen Intensitätsniveaus. Eine solche Zeitspur ist in Abbildung 176A dargestellt. Der schwarze Balken gibt an, zu welchem Zeitpunkt das Spektrum in Abbildung 176B aufgenommen wurde. Man erkennt deutlich an dem Emissionsmaximum bei 602 nm, dass die Fluoreszenz von dem PDI-Farbstoff herrührt. In Abbildung 176C sind alle Emissionsspektren zu den einzelnen Integrationszeiten gezeigt. Man erkennt, dass nur eine Art von Chromophor an der Emission beteiligt ist. Die unterschiedlichen Intensitätsniveaus der Zeitspur zeigen, dass es sich bei dem aufgenommenen Molekül um einen Multichromophor handelt, da die unterschiedlichen Niveaus dem nacheinander stattfindenden Ausbleichen der PDI-Chromophore zuzuordnen sind. Die Abstände der Chromophore in der Diade **200** sind so gering, dass sie innerhalb des Förster-Radius (vergleiche Kapitel 9.4.1) liegen und die Chromophore miteinander in Wechselwirkung treten können. Aufgrund des somit auftretenden Energietransfers geht die Fluoreszenz von dem Chromophor aus, der energetisch gesehen am niedrigsten liegt. Dieser Chromophor wirkt quasi als Falle für die Anregungsenergie der restlichen Chromophore.

Das Fehlen der TDI-Emission des in Abbildung 176 dargestellten Beispiels ist auf ein vorheriges Ausbleichen des zentralen TDI-Chromophors zurückzuführen. Dieses Ausbleichen kann während der Raster-Aufnahme der Probe stattgefunden haben, die zur

Positionsbestimmung der Multichromophore der Zeitspuraufnahme zeitlich vorangeht. Aber auch eine Zerstörung des fluorogenen Systems während der chemischen Synthese des Multichromophors ist denkbar. Die Fluoreszenzzeitpur zeigt gerade zu Beginn reversible Sprünge zwischen höheren und niedrigeren Intensitäten. Noch deutlicher sind die Perioden zu erkennen, in denen die Fluoreszenzintensität auf das Niveau des Grundrauschens abfällt. Diese sogenannten Aus-Zeiten wurden schon für die multichromophoren Systeme der Kapitel 3 und 4 beobachtet und können relativ lange Zeitspannen von mehreren zehn Sekunden umfassen. Wie schon erwähnt, erfolgt in multichromophoren Systemen mit Chromophorabständen innerhalb des Förster-Radius ein Energietransfer zum energetisch niedrigsten Chromophor. Das reversible Ausbleiben der Fluoreszenz ist demnach auf eine strahlungslose Deaktivierung dieses Chromophors zurückzuführen. Auch in diesem Beispiel ist als Grund für die langen Aus-Zeiten eine Deaktivierung in Folge eines Singulett-Triplett-Überganges auszuschließen, da diese Triplettzustände viel geringere Lebenszeiten aufweisen. Die beobachteten langen Aus-Zeiten müssen daher auf anderen Prozessen der Deaktivierung beruhen.

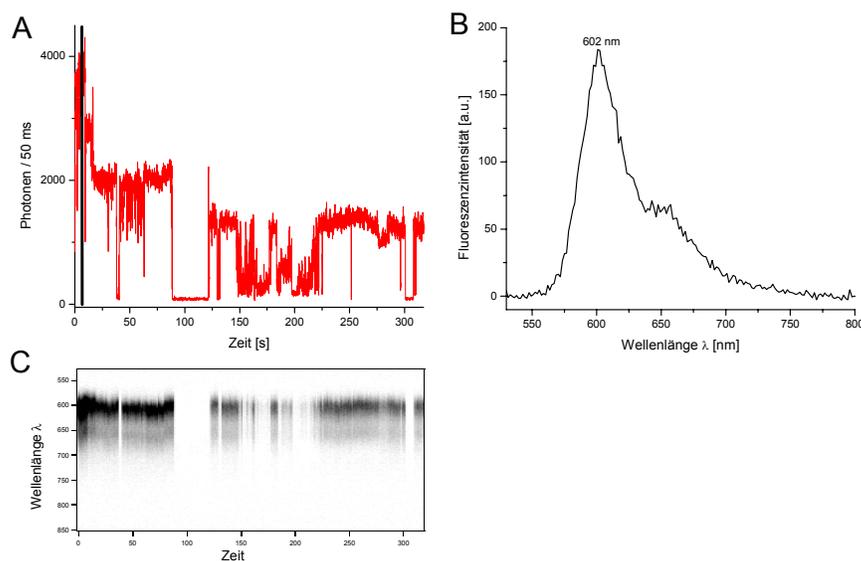


Abbildung 176: Einzelmolekülspektroskopische Ergebnisse einer PDI-TDI-Diade 200, die nur PDI-Emission zeigt. A: Fluoreszenzzeitpur von 200 in PMMA; B: Fluoreszenzspektrum zu dem in A mit einem schwarzen Balken gekennzeichneten Zeitpunkt; C: Zeitliche Veränderung der Emissionswellenlängen

40% der beobachteten Moleküle zeigen Fluoreszenzzeitpuren, die mit der Fluoreszenz von TDI auf einem Intensitätsniveau beginnen (Abbildung 177A). Ab einem gewissen

Punkt erlischt die TDI-Fluoreszenz, und eine PDI-Emission mit unterschiedlichen Intensitätsniveaus ist zu erkennen. Zum Beginn der Zeitspur erfolgt demnach ein effizienter Energietransfer von den PDI-Chromophoren auf den zentralen TDI-Chromophor. Während der TDI-Fluoreszenz sind keine Aus-Zeiten zu detektieren. Nach einer gewissen Zeit bleicht der TDI-Chromophor aus, und die Emission der PDI-Chromophore tritt in Erscheinung. Innerhalb der PDI-Fluoreszenz sind wiederum Aus-Zeiten, auch von längerer Zeitspanne, zu erkennen. Die in Abbildung 177B dargestellte Emission zur Zeit der TDI-Fluoreszenz zeigt im Gegensatz zu den Ensemble-Messungen ein stark hypsochrom verschobenes Spektrum. Das Absorptionsmaximum liegt bei 660 nm und ist damit 40 nm ins Blaue verschoben.

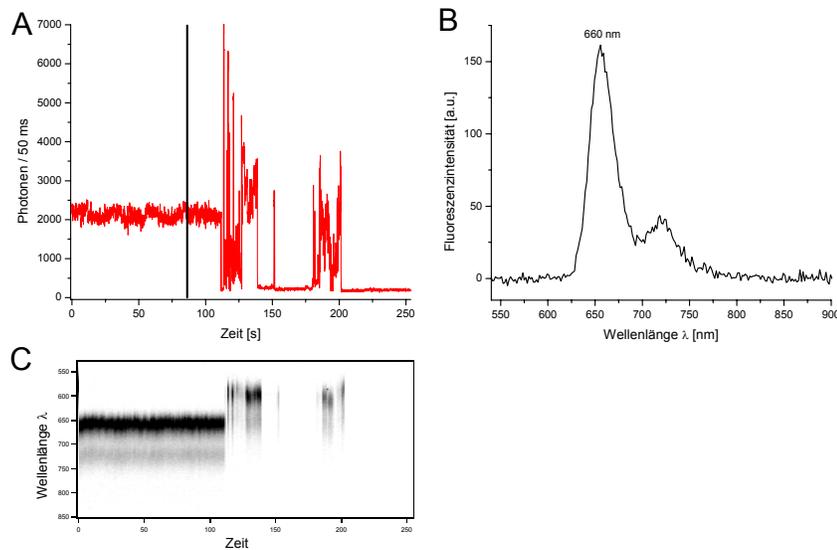


Abbildung 177: Einzelmolekülspektroskopische Ergebnisse einer PDI-TDI-Diade 200, die zuerst TDI-Emission eines Intensitätsniveaus und danach PDI-Emission zeigt. A: Fluoreszenzzeitkurve von 200 in PMMA; B: Fluoreszenzspektrum zu dem in A mit einem schwarzen Balken gekennzeichneten Zeitpunkt; C: Zeitliche Veränderung der Emissionswellenlängen

Über die Hälfte (56%) der beobachteten Moleküle zeigen zu Beginn der Zeitspur TDI-Emission mit mehreren Intensitätsniveaus. Die unterschiedlichen Intensitätsniveaus der TDI-Emission rühren aller Wahrscheinlichkeit nach vom Ausbleichen der peripheren PDI-Chromophore her. Kommt es innerhalb des Beobachtungszeitraums zum Ausbleichen des TDI-Chromophors, kann eine PDI-Emission von noch nicht ausgebleichten PDI-Chromophoren auftreten. Ein solches Beispiel ist in Abbildung 178 gezeigt. Nach etwa

400 Sekunden erlischt die TDI-Fluoreszenz und die der PDI-Chromophore wird sichtbar (Abbildung 178A). Innerhalb der TDI-Fluoreszenz sind Aus-Zeiten zu beobachten. Das Spektrum der TDI-Fluoreszenz (Abbildung 178B) ist wie im vorangegangenen Beispiel stark hypsochrom verschoben. Auch während der PDI-Emission kommt es zu längeren Aus-Zeiten. Ein weiteres Indiz für das Ausbleichen der PDI-Farbstoffe während der TDI-Emission ist die relativ geringe PDI-Emission nach dem Ausbleichen des TDI-Farbstoffes (siehe Abbildung 178C). Die Anzahl der noch fluoreszierenden PDI-Chromophore ist demzufolge nach dem Ausbleichen des TDI-Chromophors schon heruntergesetzt.

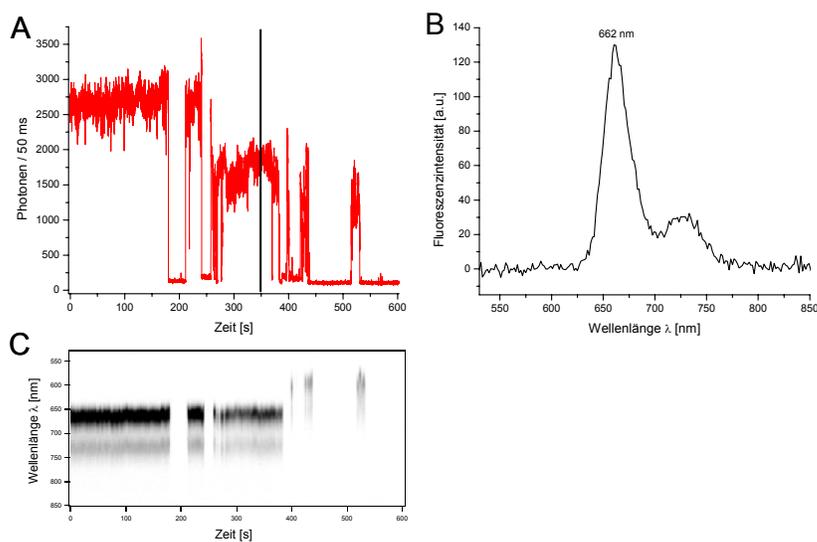


Abbildung 178: Einzelmolekülspektroskopische Ergebnisse einer PDI-TDI-Diade 200, die zuerst TDI-Emission mehrerer Intensitätsniveaus und danach PDI-Emission zeigt. A: Fluoreszenzzeitspur von 200 in PMMA; B: Fluoreszenzspektrum zu dem in A mit einem schwarzen Balken gekennzeichneten Zeitpunkt; C: Zeitliche Veränderung der Emissionswellenlängen

Einige Moleküle zeigen während der Beobachtungszeit kein Absinken der Fluoreszenz auf Untergrundniveau. Ein solches Beispiel ist in Abbildung 179 dargestellt. Auch hier zeigt die TDI-Emission mehr als ein Intensitätsniveau, es kommt aber zu keinem Ausbleichen innerhalb des Beobachtungszeitraums. Das Spektrum der TDI-Emission (Abbildung 179B) liegt deutlich näher an dem der Ensemble-Messungen als das der vorherigen Beispiele. Die unterschiedlichen Intensitätsniveaus deuten auch hier auf ein Ausbleichen der PDI-Chromophore hin.

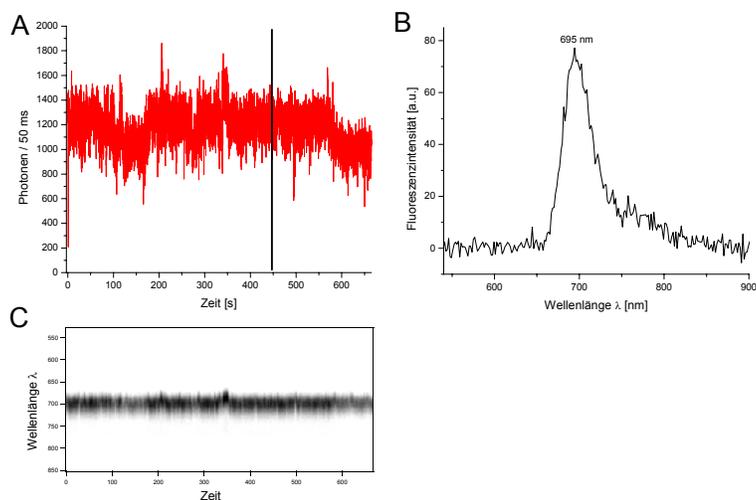


Abbildung 179: Einzelmolekülspektroskopische Ergebnisse einer PDI-TDI-Diade 200, die ausschließlich TDI-Emission zeigt. **A:** Fluoreszenzzeitstrahlendiagramm von 200 in PMMA; **B:** Fluoreszenzspektrum zu dem in A mit einem schwarzen Balken gekennzeichneten Zeitpunkt; **C:** Zeitliche Veränderung der Emissionswellenlängen

Ein Molekül, das unter einzelmolekülspektroskopischen Bedingungen mehr als 600 Sekunden beobachtet werden kann, zeugt von hoher Photostabilität. Insgesamt war bei 52% der 81 Moleküle, bei denen die Zeitspur zuerst TDI-Emission zeigt, diese TDI-Emission länger als 200 Sekunden zu erkennen (22% der Moleküle zeigten auch nach 600 Sekunden kein Ausbleichen des TDI-Chromophors). Bei 48% blich der TDI-Farbstoff vor den 200 Sekunden aus. Nach dem Ausbleichen kam es bei 14% zu keiner weiteren PDI-Fluoreszenz. Bei 7% wurde nur ein Intensitätsniveau der PDI-Fluoreszenz detektiert, wogegen bei 57% dieser Moleküle PDI-Emission mit mehreren Intensitätsniveaus beobachtet werden konnte. Tabelle 7 und Tabelle 8 geben einen Überblick über das Fluoreszenzverhalten der einzelnen PDI-TDI-Diaden.

Tabelle 7: Überblick über das Emissionsverhalten zu Beginn der Messung

Zeitspur beginnt mit Emission aus	Anzahl der Moleküle	Prozent
PDI (1 Intensitätsniveau)	0	0%
PDI (mehrere Intensitätsniveaus)	3	4%
TDI (1 Intensitätsniveau)	34	40%
TDI (mehrere Intensitätsniveaus)	47	56%

Tabelle 8: Überblick über das Emissionsverhalten der Moleküle, die mit einer TDI-Emission beginnen

Nach der TDI-Emission ist zu sehen:	Anzahl der Moleküle	Prozent
TDI-Fluoreszenz bleibt länger als 600 Sekunden	18	22%
Absinken auf Untergrundniveau ohne PDI-Emission	11	14%
PDI-Emission (1 Intensitätsniveau)	6	7%
PDI-Emission (mehrerer Intensitätsniveaus)	46	57%

Die Emissionsmaxima der TDI-Fluoreszenz weichen teilweise stark von denen der Ensemble-Messungen ab. Als Grund für diese Abweichungen wurde eine Reduzierung der vibronischen Relaxationsmöglichkeiten für die Chromophore in einer Polymermatrix im Vergleich zu den Chromophoren in Lösung ausgemacht.^{124,265} Phenoxylierte PDIs und TDIs zeigen eine Verdrillung der Naphthalineinheiten. Je verdrillter die Naphthalineinheiten sind, desto weiter absorbiert und fluoresziert das Molekül im Roten.¹²⁴ Das Chromophor in Lösung kann nach einer Anregung vibronisch über die Bewegung der Naphthalineinheiten relaxieren. In einer Polymermatrix wird die Bewegung der Naphthalineinheiten deutlich reduziert. Dieses „Einfrieren“ der Konformation bewirkt die Abweichung der Fluoreszenzmaxima einiger Chromophore. Da die Naphthalineinheiten in Chromophoren, die ein blauverschobenes Spektrum zeigen, sehr nahe einer Planarität des chromophoren Systems kommen, weisen die blauverschobenen Emissionen auch eine deutlich ausgeprägtere Feinstruktur auf (vergleiche Abbildung 178 mit Abbildung 179).¹²⁴ Ein Histogramm der Verteilung der Fluoreszenzmaxima im vorderen Bereich der Fluoreszenzzeitspuren zeigt Abbildung 180. Es bleibt anzumerken, dass auch im Verlauf der Zeitspur starke Schwankungen der Emissionsmaxima von bis zu 10 nm auftreten können. Dies wird auch anhand der Zeitspur der Fluoreszenzspektren in Abbildung 179C deutlich.

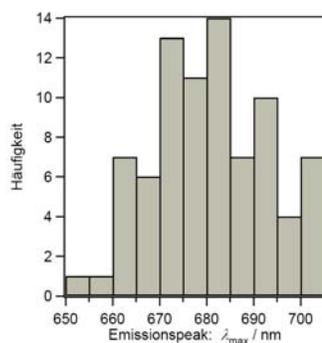


Abbildung 180: Histogramm der gemittelten TDI-Emissionsmaxima im vorderen Bereich der Fluoreszenzzeitspur. Die Emissionsmaxima (Integrationszeit: 1 s) können im Verlauf der Zeitspur um bis zu 10 nm variieren (vergleiche Abbildung 179)

Die einzelmolekülspektroskopisch untersuchten Eigenschaften der Diade **200**, wie Fluoreszenz- und Bleichverhalten, geben wertvolle Einblicke in die Abläufe, wie sie nach Anregung einer PDI-Einheit möglicherweise auch in der angestrebten Lichtsammel-Triade stattfinden können. Um diese Einblicke zu vertiefen, werden weiterführende Studien im Arbeitskreis von *T. Basché* zu den Eigenschaften der Diade **200** durchgeführt. Dabei sind unter anderem die Fluoreszenzabklingzeiten und Energietransfereffizienzen der Diade **200** von Interesse. Durch einen Vergleich der Diade **200** mit den PMI- und TDI-beladenen Polyphenylen-Dendrimeren **195** und **196** soll zusätzlich untersucht werden, in wieweit die mit Ethinyl-verbrückten Chromophor-Einheiten neuartige Molekülarchitektur von **200** Auswirkung auf die Stabilität und die Energietransfereffizienzen der Diade hat.

7.1.4.3 Synthese und Charakterisierung einer Naphthalinmonoimid-Perylendiimid-Diade

Der Naphthalinbaustein sollte optimaler Weise einfach zugänglich sein und die Verknüpfung mit dem PDI-Chromophor auf einfache Weise stattfinden können. Für einen effizienten Energietransfer sollte zusätzlich der spektrale Überlapp der Fluoreszenz mit der Absorption des PDI-Bausteins möglichst groß sein. Die Überlappung der Fluoreszenz eines Naphthalins mit einem PDI ist sehr gering, wenn das PDI keine Phenoxygruppen trägt. Durch die Einführung der Phenoxygruppen kommt es zwar zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums, allerdings tritt bei 450 nm eine Absorptionsbande auf, die dem $S_0 - S_2$ Übergang zuzuordnen ist. Ein Naphthalin-

chromophor, der in diesem Bereich fluoresziert, hätte also einen relativ guten Überlapp mit einem phenoxylierten PDI-Baustein.

Als Naphthalinbaustein kommt das in unserer Gruppe schon mehrfach verwendete 4-Bromnaphthalinmonoimid **201** in Frage. Er ist auf einfache Weise durch Imidisierung der beiden kommerziell erhältlichen Edukte **201** und **202** zugänglich (Abbildung 181). Das NMI **203** ist in vielen organischen Lösemitteln löslich, thermisch und photochemisch sehr stabil und lässt sich durch seine Brom-Funktion in weiteren Reaktionen umsetzen.

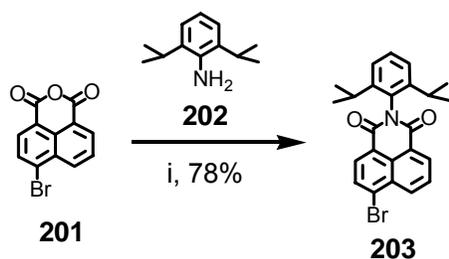


Abbildung 181: Darstellung des Brom-funktionalisierten NMI-Chromophors **203**
i) 2,6-Diisopropylphenylanilin (**202**), Propionsäure, 150 °C, 16 h, 78 %

Der PDI-Baustein muss neben einer Verknüpfungsstelle zum TDI für einen guten Energieübertrag, wie oben besprochen, Phenoxy-Substituenten tragen. Eine Einführung des Naphthalinbausteins während der Phenoxylierung wäre also die schnellste Möglichkeit der Verknüpfung dieser beiden Chromophor-Einheiten. Dazu muss der Naphthalinbaustein mit einem Phenol funktionalisiert werden, das dann anschließend in einer nukleophilen Substitution an das PDI geknüpft werden kann.

So wurde zunächst **203** mit der kommerziell erhältlichen Boronsäure des Phenols (**204**) in einer Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung unter Standardbedingungen in einem Zweiphasensystem und 10% Pd(Ph₃)₄-Katalysator zu **205** umgesetzt (Abbildung 182). Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit CH₂Cl₂ als Eluent, wobei das Produkt in guten Ausbeuten als gelber Feststoff anfällt. Die anschließende Umsetzung mit dem tetrachlorierten PDI **206** in NMP und K₂CO₃ als Base blieb trotz Variation der Reaktionsbedingungen ohne Erfolg. Es konnten keinerlei Substitutionsprodukte mittels der FD-Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie beobachtet werden. Als Variation wurde zum einen die Reaktionstemperatur von 90 °C auf 120 °C erhöht. Zum anderen wurde der Überschuss an **205** von anfänglich 2.5 Äquivalenten pro Chlorfunktion

auf 6 Äquivalenten erhöht. Auch eine verlängerte Reaktionszeit von bis zu zwei Wochen führte zu keinerlei Substitutionsprodukt. Eine Erklärung für das Ausbleiben des Umsatzes ist in der Verringerung der Reaktivität des Phenols zu sehen. Im Normalfall deprotoniert die anwesende Base (in diesem Fall das K_2CO_3) das Phenolderivat, und das entstehende Phenolat greift den aromatischen Kern des chlorierten Chromophors an. Durch die elektronenziehende Wirkung der Imidstruktur des NMIs wird die Elektronendichte des Phenolats herabgesetzt. Anscheinend reicht die verbliebene Elektronendichte in diesem Fall nicht für eine nukleophile Substitution aus.

Um den Effekt der Verringerung der Elektronendichte im Phenol zu unterbinden, muss die Konjugation zwischen der Imidstruktur und der Hydroxygruppe unterbunden oder zumindest verringert werden. Dies gelingt zum Beispiel durch den Einbau einer weiteren Phenylen-Einheit zwischen Chromophor und Phenol, der, aufgrund seiner Verdrillung gegenüber dem Chromophor, die Konjugation verringert. Als Folge sollte dies zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Phenol gegenüber **205** führen.

Der Einbau einer Phenylen-Einheit zwischen Chromophor und Phenol gelingt durch die Verwendung des kommerziell erhältlichen Boronsäure-Derivats des 4-Hydroxybiphenyls (**208**) unter den gleichen Bedingungen, die zu **205** geführt haben. Die Reinigung erfolgt ebenfalls säulenchromatographisch mit CH_2Cl_2 als Eluent. Der erhaltene gelbe Feststoff wird anschließend noch einmal in THF aufgenommen und aus Heptan ausgefällt, wobei **209** analysenrein mit 88% Ausbeute erhalten wird. Die Spaltung des Ethylethers erfolgt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre mittels BBr_3 . Nach anschließender Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wird das Gemisch zunächst mit H_2O und CH_2Cl_2 ausgeschüttelt und abschließend an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Man erhält **210** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 66%. Mit diesem Naphthalinbaustein gelingt nun die Umsetzung mit **206** zur Diade **211**. Dabei werden 2.5 Äquivalente **210** pro Chlorfunktion eingesetzt. Nach sukzessivem Ausfällen des Reaktionsgemisches aus zunächst Hexan und dann Methanol schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung an. Der so erhaltene rote Feststoff wird noch einmal aus Ethylacetat ausgefällt, wobei man **211** in 55%iger Ausbeute erhält. Die Einführung einer Phenylen-Einheit zwischen Phenol-Funktion und Naphthalinchromophor und der dadurch erreichten Verringerung der Konjugation erweist sich also als erfolgreich.

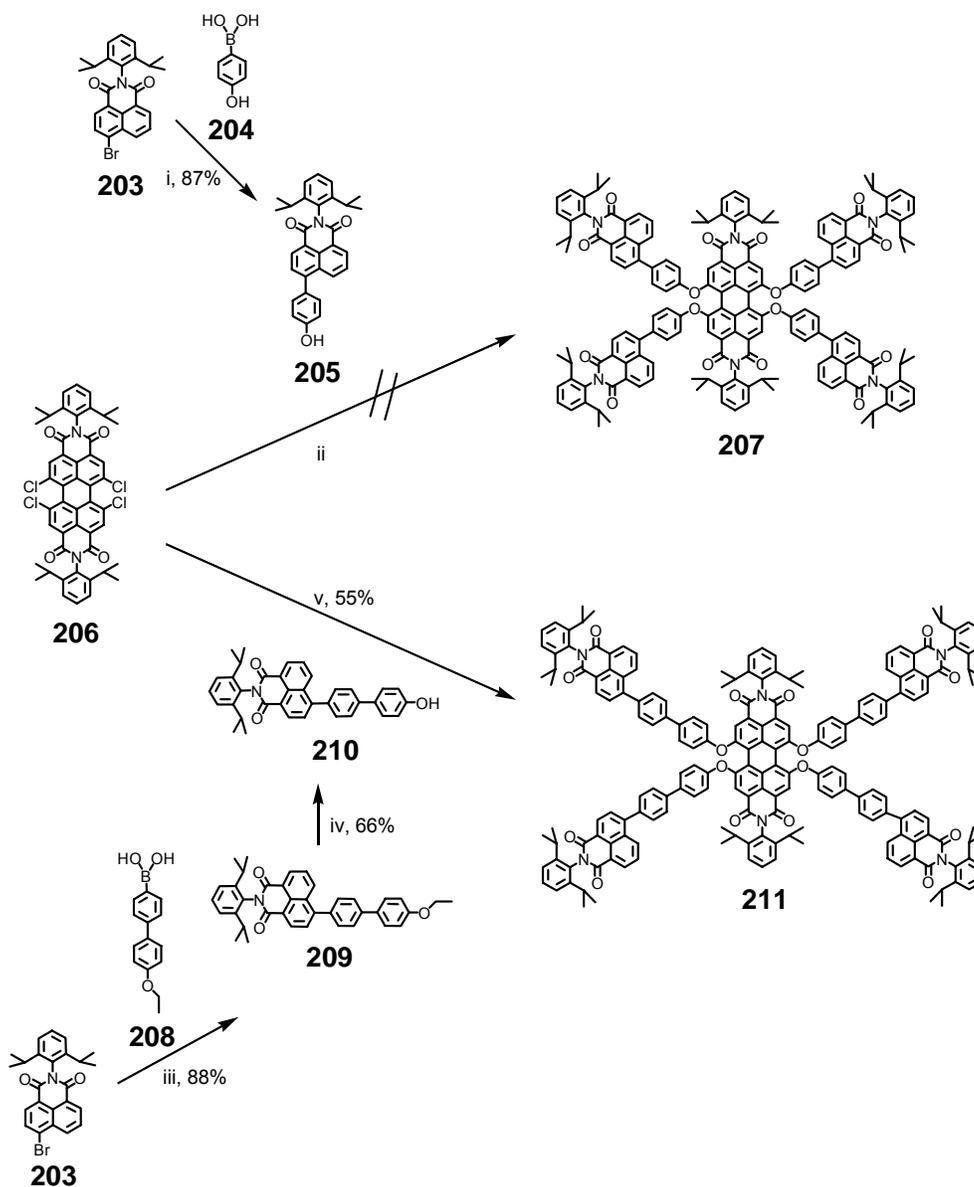


Abbildung 182: Darstellung einer NMI-PDI-Diade i) **204**, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol/Ethanol, 80°C , 16 h, 87%; ii) NMI **205**, K_2CO_3 , NMP, $90-120^\circ\text{C}$, 16 h – 14d; iii) **208**, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol/Ethanol, 80°C , 16 h, 88%; iv) BBr_3 , CH_2Cl_2 , -78°C , 16 h, 66%; v) NMI **210**, K_2CO_3 , NMP, 90°C , 16 h, 55%

Charakterisierung

Die Struktur von **211** lässt sich außer durch die MALDI-TOF-Massenspektrometrie mittels der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigen. Das ^1H -NMR-Spektrum und die Zuordnung der Signale sind in Abbildung 183 wiedergegeben. Das Spektrum zeigt die

charakteristischen Signale sowohl der NMI-Substituenten als auch des PDI-Chromophors. Die Zahl der Signale, ihre Intensitätsverhältnisse und die beobachteten Kopplungen lassen sich mit den erwarteten Strukturen in Einklang bringen.

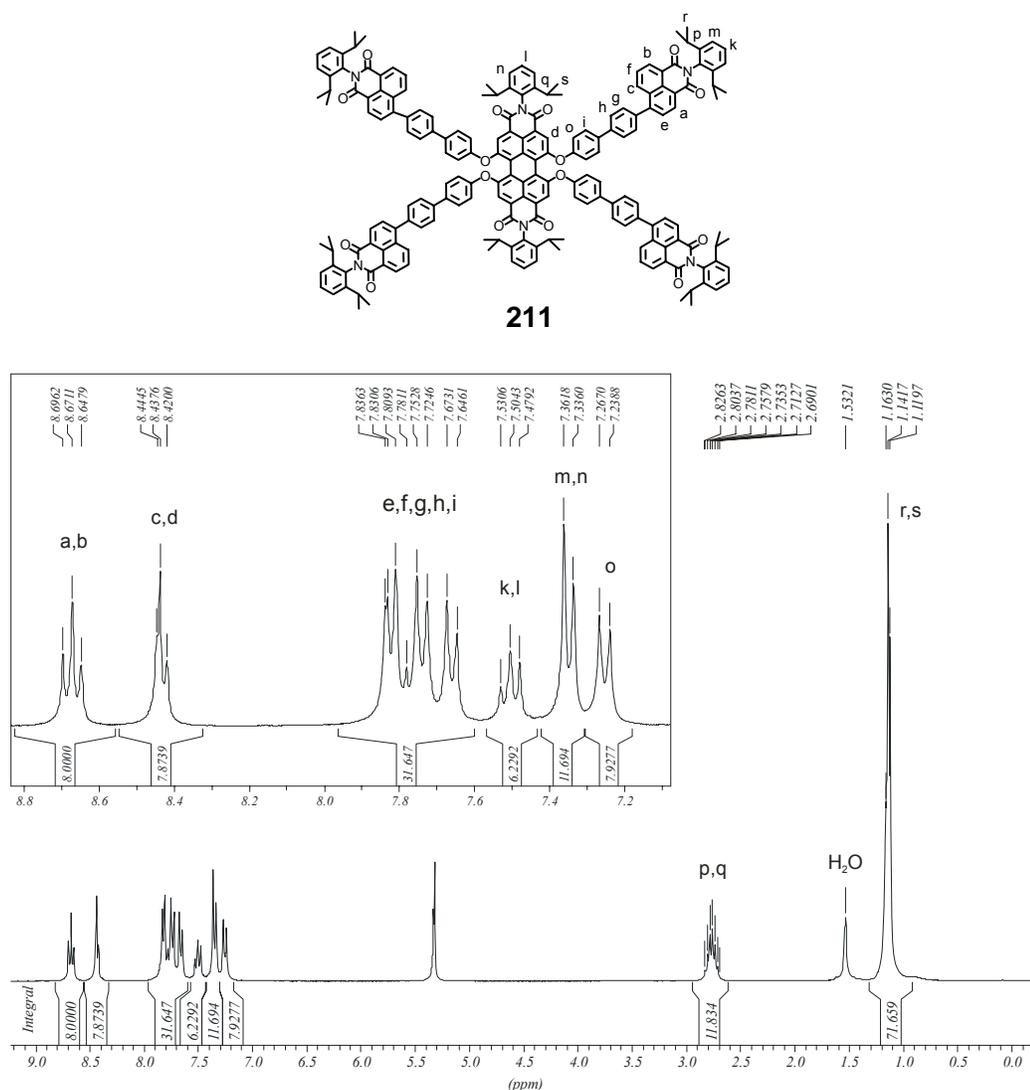


Abbildung 183: 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **211** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Visualisierung und Simulation

Für die molekularmechanische Berechnung der dreidimensionalen Struktur (vergleiche Kapitel 3.2.2.2) des Multichromophors **211** erfolgte zuerst eine separate Energieoptimierung eines PDI-Chromophors mit vier unsubstituierten Phenoxy-

Substituenten sowie des NMI-Bausteins **210**. Anschließend wurden die minimierten Teilsegmente zusammengefügt, wobei die Phenoxy-Substituenten des PDI-Chromophors durch die NMI-Chromophore ersetzt wurden. Die Optimierung wurde bis zu einem globalen Minimum durchgeführt. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 184 dargestellt. Beim frontalen Blick auf den zentralen PDI-Chromophor (Abbildung 184A) erkennt man, dass die Chromophore der Peripherie im Gegensatz zu den Diaden **139** und **200** nicht alle den gleichen Abstand zueinander aufweisen. Die beiden NMI-Chromophore einer Seite liegen enger beieinander und ordnen sich „face-to-face“ an. Der Abstand zwischen den beiden Mittelpunkten des Chromophorgrundkörpers beträgt ca. 1.1 nm. Der Abstand zwischen den NMI-Chromophoren der beiden *bay*-Regionen ist mehr als doppelt so groß und liegt bei etwa 2.8 nm. Zum zentralen PDI-Chromophor weisen die NMI-Chromophore einen Abstand von 1.5 nm auf. Die Länge der Diade entspricht in etwa der Länge des zentralen PDI-Chromophors von 1.9 nm. Die Breite der Diade liegt bei etwa 4.2 nm. Der Blick auf die Imidstruktur des PDI-Chromophors (Abbildung 184B) zeigt die für phenoxylierte PDI-Chromophore typische Verdrillung der Naphthalineinheiten. Wie Abbildung 184A zeigt, ist die Imidstruktur durch die Phenoxy-Substituenten nicht sterisch gehindert. Sie eignet sich daher für eine Funktionalisierung und ist für eine weite Umsetzung zugänglich. In Abbildung 184A ist zudem die Verdrillung der Phenylringe des Biphenyl-Spacers zwischen PDI- und NMI-Chromophor zu erkennen.

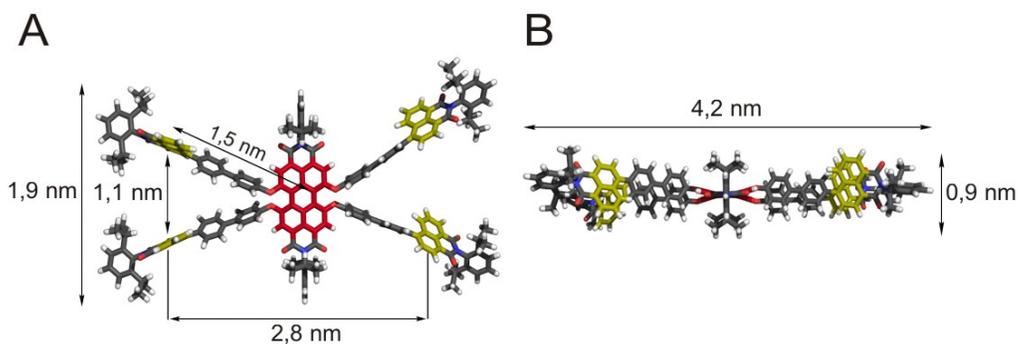


Abbildung 184: Molekularmechanisch optimierte 3D-Struktur von **211**

Abbildung 185 zeigt die Kristallstruktur des NMI-Chromophors **209**, die sich an Hand eines Kristalls ermitteln ließ, der aus deuteriertem Dichlormethan auskristallisiert ist. Im linken Teil der Abbildung ist die Einheitszelle dargestellt, die neben den NMI-Chromophoren noch Dichlormethan-Moleküle enthält. Der rechte Teil der Abbildung zeigt

die Struktur eines NMI-Farbstoffes mit einem Dichlormethan-Molekül. Es wird deutlich, wie gut die geometrieoptimierte Struktur mit der Realität (zumindest im Kristall) übereinstimmt. Sowohl die Verdrillung des Imid-Phenylringes um 90° zum Chromophorgrundgerüst als auch die Ausrichtung der Isopropyl-Gruppen stimmen mit der geometrieoptimierten Struktur überein. Man erkennt gut die Verdrillung der Biphenyl-Einheit. Hier wird aber auch ein Unterschied zwischen der optimierten Struktur und der Kristallstruktur erkennbar. Während in der geometrieoptimierten Struktur die erste Phenylen-Einheit in Bezug zum Chromophorgrundgerüst eine Verdrillung von etwa 39.1° aufweist, zeigt die Kristallstruktur eine wesentlich größere Verdrillung von etwa 127.9° . Die Ebene der zweiten Phenylen-Einheit liegt in beiden Strukturen zwischen der des Grundgerüsts und derjenigen der ersten Phenylen-Einheit. Im Bezug zur ersten Phenylen-Einheit zeigt die geometrieoptimierte Struktur hierbei eine Verdrillung um 12.8° , die Kristallstruktur eine Verdrillung um 20.3° . Dieser Vergleich zwischen geometrieoptimierter Struktur und Kristallstruktur zeigt, dass solche computergestützten Strukturberechnungen als erste Einblicke in die Geometrie geeignet sind, genaue Geometrieuntersuchungen aber nicht ersetzen.

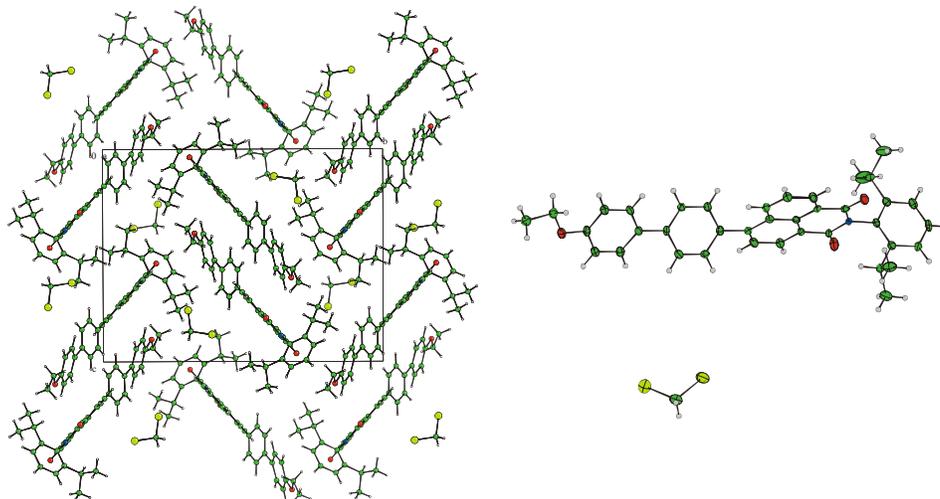


Abbildung 185: Kristallstruktur des NMI-Chromophors 209

Optische Charakterisierung

Abbildung 186 zeigt das Absorptionsspektrum des Multichromophors **211** sowie die Absorptionsspektren der einzelnen Farbstoffe **209** und **17**. Wie schon für den

Multichromophor **200** beschrieben, setzt sich das Absorptionsspektrum von **211** aus der Summe der Absorption der einzelnen Farbstoffe zusammen. Auch in diesem Multichromophor ist keine Verbreiterung der Absorptionsbande zu erkennen. Der Extinktionskoeffizient des Absorptionsmaximums bei 362 nm setzt sich in guter Übereinstimmung aus der vierfachen Absorption eines NMI-Chromophors plus der Absorption des PDI-Chromophors **17** an dieser Stelle zusammen. Die einzelnen Absorptionsspektren der Modell-Farbstoffe **209** und **17** überlappen nur sehr gering. Dadurch ist es möglich in **211** die NMI-Chromophore selektiv anregen und den Energietransfer verfolgen zu können.

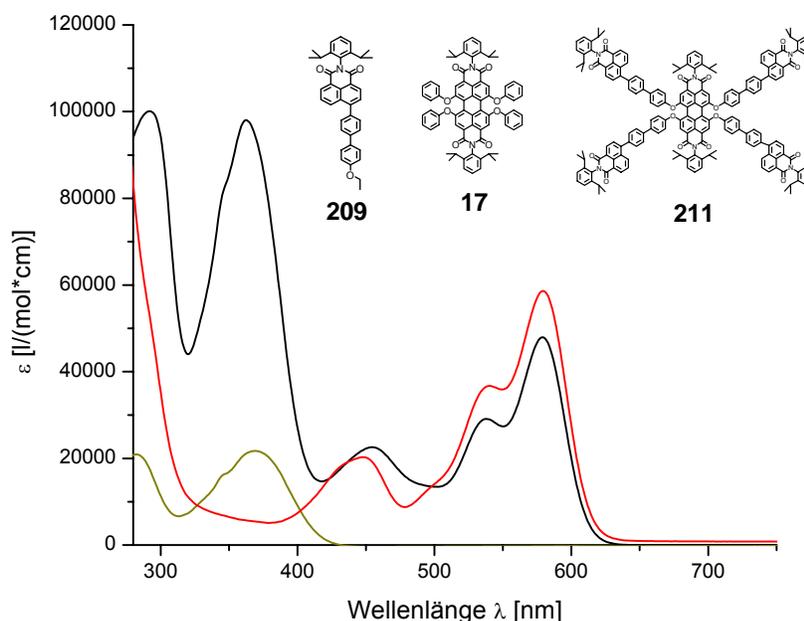


Abbildung 186: Absorptionsspektren der NMI-PDI-Diade **211** (schwarz), sowie der beiden als Modell-Farbstoff verwendeten Chromophore **209** (olivgrün) und **17** (rot)

Die spektrale Überlappung der Fluoreszenz des NMI-Chromophors **209** mit der Absorption des PDI-Chromophors **17** ist dagegen relativ groß, wie man an der farblich hervorgehobenen Schnittfläche in Abbildung 187 erkennen kann. Dieser große spektrale Überlapp deutet auf einen hohen Energietransfereffizienz in **211** hin (vergleiche Förster-Energietransfer, Kapitel 9.4.1).

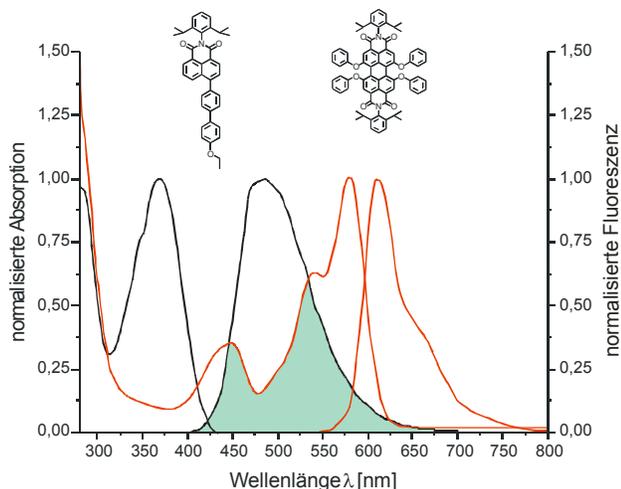


Abbildung 187: Absorptions- und Emissionsspektren des NMI-Chromophors 209 (schwarz) sowie des PDI-Chromophors 17 (rot). Die spektrale Überlappung zwischen der Fluoreszenz des NMI-Donors und der Absorption des PDI-Akzeptors ist grün hervorgehoben

Tatsächlich führt die Anregung der Diade 211 bei 360 nm (Abbildung 188) auch ausschließlich zur Fluoreszenz des zentralen PDI-Chromophors. Es ist keine Emission der NMI-Chromophore zu erkennen. Dieser 100%ige Energietransfer ist in soweit bemerkenswert, als dass in allen literaturbekannten Diaden und Triaden, die auf Rylen-Chromophore basieren, immer eine Restfluoreszenz des Donors zu erkennen war.^{36,266} Auch in der Triade 197, in der die NMI-Substituenten mit dem dieser Diade vergleichbar sind, kann nach Anregung bei 360 nm noch Emission der NMI-Chromophore beobachtet werden.²⁶⁰

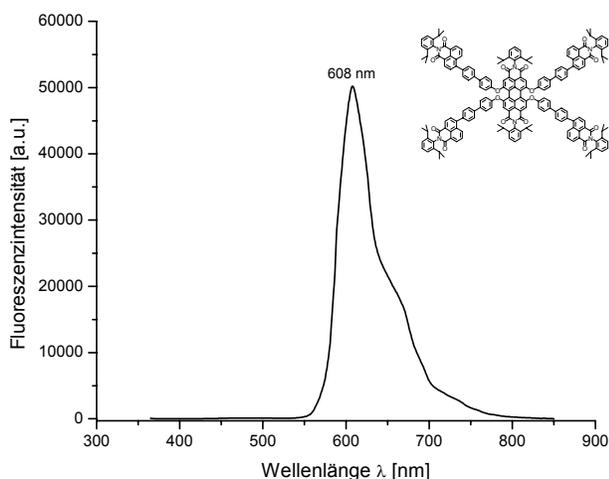


Abbildung 188: Emissionsspektrum der NMI-PDI-Diade 211 in CHCl_3 nach einer Anregung bei 360 nm

7.1.4.4 Synthese und Charakterisierung einer dendritischen Naphthalinmonoimid-Perylendiimid-Terrylendiimid-Triade

Um diese Verknüpfung von NMI und PDI als Baustein für die Synthese einer Triade zu nutzen, muss diese Diade für eine Umsetzung mit dem TDI-Kernbaustein noch geeignet funktionalisiert sein. In der PDI-TDI-Diade **200** hat sich die Verknüpfung mittels einer Hagihara-Reaktion bereits als erfolgreich herausgestellt. Dafür ist also entweder eine Ethynylfunktion oder eine Arylhalogen-Funktion am PDI notwendig. In Kapitel 4.2.3.2 wurde bereits ein PDI eingeführt, das über eine Iod-Funktion in der Imidstruktur und vier Chlorfunktionen in der „bay-Region“ des PDIs verfügt. Dieses PDI verbindet in idealer Weise die Möglichkeiten, zunächst über eine Phenoxylierung den NMI-Baustein einzuführen und anschließend die Iod-Funktion in einer Hagihara-Kupplung umzusetzen. In Kapitel 4.2.3.2 wurde bereits beschrieben, dass **127** aus einer statistischen Imidisierung hervorgeht. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit werden die drei Produkte dort erst auf der Stufe der Phenoxylierung säulenchromatographisch abgetrennt. Möglich ist dies, da die drei Produkte einen genügend großen Unterschied im Laufverhalten aufweisen. Im Falle der NMI-PDI-Diade **212** ist nicht davon auszugehen, dass sich das Produkt mit einer Iod-Funktion erheblich von denen mit zwei oder mit keiner Iod-Funktion unterscheidet. Daher wurde **127** bereits nach der Imidisierung säulenchromatographisch mit Toluol als Eluent von den beiden Nebenprodukten abgetrennt. Die Phenoxylierung von **127** erfolgt unter den oben beschriebenen Bedingungen (Abbildung 189). Dabei kommen zwei Äquivalente **210** pro Chloratom zum Einsatz. Nach der Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure erfolgt die Reinigung zunächst säulenchromatographisch. Dabei wird mit der Verwendung von CH_2Cl_2 als Eluent ein Grossteil der Verunreinigungen abgetrennt. Durch Zugabe von Ethylacetat wird dann das Produkt von der Säule gewaschen. Der so erhaltene rote Feststoff wird anschließend in THF aufgenommen und aus Ethylacetat ausgefällt. Da noch ein erheblicher Anteil an Produkt im Filtrat verbleibt, wird dieser Vorgang mehrmals mit dem jeweiligen Filtrat wiederholt. Auf diese Weise erhält man **212** in 47%iger Ausbeute.

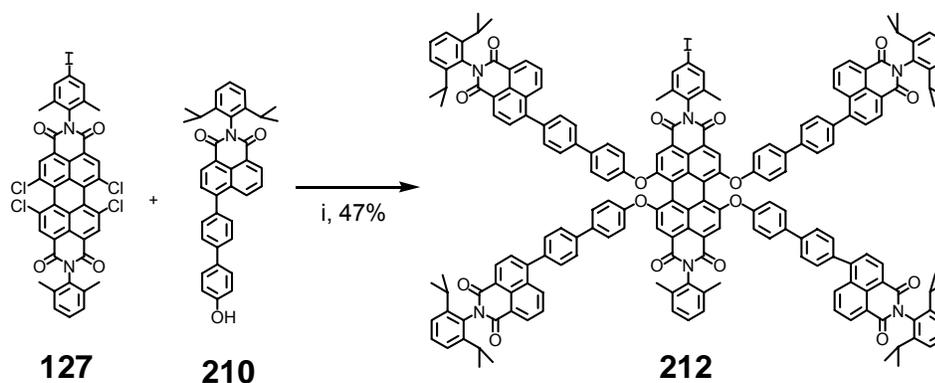


Abbildung 189: Darstellung der funktionalisierten NMI-PDI-Diade 212 i) K_2CO_3 , NMP, $90^\circ C$, 16 h, 47%

Das Absorptions- und Emissionsspektrum der monofunktionellen Diade **212** (Abbildung 190) unterscheidet sich nur unwesentlich von denen der Modell-Diade **211**. Die leichte bathochrome Verschiebung der PDI-Absorption ist auf den veränderten, desymmetrisierten PDI-Kern zurückzuführen. Auch das Emissionsmaximum ist um etwa 4 nm bathochrom verschoben. An dem 100%igen Energietransfer von NMI auf das PDI und der ausschließlichen Detektion der PDI-Fluoreszenz ändert sich aber nichts. Somit vereint **212** die guten energieübertragenden Eigenschaften von **211** mit der Möglichkeit der weiteren Umsetzung.

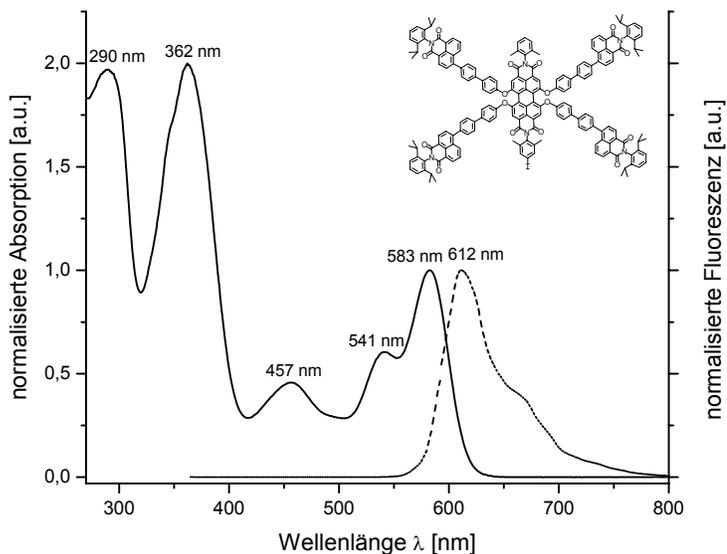


Abbildung 190: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektrum (gestrichelt, Anregung: 360 nm) der NMI-PDI-Diade 212 in $CHCl_3$

Um die NMI-PDI-Diade **212** in einer Hagihara-Reaktion an einen TDI-Kernbaustein zu knüpfen, muss dieser Kernbaustein endständige Ethin-Funktionen tragen. Die Synthese eines solchen TDI-Chromophors ist in der Literatur bekannt und wurde bereits von *T. Weil* und *E. Reuther* für ihre Polyphenylen-Triade als Kernbaustein verwendet.⁹⁶ Ausgehend von **199** erfolgt dabei eine Palladium-katalysierte Hagihara-Reaktion mit TiPS-acetylen (**70**) zu **213** (Abbildung 191). Dieser Baustein lässt sich mittels Tetrabutylammonium-fluorid leicht in das TDI **214** überführen.

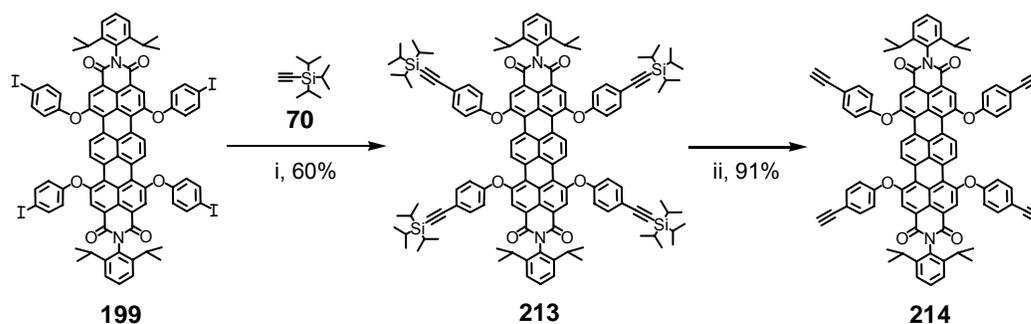


Abbildung 191: Darstellung des Ethin-funktionalisierten TDI-Bausteins **214** i) TiPS-acetylen (**70**), CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, RT, 16 h, 60%; ii) TBAF, THF, RT, 1 h, 91%

Zur Darstellung der NMI-PDI-TDI-Triade kann dieser TDI-Baustein nun in einer Hagihara-Reaktion mit der funktionellen NMI-PDI-Diade **212** umgesetzt werden (Abbildung 192). Dabei werden pro Ethin-Funktion des TDI-Kernbausteins 1.2 Äquivalente **211** eingesetzt. Die Reaktion erfolgt bei 40 °C. Um eine Bildung des Glaser-Adduktes zu verringern, wird **214** vorher in THF gelöst und portionsweise mittels einer Spritze über einen Zeitraum von zwei Stunden zu dem Reaktionsgemisch aus **212** und Katalysatorgemisch gespritzt. Das Fortschreiten der Reaktion wird mittels der MALDI-TOF-Massenspektrometrie verfolgt. Nach 16 Stunden weist das Massenspektrum ausschließlich Produkt und die im Überschuss eingesetzte NMI-PDI-Diade **212** auf. Das Rohprodukt wird zunächst chromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Ethylacetat (10/0.2) als Eluent gereinigt. Unter diesen Bedingungen lässt sich die überschüssige Diade **212** abtrennen. Mit einer Steigerung des Gehaltes an Ethylacetat auf 3% eluiert das Produkt. Der so erhaltene violette Feststoff wird anschließend mehrmals aus Ethylacetat ausgefällt. Man erhält **215** als violetten Feststoff in 46%iger Ausbeute.

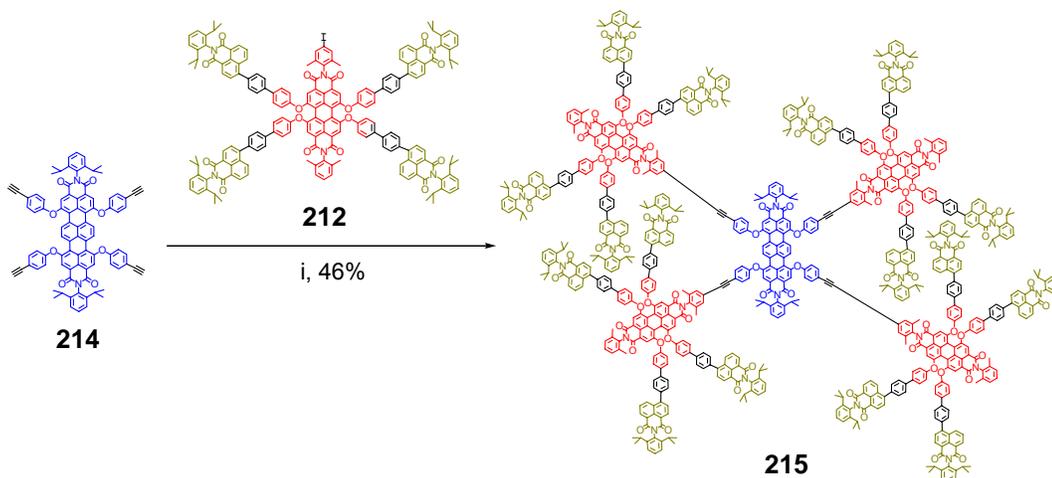


Abbildung 192: Darstellung der NMI-PDI-TDI-Triade **215** i) NMI-PDI-Diade **212**, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, 40 °C, 16 h, 46%

Charakterisierung

Abbildung 193 zeigt ein MALDI-TOF-Spektrum der Triade **215**. Das Spektrum wurde mit Dithranol als Matrix bei Zugabe eines Natriumsalzes aufgenommen und zeigt nur ein Signal bei $m/z = 12093$. Dieses Messergebnis stimmt im Bereich der Messgenauigkeit des Spektrometers sehr gut mit dem berechneten Wert (Molekularmasse: 12063.91 g/mol) überein. Die Abwesenheit von Signalen bei niedrigerer Masse deutet darauf hin, dass die Substitution des TDI-Kerns vollständig verlief.

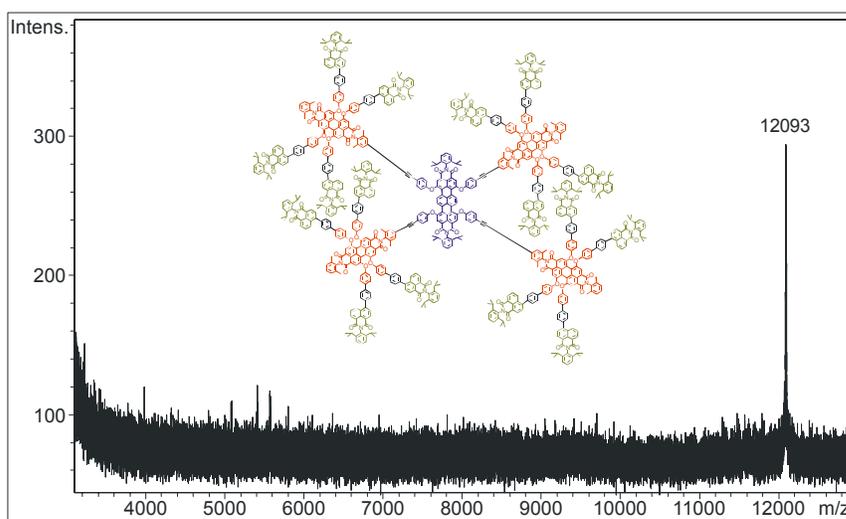
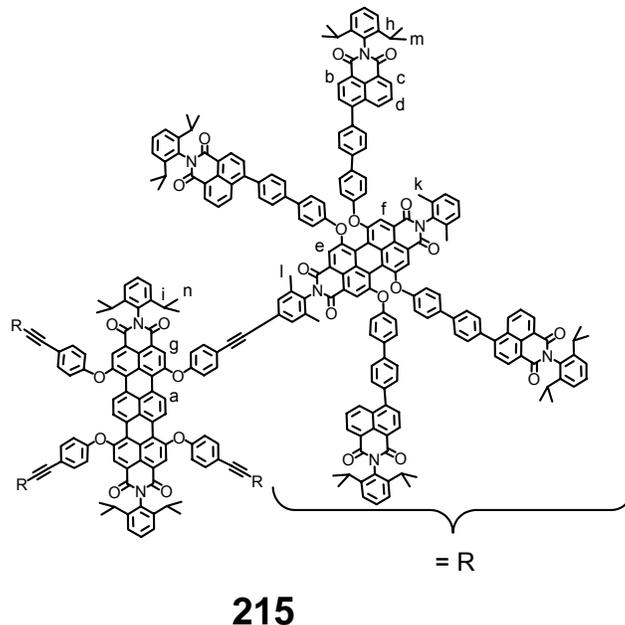


Abbildung 193: MALDI-TOF-Massenspektrum von **215**

Abbildung 194 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Triade **215**. Trotz der offensichtlichen Komplexität dieses Spektrums lassen sich einige charakteristischen Signale der verschiedenen Chromophor-Substituenten unterscheiden. Man erkennt ein Singulett bei 9.45 ppm, das eine relative Intensität von 4 Protonen aufweist und den Protonen aus der „bay-Region“ des TDI-Chromophors (H_a) entspricht. Die Imidstruktur-nahen Protonen des Naphthalin-Gerüsts (H_b und H_c) treten als Multipllett zwischen 8.68 - 8.62 ppm in Resonanz. Das Singulett bei 8.30 ppm besitzt ebenfalls eine relative Intensität von vier Protonen und kann den restlichen Protonen des Terryengrundgerüsts (H_g) zugeordnet werden. Die Signalgruppe zwischen 8.42 - 8.38 ppm beinhaltet die Signale der Protonen des Perylengrundkörpers (H_e und H_f) sowie die der NMI-Protonen H_d . Die Signalgruppe zwischen 7.80 - 7.11 ppm mit einem Integral von 250 Protonen beinhalten die restlichen aromatischen Protonen der Chromophor-Einheiten. Im aliphatischen Bereich des Spektrums erkennt man die Methin-Protonen der Isopropylgruppen (H_h und H_i) als Multipllett zwischen 2.80 - 2.63 ppm. Die Protonen der dazugehörigen Methylgruppen (H_m und H_n) treten als Multipllett zwischen 1.13 - 1.08 ppm in Erscheinung. Die Protonen der Methylgruppen der PDI-Chromophore (H_k und H_l) sind als zwei Singuletts bei 2.14 ppm bzw. 2.13 ppm zu erkennen.



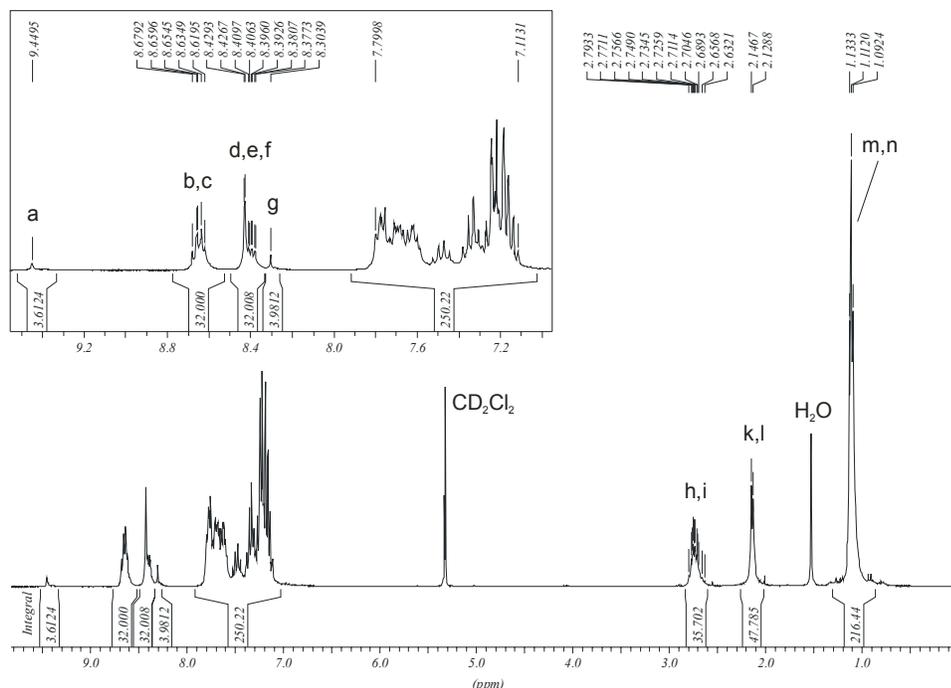


Abbildung 194: 250 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **215** (CD₂Cl₂, 298 K)

Visualisierung und Simulation

Zur molekularmechanischen Berechnung der dreidimensionalen Struktur von **215** wurde analog der NMI-PDI-Diade **211** separat der PDI-Chromophor mit vier unsubstituierten Phenoxy-Substituenten und der NMI-Baustein **210** optimiert (vergleiche Kapitel 3.2.2.2). Anschließend wurden diese beiden Teilsegmente zusammengefügt, wobei die Phenoxy-Substituenten des PDI-Chromophors durch die NMI-Bausteine ersetzt wurden. Diese NMI-PDI-Diade wurde bis zu einem globalen Minimum optimiert und mit dem schon für **200** optimierten TDI-Kernbaustein mit vier unsubstituierten Phenoxy-Substituenten verbunden. Abschließend wurde dieser Multichromophor in seiner Gesamtheit erneut unter den oben genannten Bedingungen optimiert. Die in Abbildung 195 dargestellte dreidimensionale Struktur stellt eines von vielen möglichen lokalen Minima dar. Wie schon für die PDI-TDI-Diade **200** beschrieben, ordnen sich die PDI-Chromophore mit etwa dem gleichen Abstand zueinander als Ring um den zentralen TDI-Chromophor an. Der Abstand zwischen diesen PDI-Chromophoren beträgt etwa 2.9 nm. Die Distanz der PDI-Chromophore zum TDI-Chromophor ist etwas kleiner und beträgt ca. 2.1 nm. Innerhalb einer PDI-NMI-Einheit liegt der Abstand der NMI-Chromophore zum PDI-

Chromophor bei etwa 1.5 nm. Die Distanz zwischen den NMI-Chromophoren einer *bay*-Region liegt bei ca. 1.1 nm. Zwischen NMI-Chromophoren zweier PDI-Einheiten kann es aber zu wesentlich geringeren Abständen kommen. Die NMI-Chromophore ordnen sich in zwei „Ringen“ um den zentralen TDI-Chromophor an. Die NMI-Chromophore der *bay*-Substituenten, die näher zum TDI-Chromophor liegen, haben einen mittleren Abstand von ca. 2.2 nm zum TDI. Die NMI-Chromophore der *bay*-Substituenten, die dem TDI entfernt sind, besitzen einen Abstand zum TDI-Chromophor von etwa 2.9 nm. Der Abstand zwischen dem TDI-Chromophor und den „äußeren“ NMI-Chromophore ist damit etwa genauso groß, wie der Abstand der NMI-Chromophore und dem TDI in **197**.²⁶⁰ Für die „inneren“ NMI-Chromophore ist der Abstand sogar geringer. Daher ist anzunehmen, dass der in **197** beobachtete direkte Energietransfer zwischen den NMI-Chromophoren und dem TDI-Chromophor auch in dieser Molekülarchitektur in Konkurrenz zu dem kaskadenförmigen Energietransfer stehen wird.

Der Durchmesser des Multichromophors beträgt ungefähr 7.2 nm. Wie schon für die beiden Diaden **139** und **200** besprochen, handelt es sich auch bei **215** um kein formstabiles Nanoteilchen. Die geometrieoptimierte Struktur, wie sie in Abbildung 195 dargestellt ist, lässt aber die Vermutung zu, dass es zumindest für die PDI-Chromophore innerhalb von **215** zu keiner intramolekularer Aggregation kommt und somit die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften nicht beeinträchtigt werden. Inwieweit sich die NMI-Chromophore unterschiedlicher PDI-NMI-Untereinheiten annähern (bzw. aggregieren) und es somit zu Beeinträchtigungen der Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften kommt, kann allerdings nicht vorhergesagt werden. Einen Überblick über die geometrischen Daten von **215** liefert Tabelle 9.

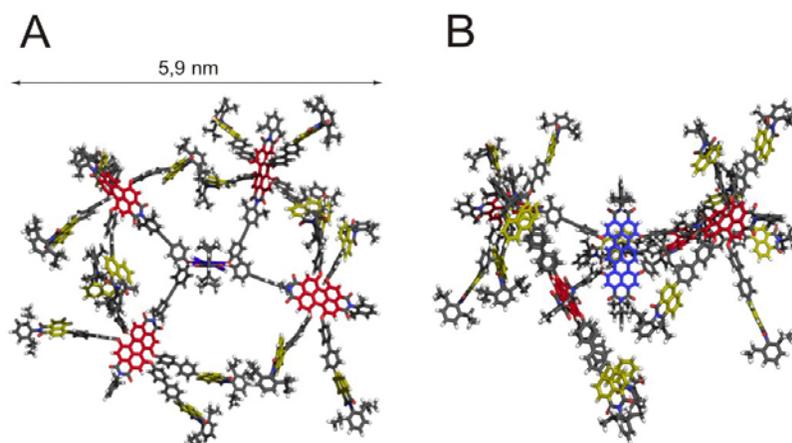


Abbildung 195: Molekularmechanisch optimierte 3D-Struktur von **215**

Tabelle 9: Zusammenfassung der geometrischen Daten des Multichromophors 215

	Höhe [nm]	Breite [nm]	Durch- messer [nm]	d (NMI-NMI) [nm]	d (NMI-PDI) [nm]	d (PDI-PDI) [nm]	d (PDI-TDI) [nm]	d (NMI-TDI) [nm]
215	4.4	5.9	7.2	1.1 ¹ 2.8 ²	1.5	2.9	2.1	2.2 ³ 2.9 ⁴

¹ Abstand zweier NMI-Chromophore der gleichen *bay*-Region

² Abstand zweier NMI-Chromophore der gegenüberliegenden *bay*-Regionen

³ Abstand der näher liegenden NMI-Chromophore

⁴ Abstand der entfernteren NMI-Chromophore

Optische Charakterisierung

Die Triade **215** stellt einen violetten Feststoff dar, der eine gute Löslichkeit in den gängigen organischen Lösemitteln wie Toluol, THF, Chloroform und CH₂Cl₂ aufweist. Die Farbe entspricht erwartungsgemäß der spektralen Summe der einzelnen Farbstoffe. Ein Blick auf das Absorptionsspektrum (Abbildung 196) zeigt den Reiz eines solchen Multichromophors. Durch den Einsatz der drei unterschiedlichen Farbstoffe konnte der gesamte Bereich des sichtbaren Lichtes abgedeckt werden. Durch die Verwendung des phenoxylierten PDI-Chromophors mit seinem breiten Absorptionsspektrum wurden spektrale Lücken, wie sie in der Triade **197** zwischen 400-450 nm und 550-600 nm zu erkennen sind (vergleiche Abbildung 167), vermieden. Das Absorptionsmaximum bei 362 nm entspricht der Absorption der 16 NMI-Chromophore, die drei Absorptionsmaxima bei 454, 544 und 584 nm korrespondieren mit der Absorption der vier PDI-Chromophoren. Das am weitesten bathochrom auftretende Absorptionsmaximum bei 670 nm rührt von dem zentralen TDI-Chromophor her. Alle Absorptionskoeffizienten ergeben sich in guter Näherung aus der Summe der Absorptionskoeffizienten der einzelnen Modellfarbstoffe. Dies deutet darauf hin, dass die Chromophore in der dendritischen Struktur keine Wechselwirkungen im Grundzustand aufweisen.

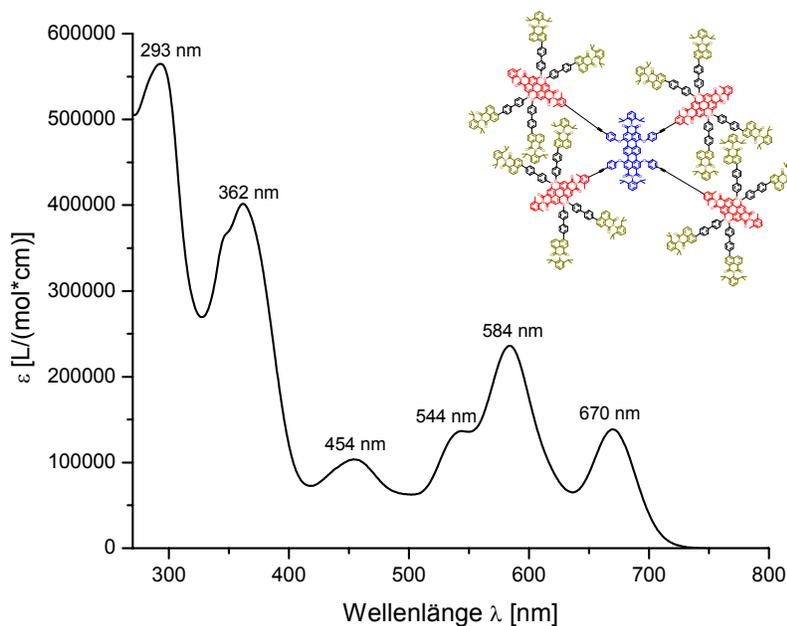


Abbildung 196: Absorptionsspektrum von **215** in CHCl₃

In Abbildung 197 sind die normierten Absorptions- und Emissionsspektren der drei Modellverbindungen **209**, **145** und **213** aufgezeigt. Die Schnittflächen der Donor-Fluoreszenz und der Akzeptor-Absorption sind dabei farblich hervorgehoben. Der PDI-Chromophor kann in diesem Fall sowohl als Akzeptor (mit dem NMI) als auch als Donor (mit dem TDI) wirken. In beiden Fällen ergibt sich eine gute spektrale Überlappung, was auf eine hohe Wahrscheinlichkeit für einen Energietransfer zwischen den jeweiligen Donor-Akzeptor Paaren hindeutet. Die Fluoreszenz der NMI-Chromophore überlappt nicht nur mit der Absorption der PDI-Einheiten, sondern auch mit der Absorption des TDI-Chromophors. Aufgrund der relativ geringen NMI-TDI-Abstände, gerade dem der NMI-Chromophore auf dem inneren „Ring“, ist ein direkter Energietransfer vom NMI aufs TDI nicht auszuschließen. Die selektive Anregung der NMI-Chromophore ist auch bei einer Kombination dieser drei Farbstoffe möglich, da der TDI-Chromophor im Bereich der NMI-Absorption selbst nur eine geringe Absorption zeigt.

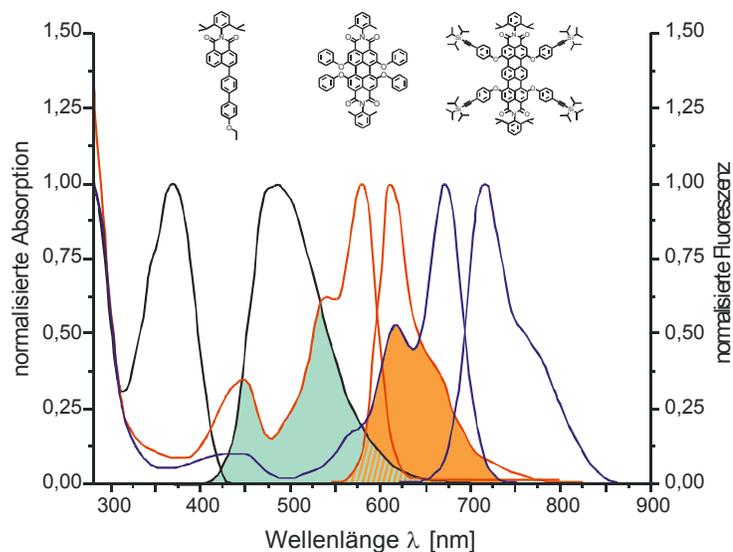


Abbildung 197: Absorptions- und Emissionsspektren des NMI-Chromophors **209** (schwarz), des PDI-Chromophors **145** (rot), sowie des TDI-Chromophors **213** (blau). Die spektrale Überlappung zwischen der Fluoreszenz des NMI-Donors und der Absorption des PDI-Akzeptors, sowie der Fluoreszenz des PDIs und der Absorption des TDI-Akzeptors ist grün bzw. orangefarben hervorgehoben.

Die Anregung der Triade **215** im Bereich der NMI-Absorption (bei 360 nm) führt zu einer starken Emission bei 700 nm (Abbildung 198). Die Emissionsbande der PDI-Chromophore ist drastisch reduziert, wogegen die der NMI-Chromophore gar nicht mehr zu erkennen ist. Dies deutet auf einen effizienten Energietransfer von der Peripherie zum Zentrum des Multichromophors hin, wobei auch der direkte Energietransfer zwischen den NMI-Chromophoren und dem TDI-Chromophor ohne „Umweg“ über die PDI-Chromophore möglich ist. Das Ausbleiben der NMI-Emission deckt sich mit den bereits gemachten Beobachtungen der Diade **211**. Die Energie wird dabei zu 100% entweder an einen der PDI-Chromophore oder direkt an das zentrale TDI übertragen. Das relativ intensitätsschwache Maximum bei 610 nm resultiert von der Emission der PDI-Einheiten. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt dabei ca. 4%, d.h. ca. 96% der Energie wird von den PDI-Chromophoren an das zentrale TDI transferiert. Erwartungsgemäß führt auch eine Anregung bei 540 nm und damit im Bereich der PDI-Absorption zu einem dem in Abbildung 198 dargestellten Spektrum ähnlichen Fluoreszenzbild. Auch hierbei ist noch ein Rest der PDI-Fluoreszenz zu beobachten. Die Anregung des TDI-Chromophors bei 670 nm und die daraus resultierende Fluoreszenz bei 700 nm vervollständigen das Bild eines über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes anregbaren Lichtsammelsystems.

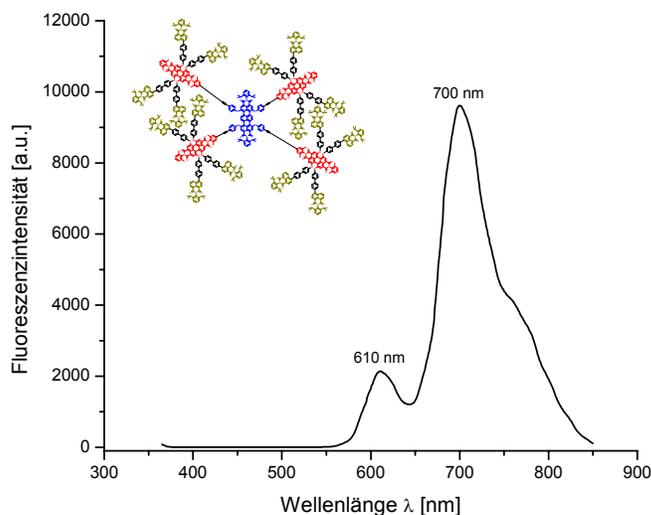


Abbildung 198: Emissionsspektrum der NMI-PDI-TDI-Triade **215** in CHCl_3 bei einer Anregung von 360 nm

Die einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen der Triade **215** sind Gegenstand weiterführender Studien. Von Interesse ist hierbei, in wieweit sich die zu **197** veränderte Molekülstruktur auf das einzelmolekülspektroskopische Verhalten auswirkt. Ein Augenmerk soll dabei auf den direkten Energietransfer zwischen NMI und TDI sowie auf den in Kapitel 4.3 für **139** beschriebenen Elektronentransfer zum zentralen Chromophor gerichtet werden.

7.1.5 Synthese und Charakterisierung eines Terrylendiimid-Kernbausteins mit einer Ankerfunktion

Anhand der Triade **215** zeigt sich, dass die gewählte Molekülarchitektur für einen effizienten Energietransfer von der Peripherie hin zum zentralen TDI-Baustein geeignet ist. Für einen Einsatz in einer organischen Solarzelle fehlt der Triade **215** aber immer noch eine Ankerfunktion, mit der sich der Lichtsammler auf einem Halbleitermaterial fixieren lässt.

F. Nolde gelang im Rahmen seiner Dissertation die Darstellung des TDI-Bausteins **216**, der über eine Methyl-geschützte Carbonsäurefunktion verfügt und zur Löslichkeitssteigerung vier Phenoxygruppen trägt (Abbildung 199).²⁶⁶ In Zusammenarbeit mit *M. Lion* aus dem Arbeitskreis von *H. Paulsen* an der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz konnte gezeigt werden, dass sich **216** nach Entschützen des Methylesters auf SnO_2 fixieren lässt. Innerhalb einer „Grätzel-Zelle“ war **216** nun in der Lage, nach Anregung ein Elektron in das Leiterband zu injizieren.²⁶⁷

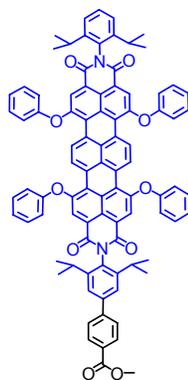
**216**

Abbildung 199: TDI-Chromophor **216**, der sich zur Fixierung auf einem Halbleitermaterial eignet

Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll der zentrale TDI-Farbstoff der Lichtsammeltriade über eine solche Carbonsäurefunktion verfügen. Die Synthese des TDI-Chromophors **223** mit einer Carbonsäureester- und vier Brom-Funktionen wurde von *F. Nolde* im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Die Bedingungen und die Charakterisierung der einzelnen Syntheseschritte, die in Abbildung 200 gezeigt sind, können der Literatur entnommen werden.²⁶⁶

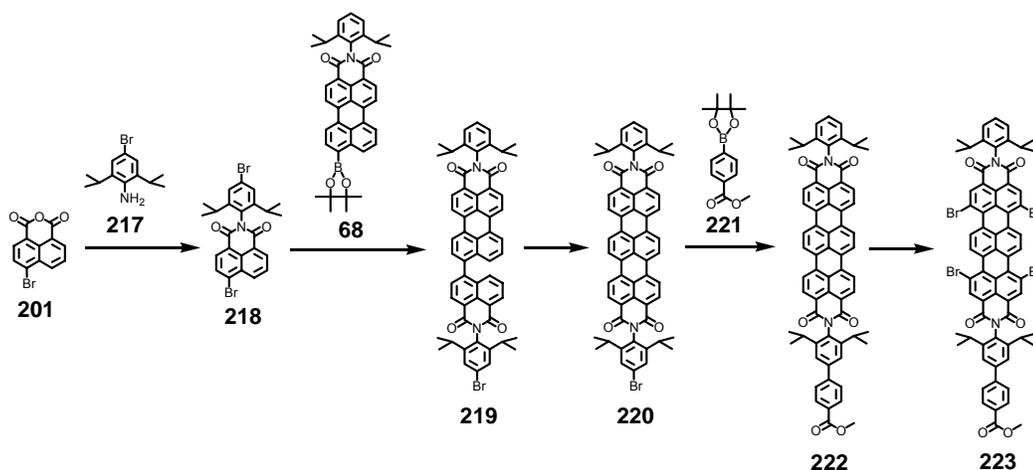


Abbildung 200: Syntheseweg zum Brom-funktionalisierten TDI-Chromophor **223**, der über die Carbonsäure die Anbindung an ein Halbleitermaterial ermöglicht

Die Einführung der für die Hagihara-Reaktion mit **212** benötigten Ethin-Funktionen gelingt durch eine Phenoxylierung mit dem Phenol-Derivat **135** in NMP bei 90°C (Abbildung 201). Wie sich schon bei der Darstellung von **128** gezeigt hat, eignet sich die Verwendung von **135**, um bei wenig zugänglichen Substanzen die Syntheseschritte zu reduzieren und somit die Ausbeuten zu steigern. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch, wonach man **224** als grün-blauen Feststoff in 44%iger Ausbeute erhält. Die Entschützung gelingt nach der schon mehrfach beschriebenen Weise mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF. Das Produkt **225** fällt nach säulenchromatographischer Reinigung mit 52% Ausbeute als blauer Feststoff an.

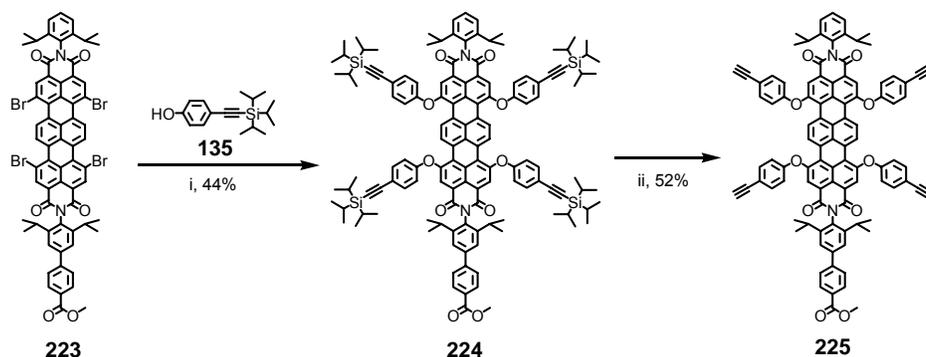


Abbildung 201: Darstellung des Ethin-funktionalisierten TDI-Chromophors **223** i) **135**, K₂CO₃, NMP, 90 °C, 20 h, 44%; ii) TBAF, THF, RT, 1 h, 52%

Charakterisierung

Neben dem korrekten Molekülionenpeak der FD-Massenspektroskopie bei 1433.0 (berechnet: 1433.60 g/mol) stützt sich die Strukturverifizierung vor allem auf die NMR-Spektroskopie. Das ¹H-NMR Spektrum von **225** (Abbildung 202) zeigt fast für alle Protonengruppen gut aufgelöste Signale. Die jeweilige Zuordnung ist der Abbildung zu entnehmen. Der desymmetrisierte Charakter des Chromophors lässt sich an vielen Stellen erkennen. So treten die Imid-nahen Perimeterprotonen (H_c und H_d) als zwei sich überlappende Singulets bei 8.33 und 8.31 ppm in Erscheinung. Auch die Sauerstoff-nahen aromatischen Protonen der Phenoxy substituenten (H_m und H_n) sowie die Methyl-Protonen der Imidstruktur (H_t und H_u) treten als zwei sich überlagernde Dupletts in Resonanz. Die Abspaltung der TiPS-Schutzgruppe lässt sich anhand des Signals bei 3.12 ppm mit der relativen Intensität von vier Protonen belegen, das den Protonen der terminalen Ethin-Funktion zuzuordnen ist.

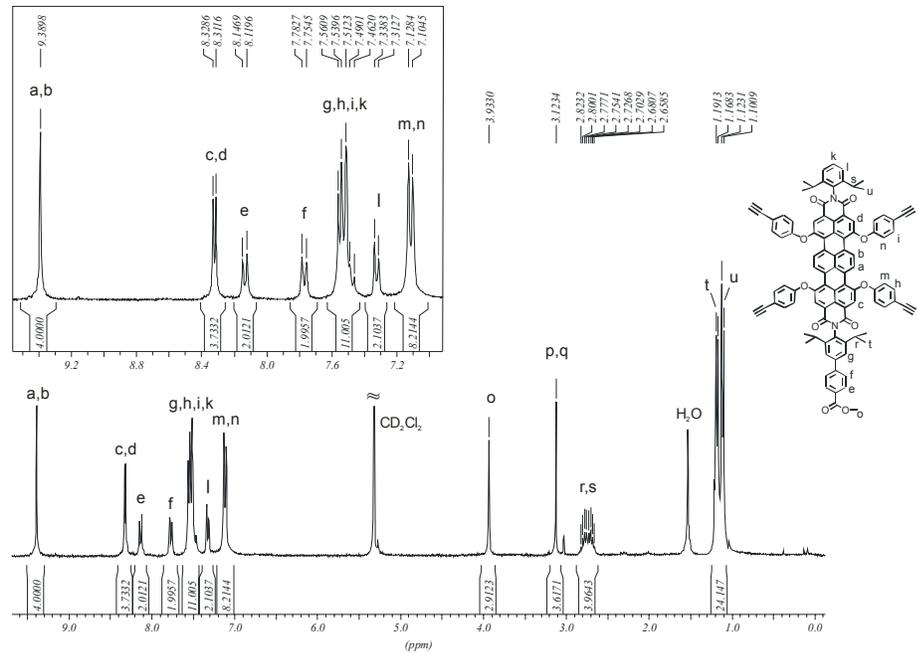


Abbildung 202: 300 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **225** (CD_2Cl_2 , 298 K)

Optische Charakterisierung

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **225** in Chloroform (Abbildung 203) weicht in Form und Lage der Maxima nicht von denen des als Modell-TDI verwendeten symmetrischen TDI-Chromophors **213** ab. Auch der Extinktionskoeffizient von $80900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ entspricht dem für phenoxylierte TDI-Chromophore erwarteten Wert.

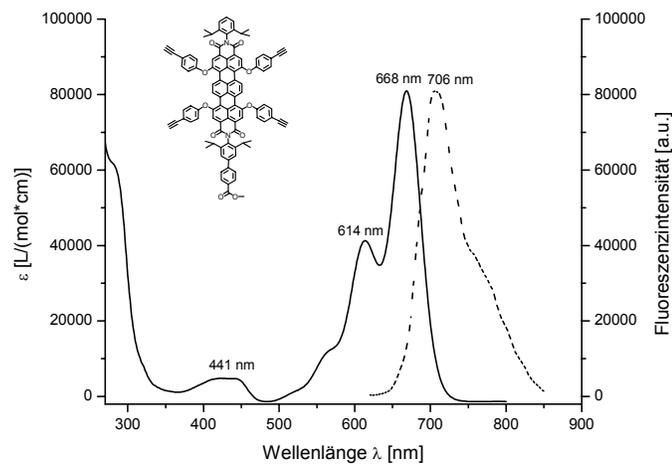


Abbildung 203: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektrum (gestrichelt, Anregung: 615 nm) von **225** in CHCl_3

Mit dem TDI-Chromophor **225** steht nun ein Akzeptor-Chromophor bereit, der als Kernbaustein für die Lichtsammeltriade eingesetzt werden kann. Die dafür notwendige Umsetzung mit der funktionellen Diade **212** ist Gegenstand weiterführender Arbeiten.

7.1.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Molekülarchitektur der Triade **215** bietet die Möglichkeit, eine sehr hohe Anzahl an Farbstoffen in einem begrenzten Volumenelement zu konzentrieren. Dabei wird durch die Wahl der drei Farbstoff-Einheiten das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes absorbiert und die Absorptionsenergie effizient zu einem zentralen Akzeptor geleitet. Somit führt ein breites Spektrum elektromagnetischer Strahlung zu einer Anregung des zentralen TDI-Chromophors. Der Synthesaufwand ist im Gegensatz zur ursprünglichen Triade **197** wie gewünscht deutlich reduziert. Diese Tatsache ermöglicht einen besseren Zugang zu einem solchen Lichtsammler, was die erforderlichen Untersuchungen vereinfacht. Darüber hinaus steht mit der funktionellen NMI-PDI-Diade **212** ein Baustein bereit, der aufgrund seiner Iod-Funktion universell zur Anknüpfung an einen Akzeptorbaustein eingesetzt werden kann. Eine einfache Syntheseführung mit nur sechs Syntheseschritten sowie ein 100%iger Energietransfer vom NMI auf das PDI machen diesen Baustein zu einem idealen Kandidaten, um als Lichtsammler für einen Akzeptor zu dienen.

Mit dem TDI **225** wurde ein Chromophor dargestellt, der sich ebenso als Energieakzeptor wie auch zur Fixierung auf einem Halbleitermaterial eignet. Ein ähnlicher Farbstoff wurde bereits erfolgreich zur Ladungstrennung auf einem SnO₂-Halbleitermaterial eingesetzt. Ein möglicher Lichtsammler, der durch seine Carbonsäure-Funktion auf einem Halbleitermaterial wie SnO₂ immobilisiert werden kann, ist in Abbildung 204 dargestellt.

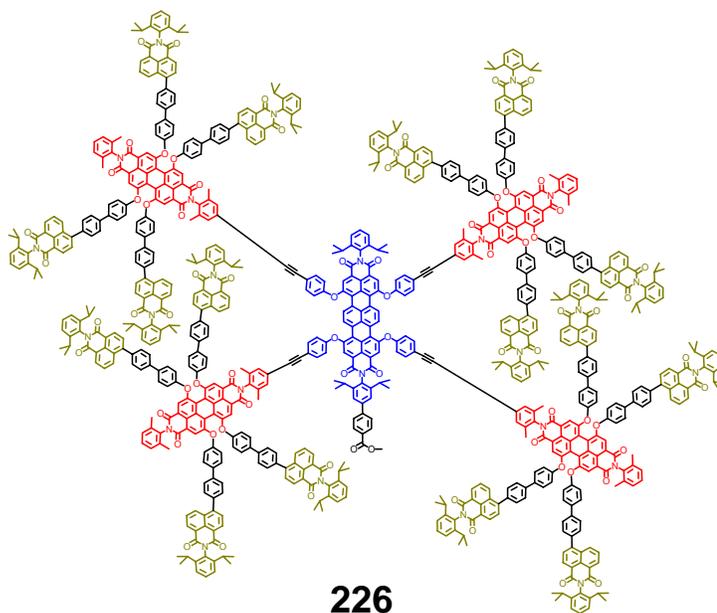


Abbildung 204: Struktur eines möglichen multichromophoren Lichtsammlers zur Ladungstrennung

Die einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen der PDI-TDI-Diade **200** zeigen eine hohe Stabilität der beteiligten Chromophore, woraus sich die Möglichkeit einer langen Beobachtungszeit ergibt. Die geometrieoptimierten dreidimensionalen Strukturen belegen, dass sich die Chromophore innerhalb des jeweiligen Förster-Radius befinden. Wie schon für die Triade **197** beobachtet, kann daher auch in **215** nicht ausgeschlossen werden, dass die Energie der NMI-Chromophore direkt auf den zentralen TDI-Chromophor übertragen wird. Dieser Umstand beeinflusst jedoch nicht das Ziel, die Triade als Lichtsammler zur Ladungstrennung in einer photovoltaischen Zelle einzusetzen. Auf welchem Weg der zentrale TDI-Chromophor angeregt wird, ist in diesem Fall nicht von Bedeutung.

In ähnlichen multichromophoren Systemen mit Ethin-Funktionen in der bay-Region eines Rylen-Chromophors konnte in Kapitel 4.3 ein Elektronentransfer beschrieben werden. Im Falle des Lichtsammlers wird interessant zu beobachten sein, ob und in wie weit sich der zum Energietransfer in Konkurrenz stehende Elektronentransfer auf die Injektion eines Elektrons in ein Halbleitermaterial auswirkt.

7.2 Multichromophore Systeme zum vektoriellen Energietransfer in molekularen Drähten

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurde der gerichtete Energietransfer von einer dendritischen Peripherie über die Gerüststruktur hin zu einem im Kern lokalisierten Akzeptor beschrieben. Durch die Wahl der unterschiedlichen Farbstoffe können die Chromophore der Peripherie gezielt angeregt werden. Der Energietransfer erfolgt kaskadenförmig oder auf direktem Weg von der Peripherie zum Zentrum des Moleküls. Eine genaue Lokalisierung, welcher Donor angeregt wurde und von wo aus der Energietransfer ausgeht, ist aufgrund der großen Anzahl an Donor-Farbstoffen nicht möglich. Für die Eigenschaft als Lichtsammler ist diese Erkenntnis auch nicht entscheidend, vielmehr sind eine hohe Anregungswahrscheinlichkeit sowie eine hohe Energietransfereffizienz von Interesse. Dennoch gibt es Beispiele, bei denen eine Anregung an einer bestimmten Stelle im Molekül und ein Transport der Energie in eine bestimmte Richtung gewünscht sind. Solche Molekülarchitekturen werden unter dem Überbegriff der molekularen Elektronik „molekulare Drähte“ genannt.²⁶⁸ Im folgenden Abschnitt soll zunächst das Prinzip eines molekularen Drahtes vorgestellt werden. Anschließend wird ein Konzept zur Darstellung eines molekularen Drahtes auf Basis der Rylensfarbstoffe erarbeitet sowie die Synthese und Charakterisierung eines ersten einfachen Kandidaten beschrieben. Am Ende werden Ergebnisse der optischen Eigenschaften diskutiert.

7.2.1 Molekulare Drähte

Hinter dem Begriff der molekularen Elektronik steckt die Idee, einzelne Moleküle als Bauteile für eine Elektronik zu verwenden. Durch die Dimension im Nanometer- bzw. Subnanometerbereich könnte man die Miniaturisierung elektronischer Bauteile um mehrere Größenordnungen vorantreiben und damit in einen Bereich verschieben, der durch anorganische Halbleiterkristalle bei weitem nicht realisierbar ist.^{269,270} Immens hohe Speicherdaten sowie phänomenal kurze Rechenzeiten könnten so erreicht werden. Der Einsatz von molekularen Drähten bildet dabei den Grundstein einer solchen molekularen Elektronik. Sie sollen wie in einem makroskopischen Draht den Transport von Elektronen oder Lichtenergie von einem Ort zum anderen ermöglichen. Im Folgenden soll nur auf die

Möglichkeit eingegangen werden, einen Energietransport durch den Draht mittels eines Lichtimpulses auszulösen. Solche Systeme sind unter dem Begriff „photoaktive molekulare Drähte“ bekannt.²⁷¹

7.2.1.1 Photoaktive molekulare Drähte

Bei photoaktiven molekularen Drähten wird ein Donor durch Lichteinstrahlung angeregt. Die durch Absorption aufgenommene Energie des Donors (D) wird über eine Brücke (B) an einen Akzeptor (A) weitergeleitet. Es handelt sich hierbei um ein sogenanntes DBA-System.



Abbildung 205: Schema der Weiterleitung der Energie in photoaktiven molekularen Drähten

Während des Energietransportes kommt es also zu Energietransferprozessen zwischen einzelnen Einheiten des molekularen Drahtes. Wie in Kapitel 9.4 genauer geschildert, verläuft ein solcher Energietransfer nach dem Förster- oder dem Dexter-Mechanismus. Dabei ist auch ein gleichzeitiges Weiterleiten sowohl über den Förster- als auch über den Dexter-Mechanismus möglich. Entscheidende Kriterien für die Art des Energietransfers sind, neben dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor, vor allem der Aufbau der Brücke. So verläuft der Transport der Energie zwischen zwei Bipyridin-Komplexen des Rutheniums und des Osmiums nach dem Dexter-Mechanismus, wenn die Brücke fähig ist, ein delokalisierbares π -System mit den beiden Komplexen auszubilden (Abbildung 206).²⁷² Dies gilt für **227** – **230** und ist in **230** sogar über die Distanz von über 4 nm zwischen dem Ruthenium und dem Osmium möglich.²⁷³ Ähnliche Beobachtungen konnte *M. R. Wasielewski* bei DBA-Systemen machen, bei denen Tetracen als Donor, *p*-Phenylvinyl-Oligomere als Brücke und ein Pyromellitdiimid als Akzeptor fungiert.²⁷¹ Bei Brückenarchitekturen, die kein delokalisierbares π -System ausbilden können, verläuft der Energietransport vom Donor zum Akzeptor nach dem Förster-Mechanismus. Beispiele hierfür sind **231**²⁷⁴ und **232**.²⁷⁵ Einen interessanten Fall bildet das System **233**. Hierbei handelt es sich bei der Brücke um einen weiteren Chromophor, wodurch sich das DBA-System wie eine Triade verhält. In diesem DAA'-System erfolgt ein zweistufiger

Energietransfer vom Ruthenium-Komplex auf das Naphthalindiimid und von diesem auf den Osmium-Komplex.²⁷⁶ Solche multichromophoren Systeme, in denen die Energie von Chromophor zu Chromophor weitergeleitet wird, wurden auch mittels Seitenkettenfunktionalisierten DNA-²⁷⁷ oder Polymersträngen²⁷⁸ realisiert.

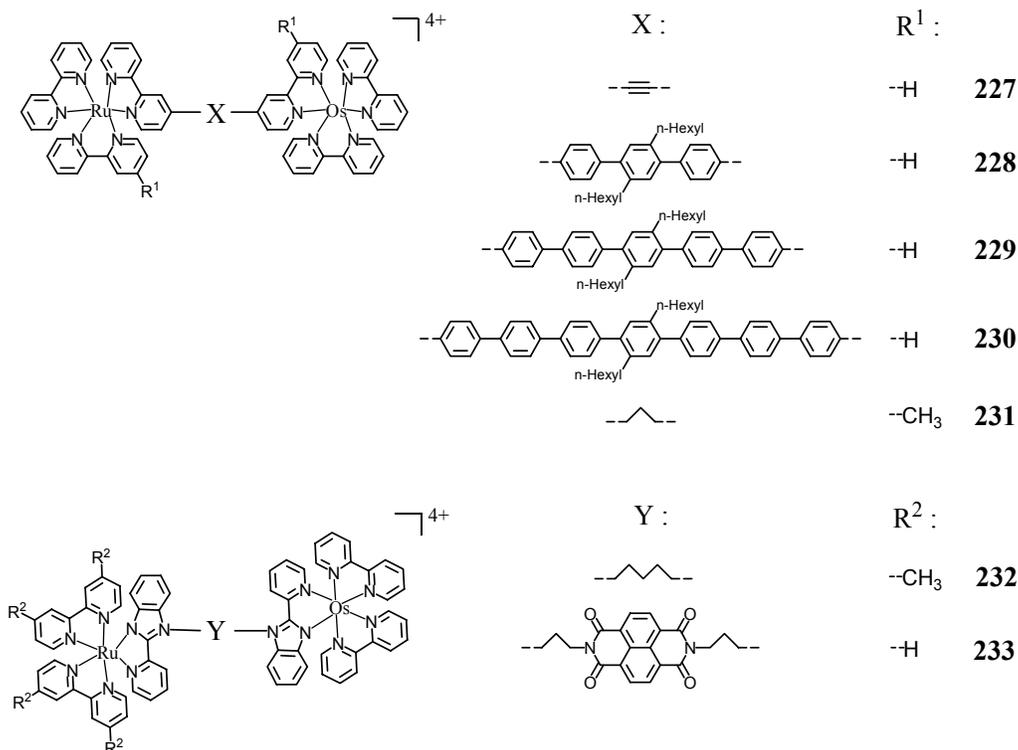


Abbildung 206: Literaturbekannte DBA-Systeme auf Basis von Bipyridin-Komplexen²⁷²

7.2.2 Motivation und Zielsetzung

Der Transport der Energie in molekularen Drähten verläuft innerhalb eines einzelnen Moleküls. Spektroskopische Untersuchungen, die Rückschlüsse auf das Verhalten der molekularen Drähte bieten sollen, müssen daher auch auf Einzelmolekül-Niveau erfolgen. Nur so kann gewährleistet werden, dass Phänomene erkannt werden können, die in Ensemble-Messungen aufgrund der Mittlung der Ergebnisse verborgen bleiben.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, eignet sich die Farbstoffklasse der Rylen-Chromophore durch ihre hohe thermische und photochemische Stabilität sowie durch die hohe Absorptionsneigung und Fluoreszenzquantenausbeuten der Farbstoffe in

idealer Weise für einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen. Zudem sind hohe Anregungswahrscheinlichkeiten sowie hohe Fluoreszenzquantenausbeuten, wie sie die Rylen-Chromophore bieten, entscheidende Kriterien für die Effizienz des Energietransfers innerhalb eines molekularen Drahtes. Der hohe Grad an Energietransfer konnte bereits in der Triade **215** gezeigt werden.

In diesem Kapitel soll daher ein Konzept zur Darstellung eines molekularen Drahtes auf Basis der Rylenfarbstoffe erfolgen. Ähnlich wie in der Triade **215** soll die Anregung des Donors selektiv erfolgen können und der Transport der Energie gerichtet über eine Brücke zu einem Akzeptor stattfinden. Die Länge der Brücke soll durch eine geeignete Syntheseführung auf einfache Weise variierbar sein. So kann die Effizienz des Energietransportes in Abhängigkeit der Brückenlänge untersucht werden. Zum Beweis der Durchführbarkeit soll eine erste Triade, bestehend aus einem Donor, einem Brückenelement und einem Akzeptor, dargestellt und auf deren optische Eigenschaften untersucht werden.

7.2.3 Synthesestrategie

In der Triade **215** hat sich das System aus NMI-, PDI- und TDI-Chromophoren als geeignet für einen effizienten Energietransfer gezeigt. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen soll der molekulare Draht aus den gleichen Chromophor-Typen zusammengesetzt werden.

In Energietransferprozessen nach dem Förster-Mechanismus werden die besten Transfereffizienzen mit Chromophoren erzielt, deren Übergangsdipolmomente parallel zueinander ausgerichtet sind (vergleiche Kapitel 9.4.1, Abbildung 245). In Rylenimiden verlaufen diese Übergangsdipolmomente entlang des Chromophorgrundgerüsts in Richtung der Imidstrukturen.²⁷⁹⁻²⁸¹ Aus diesem Grund sollen die Farbstoffe hintereinander gereiht miteinander verknüpft werden, so dass die Übergangsdipolmomente parallel zueinander stehen. Zudem soll das Molekül eine steife Struktur erhalten, um eine genaue Aussage über die Abhängigkeit der Transfereffizienz zum Abstand zwischen Donor und Akzeptor treffen zu können. Abbildung 207 verdeutlicht schematisch den geplanten Aufbau des molekularen Drahtes.

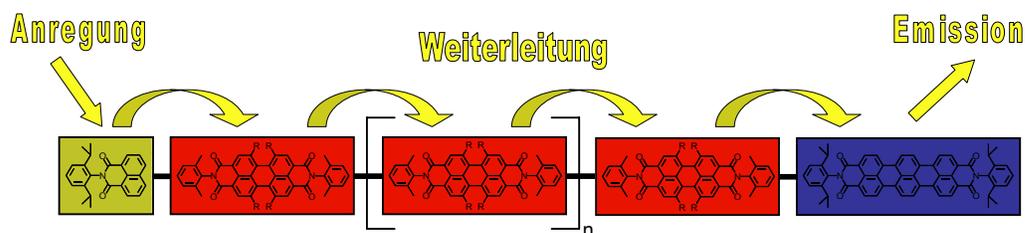


Abbildung 207: Schematische Darstellung des angestrebten molekularen Drahtes

Die Verknüpfung des NMI-Donorchromophors mit dem PDI-Brückenelement soll mittels der Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung erfolgen. Der PDI-Chromophor muss dabei über zwei Funktionen verfügen: Zum einen über eine für die Suzuki-Kupplung aktive Halogenfunktion, zum anderen über eine Funktion, mit der sich die erfolgreich verknüpfte NMI-PDI-Diade entweder mit weiteren PDI-Chromophoren oder abschließend mit dem TDI-Akzeptorchromophor umsetzen lässt. Durch die Verwendung von terminalen Ethin-Funktionen kann diese Verknüpfung mittels der in dieser Arbeit schon mehrfach erfolgreich angewendeten Palladium-katalysierten Hagihara-Reaktion erfolgen. Der zum Abschluss eingesetzte TDI-Chromophor muss daher wiederum über eine Halogenfunktion in der Imidstruktur verfügen. Abbildung 208 veranschaulicht den Synthesepfad zur Darstellung des molekularen Drahtes.

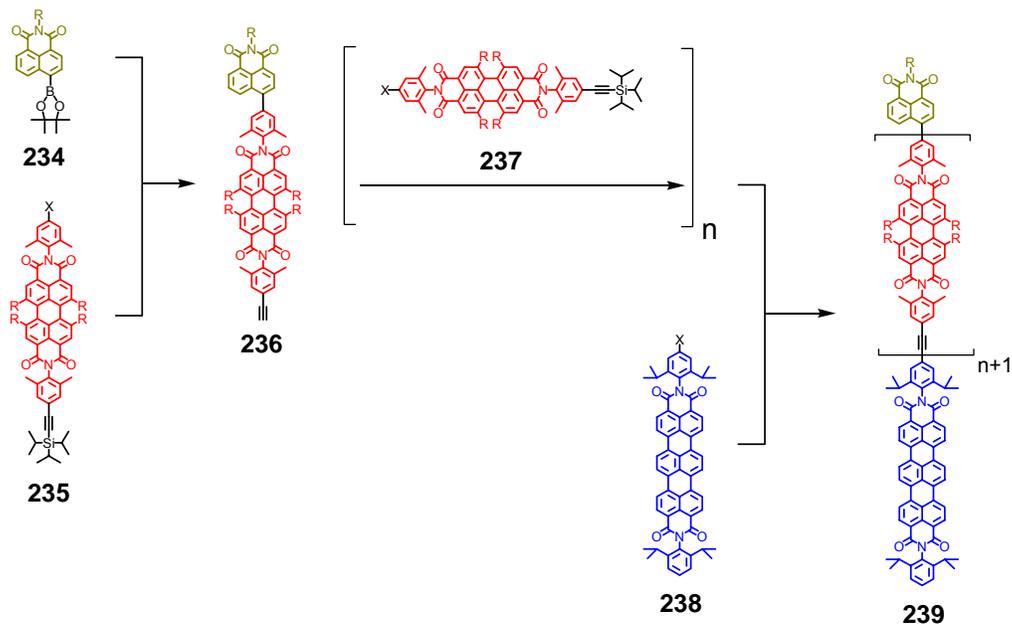


Abbildung 208: Geplanter Synthesepfad zur Darstellung eines molekularen Drahtes

Die Brücke eines solchen molekularen Drahtes besteht also aus hintereinander gereihten PDI-Chromophoren. Innerhalb der Brücke sind diese PDI-Chromophore, was ihre energetischen Zustände betrifft, nahezu identisch. Es besteht also kein Energiegefälle, in dessen Richtung die Energie transferiert werden kann. Von Interesse in einem solchen System ist daher, ob sich der Energietransfer innerhalb der Brücke durch die Anwesenheit eines Energiedonors (NMI-Chromophor) und einer Energiefalle (TDI-Chromophor) vektoriell, also vom Donor zum Akzeptor, verhält oder ob sich die Energie, einmal auf eines der Brücken-Chromophore übertragen, ungerichtet in beide Richtungen ausbreitet oder sogar zum Stillstand kommt.

7.2.4 Optische Eigenschaften hintereinander gereihten Perylendiimide

Um Antworten auf diese Fragestellung zu erhalten, soll im Folgenden zuerst einmal die PDI-Brücke alleine, ohne Anwesenheit eines Energiedonors und/oder -akzeptors untersucht werden. Dazu dienen die bereits in Kapitel 6.3.2 eingeführten multichromophoren „Stäbchenmoleküle“ **187** (Dimer) und **190** (Trimer). Diese Systeme bestehen aus zwei bzw. drei hintereinander gereihten phenoxylierten PDI-Chromophoren und erfüllen damit die Anforderungen, die an die PDI-Brücke gestellt wurden. Die optischen Eigenschaften dieser Moleküle sollen Aufschluss darüber geben, ob sich solch eine Molekülarchitektur zur Verwendung als Brückenelement eignet. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen gerichtet, die in Zusammenarbeit mit *G. S. Mosteiro* aus der Arbeitsgruppe von *N. F. van Hulst* an der Universität Twente in Enschede (Niederlande) durchgeführt wurden.

Abbildung 209 zeigt die normalisierten Absorptions- und Emissionsspektren des einfachen PDI-Chromophors **145**, des Dimers **187** und des Trimers **190** in Toluol. Die Form der Spektren sowie die Lage der entsprechenden Maxima sind für alle drei Substanzen nahezu identisch. Aufgrund der starren Molekülstrukturen sind intramolekulare Aggregationen der Farbstoffe nicht möglich. Intramolekulare Excimer-Formationen, die zu Verbreiterungen und Verschiebungen der Spektren führen würden, sind somit unterdrückt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **187** und **190** in Toluol liegen mit 97% bzw. 89% ähnlich hoch, wie die des einzelnen Farbstoffes **145** (99%). Auch dies spricht für eine schwache Wechselwirkung der Chromophore untereinander.

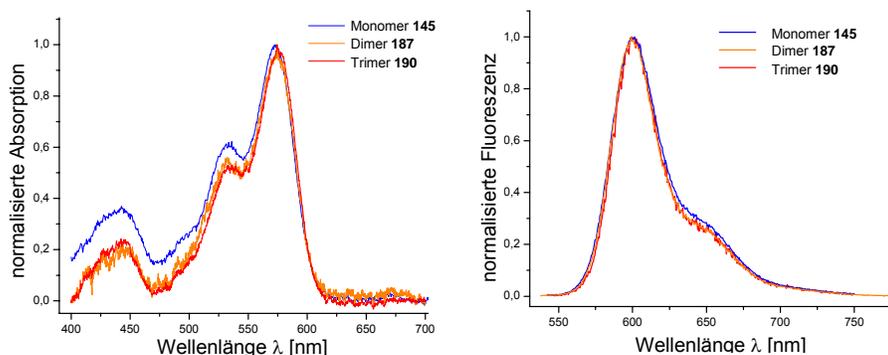


Abbildung 209: Absorptionsspektren (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von 145 (blau), 187 (orange) und 190 (rot) in Toluol

Ein weiteres Indiz dafür, dass die Chromophore in **187** und **190**, wenn überhaupt, nur einer schwachen Wechselwirkung unterliegen, bietet die Messung der Fluoreszenzlebensdauer der Substanzen im Ensemble. Dabei werden in Toluol für das Dimer **187** (6.44 ± 0.01 ns) und das Trimer **190** (6.38 ± 0.01 ns) ähnliche Werte wie für das Monomer (6.38 ± 0.01 ns) beobachtet. Tabelle 10 fasst die Ergebnisse der Ensemble-Messungen zusammen.

Tabelle 10: Übersicht über die optischen Eigenschaften von 145, 187 und 190 im Ensemble

	Extinktionskoeffizient in CHCl ₃ ϵ [L/(mol*cm)]	Fluoreszenzquantenausbeute (in Toluol) Φ_F	Fluoreszenzlebensdauer (in Toluol) τ_F [ns]
Monomer 145	59000	99%	$6.38 \pm 0.01^*$
Dimer 187	90000	97%	6.44 ± 0.01
Trimer 190	114000	89%	6.38 ± 0.01

* Dieser Wert bezieht sich nicht auf **145** sondern auf das vergleichbare vierfach phenoxylierte PDI **17**

7.2.4.1 Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen des Dimers 187 und des Trimers 190

Die einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen erfolgten mittels eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops²⁸² Dazu wurde jeweils eine 10^{-10} molare Lösung des Dimers **187** bzw. des Trimers **190** in PMMA durch „spin-coating“ auf ein Glasplättchen aufgebracht.

Die Anregung der jeweiligen Probe erfolgte mit zirkular polarisiertem Licht bei 530 nm (durchschnittliche Leistung = 3 kW/cm²). Das Fluoreszenzlicht wurde mittels eines halbdurchlässigen Spiegels (50:50-Strahlteiler) zur Detektion zu einer Avalanche-Photodiode sowie zu einer CCD-Kamera geleitet. Vor die Avalanche-Photodiode wurde ein Polarisationsfilter platziert, der das Fluoreszenzlicht in die beiden orthogonalen Polarisationsrichtungen zerlegt.

Abbildung 210 zeigt konfokale Fluoreszenzbilder (15x15 µm) des Dimers **187** (A) und des Trimers **190** (B). Die grünen, roten und gelben Punkte repräsentieren die Fluoreszenz der angeregten Moleküle. Die Farbe der Punkte entspricht der Orientierung der Emissionsdipole der Moleküle. Grüne und rote Punkte korrespondieren mit einer vertikalen bzw. horizontalen Orientierung. Die gelben Punkte resultieren aus einer dazwischen liegenden Orientierung.

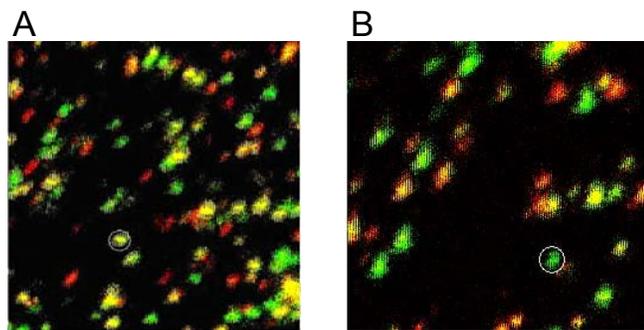


Abbildung 210: Konfokale Fluoreszenzbilder (15 × 15 µm) von 187 (A) und 190 (B) in PMMA

Die beiden in Abbildung 210 eingekreisten Moleküle wurden zur Aufnahme von Fluoreszenzzeitspuren (Photonen/100ms) sowie der dazugehörigen Fluoreszenzspektren herangezogen. Die Fluoreszenzzeitspur des Dimers **187** (Abbildung 211A) zeigt zwei unterschiedliche Intensitätsniveaus, die mit dem stufenweisen Ausbleichen der einzelnen Chromophor-Einheiten erklärt werden können. Wie schon für die PDI-TDI-Diade **200** in Kapitel 7.1.4.2 beobachtet, können auch bei dem Dimer **187** längere Aus-Zeiten auftreten. Auf der linken Seite der Abbildung 211B sind die der Zeitspur zuzuordnenden Fluoreszenzspektren dargestellt, wie sie mittels der CCD-Kamera aufgenommen wurden. Jede horizontale Linie entspricht dabei einem vollständigen Emissionsspektrum. Auf der rechten Seite der Abbildung 211B sind die Fluoreszenzspektren dargestellt, die sich während der zwei unterschiedlichen Intensitätsniveaus ergeben. Der genaue Zeitpunkt der

Spektrenaufnahme ist im CCD-Bild auf der linken Seite durch eine grüne Linie markiert. Das obere Spektrum wurde zu einer Zeit aufgenommen, bei der noch beide Chromophore im Dimer aktiv waren. Zum Zeitpunkt des unteren Spektrums war bereits eine Chromophor-Einheit ausgebleicht. Die beiden Spektren unterscheiden sich kaum in ihrer Form und in der Lage der Maxima. Dies ist ein Indiz dafür, dass die beiden Chromophore innerhalb des Moleküls nicht stark miteinander gekoppelt vorliegen. Ansonsten würde sich eine Veränderung des Emissionsspektrums ergeben, sobald eine Chromophor-Einheit ausgebleicht ist. Beide Spektren zeigen eine leichte hypsochrome Verschiebung in Bezug auf die Ensemble-Messungen (Abbildung 209), die aller Wahrscheinlichkeit nach auf das unterschiedliche Umgebungsmedium (PMMA-Film anstatt Toluol) zurückzuführen ist. Die verminderte Beweglichkeit des Chromophors im Polymerfilm und ihre Auswirkungen auf die Emissionswellenlänge sind bereits für **200** diskutiert worden.

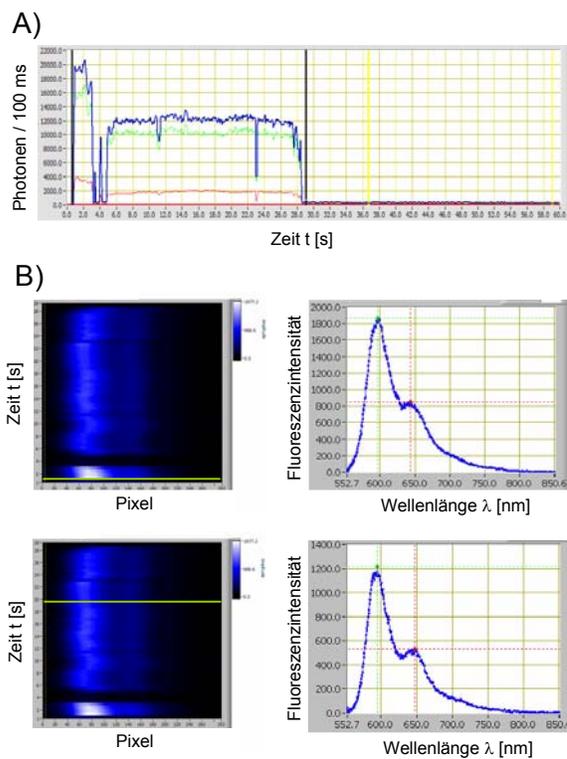


Abbildung 211: A: Fluoreszenzzeitspur des Trimers **187** in PMMA. Die grüne und rote Spur entsprechen orthogonal zueinander ausgerichteten Polarisationsrichtungen. Die blaue Spur ergibt sich aus der Summe der roten und grünen Spur. B: Links: Zeitspur der Fluoreszenzspektren (Integrationszeit: 1s). Rechts: Fluoreszenzspektrum zu dem im nebenstehenden Bild mit einem grünen Balken gekennzeichneten Zeitpunkt

Die Fluoreszenzzeitspur des Trimers **190** ist in Abbildung 212A dargestellt. Hierbei können drei Intensitätsniveaus beobachtet werden, die dem nacheinander stattfindenden Ausbleichen der einzelnen Chromophor-Einheiten zugeordnet werden können. Im Vergleich zu **187** zeigt das Trimer **190** wesentlich längere Aus-Zeiten, die über 30 Sekunden lang andauern können. Die Fluoreszenzspektren während der drei Intensitätsniveaus zeigen, vergleichbar zum Dimer, nur geringe Abweichungen untereinander. Exemplarisch ist in Abbildung 212B das Fluoreszenzspektrum während des zweiten Intensitätsniveaus dargestellt. Wie zu erwarten liegen die Chromophor-Einheiten auch im Trimer nicht stark gekoppelt vor.

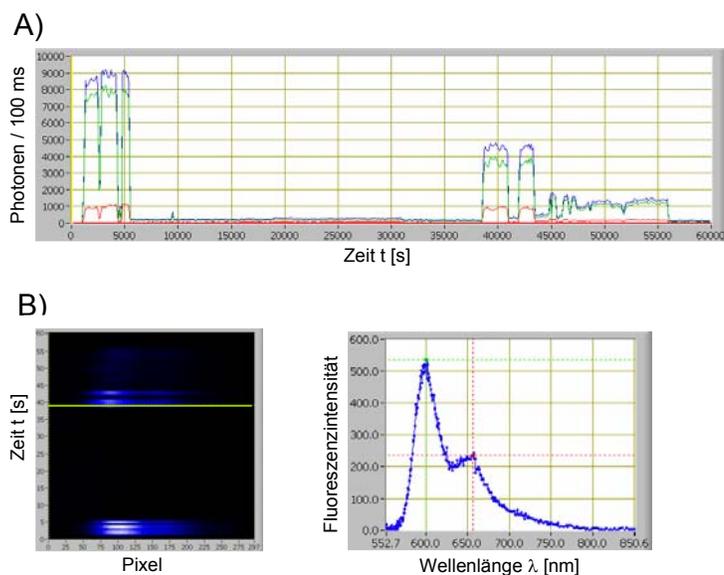


Abbildung 212: A: Fluoreszenzzeitspur des Trimers **190** in PMMA. Die grüne und rote Spur entsprechen orthogonal zueinander ausgerichteten Polarisationsrichtungen. Die blaue Spur ergibt sich aus der Summe der roten und grünen Spur. B: Links: Zeitspur der Fluoreszenzspektren (Intergrationszeit: 1s). Rechts: Fluoreszenzspektrum zu dem im nebenstehenden Bild mit einem grünen Balken gekennzeichneten Zeitpunkt

Bei 3 von 57 der Dimer-Molekülen (5%) wurde ein Wechsel der Polarisation festgestellt. Wesentlich häufiger konnte diese Beobachtung beim Trimer gemacht werden. Hier fand bei 11 von 34 der Trimer-Molekülen (32%) eine Polarisationsänderung statt.

Zusätzlich zu den Emissionsspektren der Einzelmoleküle wurden die Lebensdauern der Fluoreszenzen bestimmt. Die Verteilung der Fluoreszenzlebensdauern ist in Abbildung 213 dargestellt. Die obere Zeile ist dem Dimer **187** und die untere Zeile dem Trimer **190**

zugeordnet. Die Lebensdauer wurde während der einzelnen Intensitätsniveaus bestimmt. So ergeben sich zwei verschiedene Verteilungen für das Dimer **187** und drei Verteilungen für das Trimer **190**. Trotz der relativ geringen Anzahl an untersuchten Molekülen kann wie für Untersuchungen auf Einzelmolekül-Niveau charakteristisch, eine breite Verteilung der Lebensdauer beobachtet werden. Der Mittelwert schwankt in beiden Molekülen um 5.5 ns und liegt damit tiefer als die Lebenszeiten, die in Lösung gemessen wurden.

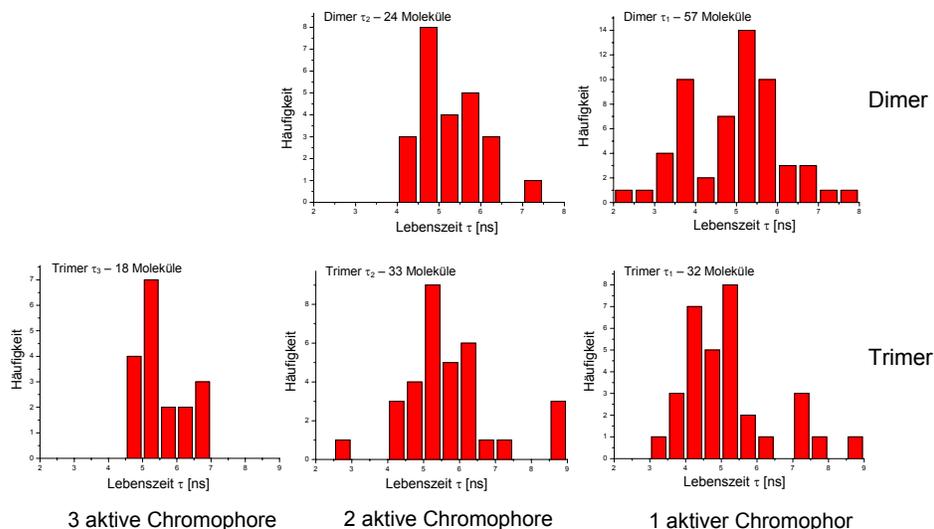


Abbildung 213: Histogramme der Fluoreszenzlebensdauern von 187 und 190 in Anwesenheit unterschiedlich vieler aktiver Chromophore

Die geringe Veränderung der Fluoreszenzlebensdauer innerhalb der einzelnen Intensitätsniveaus zeigt ebenso wie die unveränderten Fluoreszenzspektren, dass die Chromophore innerhalb des Dimers und des Trimers keinen starken Kopplungen unterliegen. Dass sie jedoch sehr wohl in Wechselwirkung miteinander treten, zeigen Photon-Antibunching-Messungen. Dazu wird das Trimer mit einem kontinuierlichem Laserstrahl bei 568 nm angeregt und die emittierten Photonen, wie schon in Kapitel 3.4.3.1 beschrieben, mittels eines 50:50 Strahlenteilers mit zwei Avalanche-Photodioden detektiert. Wird die Laserleistung so hoch gewählt, dass mehr als eine Chromophor-Einheit innerhalb des Moleküls angeregt wird, könnte es zu einer simultanen Aussendung von Photonen kommen. Dies würde bedeuten, dass die Chromophor-Einheiten unabhängig voneinander agieren. Falls die einzelnen Chromophore allerdings in Wechselwirkung miteinander stehen, so könnte es zu einer effizienten Singulett-Singulett-Auslöschung

kommen, was die zeitgleiche Aussendung von Photonen verhindert (Antibunching, Abbildung 55).

Die Zeitspur der Photon-Antibunching-Messung für das Trimer **190** ist in Abbildung 214 gezeigt. Man erkennt deutlich die drei Intensitätsniveaus, die auf das stufenweise Ausbleichen der Farbstoffe zurückzuführen sind. Für alle drei Intensitätsniveaus wurden Koinzidenzanalysen durchgeführt. Die entsprechenden Korrelationsspektren sind als Einschub in Abbildung 214 wiedergegeben und zeigen für jedes der drei Intensitätsniveaus Antibunching-Verhalten. Dies ist deutlich anhand des ausgeprägten Absinkens des Spektrums bei $t = 0$ zu erkennen. Das Trimer **190** verhält sich demnach als Einzelphotonenemitter, egal ob drei, zwei oder nur noch eine Chromophor-Einheit intakt sind.

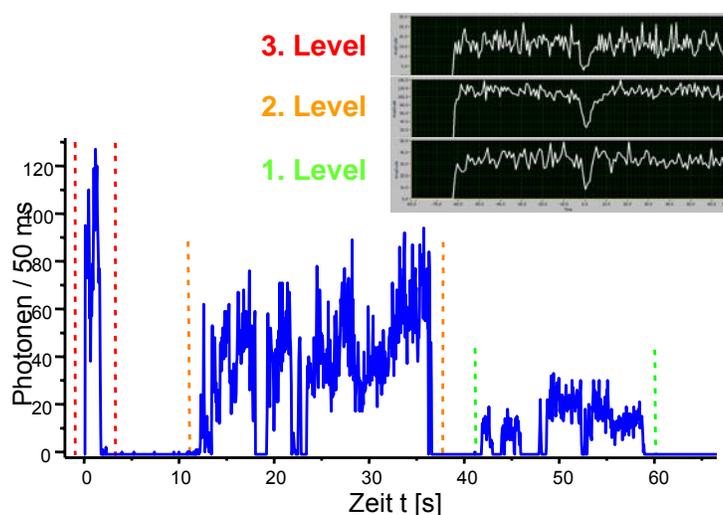


Abbildung 214: Fluoreszenzzeitkurve des Trimers **190**. Einschub: Korrelationsspektren der Koinzidenzmessungen, die sich für jedes der drei Intensitätsniveaus ergeben

Abschließend lässt sich also sagen, dass die Chromophor-Einheiten im Dimer **187** und im Trimer **190** keiner starken Kopplung unterliegen. Sie zeigen weder eine Verbreiterung der Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung in Bezug zum Monomer **145**, noch lässt sich nach Ausbleichen einzelner Chromophor-Einheiten einzelmolekülspektroskopisch eine Verschiebung der Spektren erkennen. Auch die Fluoreszenzlebensdauern sind nahezu unabhängig von der Anzahl aktiver Chromophore im Molekül. Die Eigenschaft des Trimers **190**, auch bei der Anwesenheit von zwei oder drei aktiven Chromophor-Einheiten als Einzelphotonenquelle zu dienen, zeigt, dass die Chromophor-Einheiten einer

schwachen Wechselwirkung unterliegen und im sogenannten „weak coupling regime“ vorliegen. Eine Weiterleitung von Energie mittels des Förster-Mechanismus (Energie-Hopping) sollte demnach möglich sein, was eine solche Molekülarchitektur zu einer vielversprechenden Brücke macht.

7.2.5 Synthese eines molekularen Drahtes

7.2.5.1 Synthese des Naphthalinmomoimid-Bausteins

Entsprechend dem Syntheseplan wird zur Verknüpfung von NMI und PDI das Boronsäureester-funktionalisierte NMI **240** dargestellt. Die Synthese des Brom-funktionalisierten NMI-Chromophors **203** wurde bereits in Kapitel 7.1.4.3 erläutert. Die Darstellung des Boronsäureester-Derivats **240** gelingt dann mit 1.5 Äquivalenten **67**, 3 Äquivalenten Kaliumacetat und 5% Pd(dppf)-Katalysator in Dioxan (Abbildung 215). Analog zu **68** wird **240** für weitere Reaktionen nur kurz über eine Kieselgelsäule filtriert, da der Boronsäureester auf dem sauren Kieselgelmaterial instabil ist.

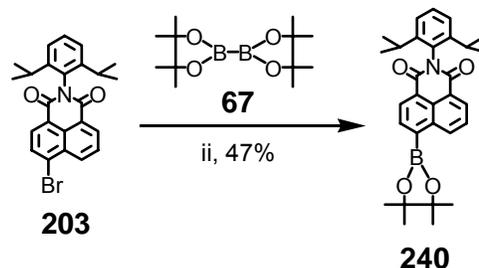


Abbildung 215: Darstellung des Boronsäureester-funktionalisierten NMI-Derivats **240** i) **67**, Kaliumacetat, Dioxan, Pd(dppf), 75 °C, 16 h, 47%

7.2.5.2 Synthese des Perylendiimid-Bausteins

Der PDI-Baustein muss gemäß dem Syntheseplan (Abbildung 208) zwei Anknüpfungspunkte beinhalten. Einen, an den sich der NMI-Baustein knüpfen lässt, und einen, der sowohl mit weiteren PDI-Bausteinen als auch abschließend mit einem TDI-Baustein reagieren kann. Um eine gute Löslichkeit des entstehenden Stäbchen-Moleküls zu gewährleisten, sollte der PDI-Baustein zusätzlich in der *bay*-Position phenoxyliert sein.

215 in der *bay*-Region substituiert sein, obwohl sich durch die daraus resultierende bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums eigentlich der spektrale Überlapp verringern würde. Da die Phenoxylierung aber zu einer Absorptionsbande bei 450 nm führt, wäre letztlich ein vergrößerter Überlapp gegeben. In diesem Fall ist also ein unsubstituiertes TDI der geeignete Akzeptor-Baustein.

Die Synthese des Iod-funktionalisierten TDI-Bausteins **243** wurde von *F. Nolde* im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt. Die Darstellung der monobromierten Vorstufe **220** wurde bereits in Kapitel 7.1.5 aufgezeigt. Die Bedingungen und die Charakterisierungen der übrigen Syntheseschritte, die in Abbildung 217 gezeigt werden, sind ebenfalls der Literatur zu entnehmen.²⁶⁶ Der abschließende TDI-Baustein **243** enthält neben dem TDI und der Iod-Funktion noch zusätzlich einen *n*-Octyl-funktionalisierten Phenylring, der durch seine Alkylketten und seine Verdrillung gegenüber dem Phenylring der Imidstruktur zur Steigerung der Löslichkeit beiträgt.

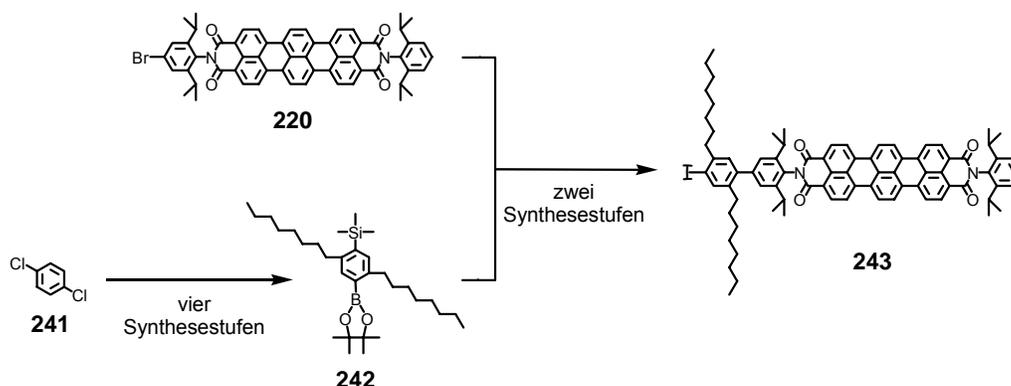


Abbildung 217: Syntheseweg der Darstellung des Iod-funktionalisierten TDI-Chromophors **243**

7.2.5.4 Synthese und Charakterisierung der Naphthalinmonoimid-Perylendiimid-Diade

Die Palladium-katalysierte Verknüpfung des NMI-Bausteins **240** mit dem PDI-Baustein **81** gelingt unter den mehrfach beschriebenen Standardbedingungen in einem Zweiphasensystem und 10% Pd(PPh₃)₄-Katalysator unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss (Abbildung 218). Die Reaktion ist nach 16 Stunden beendet. Nach einer chromatographischen Reinigung an Kieselgel erhält man **244** als roten Feststoff in 39%

Ausbeute. Die Abspaltung der TiPS-Schutzgruppe erfolgt mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF innerhalb von einer Stunde. Nach chromatographischer Aufreinigung an Kieselgel mit einer Mischung aus CH_2Cl_2 /Petrolether (7/3) als Eluent kann die NMI-PDI-Diade **245** in einer Ausbeute von 87% isoliert werden.

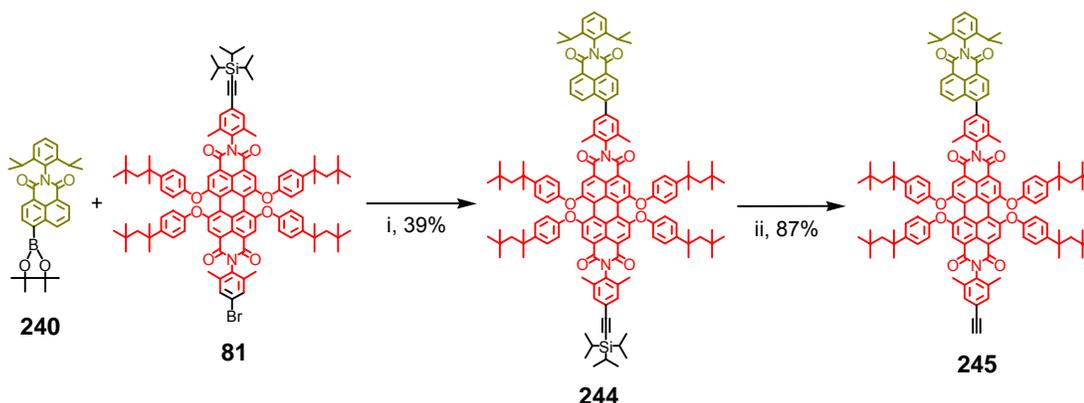


Abbildung 218: Darstellung der NMI-PDI-Diade **244** i) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol/Ethanol, 80°C , 16 h, 39%; ii) TBAF, THF, RT, 1 h, 87%

Charakterisierung

Die erfolgreiche Verknüpfung der beiden Rylenefarbstoffe NMI und PDI zu **244** wird einerseits durch die FD-Massenspektrometrie belegt. Sie zeigt den Molekülionenpeak von $m/z = 1952.04$, der mit der berechneten Molekülmasse übereinstimmt. Die Strukturverifizierung stützt sich neben dem Molekülionenpeak des FD-Massenspektrums vor allem auf die NMR-Spektren. Anhand des TiPS-geschützten Bichromophors **244** soll dabei die exakte Zuordnung der Signale im ^1H NMR-Spektrum (Abbildung 219) zu den individuellen Protonen gezeigt werden. Die Bestimmung wurde durch die Aufnahme eines zweidimensionalen H,H-COSY-NMR-Spektrums unterstützt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **244** (Abbildung 219) erkennt man am weitesten im Tieffeld ein Dublett bei 8.69 ppm sowie ein doppeltes Dublett bei 8.67 ppm, die beide die relative Intensität von einem Proton aufweisen. Das Dublett bei 8.69 ppm koppelt mit dem Dublett bei 7.87 ppm und kann dem Imid-nahen Proton H_c zugeordnet werden. Das doppelte Dublett bei 8.67 ppm resultiert aus einer Kopplung mit dem Dublett bei 8.67 ppm und dem doppelten Dublett bei 7.80 ppm und kann dem ebenfalls Imid-nahen Proton H_d zugeordnet werden. Die Singulets bei 8.20 und 8.15 ppm mit den jeweiligen relativen Intensitäten

von zwei Protonen korrespondieren mit den Protonen des Perylengrundgerüsts (H_i und H_m). Diese Singulets belegen zum einen eindeutig, dass es sich bei dem PDI um einen desymmetrisierten Chromophor handelt, da die Resonanz dieser vier Protonen des Chromophorgerüsts in zwei unterschiedliche Signale resultiert. Zum anderen belegt das Verhältnis der relativen Intensitäten dieser Signale zu denen des NMIs, dass in **244** NMI und PDI im Verhältnis 1:1 miteinander verknüpft sind. Die aromatischen Protonen der Imidstruktur des PDIs (H_h und H_n) treten als zwei Singulets bei 7.41 und 7.31 ppm in Erscheinung. Das Triplett des aromatischen AB_2 des 2,6-Diisopropylphenyl-Substituenten der Imidstruktur des NMIs (H_a) erscheint bei 7.50 ppm. Das dazugehörige Dublett der benachbarten Protonen (H_b) überlappt mit dem Signal der Phenoxy-Substituenten (H_e und H_e') zwischen 7.36 - 7.34 ppm. Die weiteren Protonen der Phenoxy-Substituenten (H_k und H_k') treten bei 6.96 und 6.95 ppm als zwei Dubletts mit der relativen Intensität von jeweils vier Protonen in Resonanz. An der Aufspaltung dieser Protonen in zwei unterschiedliche Signale ist wiederum gut der asymmetrische Charakter des Chromophors zu erkennen. Im aliphatischen Bereich erkennt man das Septett der Isopropylgruppen des NMIs (H_o) bei 2.77 ppm, das mit dem breiten Singulett der korrespondierenden Methylgruppen bei 1.27 ppm koppelt. Die Protonen der Methylgruppe der Imidstruktur des PDIs (H_u und H_q) treten als zwei Singulets bei 2.23 und 2.06 ppm mit der relativen Intensität von sechs Protonen in Erscheinung. Diese Aufspaltung in zwei Singulets rührt ebenso wie die Aufspaltung der aliphatischen Protonen der Phenoxy-Substituenten (H_r und H_r' , H_s und H_s' sowie H_t und H_t') zu jeweils zwei sich überlagernden Singulets, von der asymmetrischen Struktur des PDIs her. Die Protonen der TiPS-Schutzgruppe (H_v und H_w) erscheinen als Singulett bei 1.15 ppm.

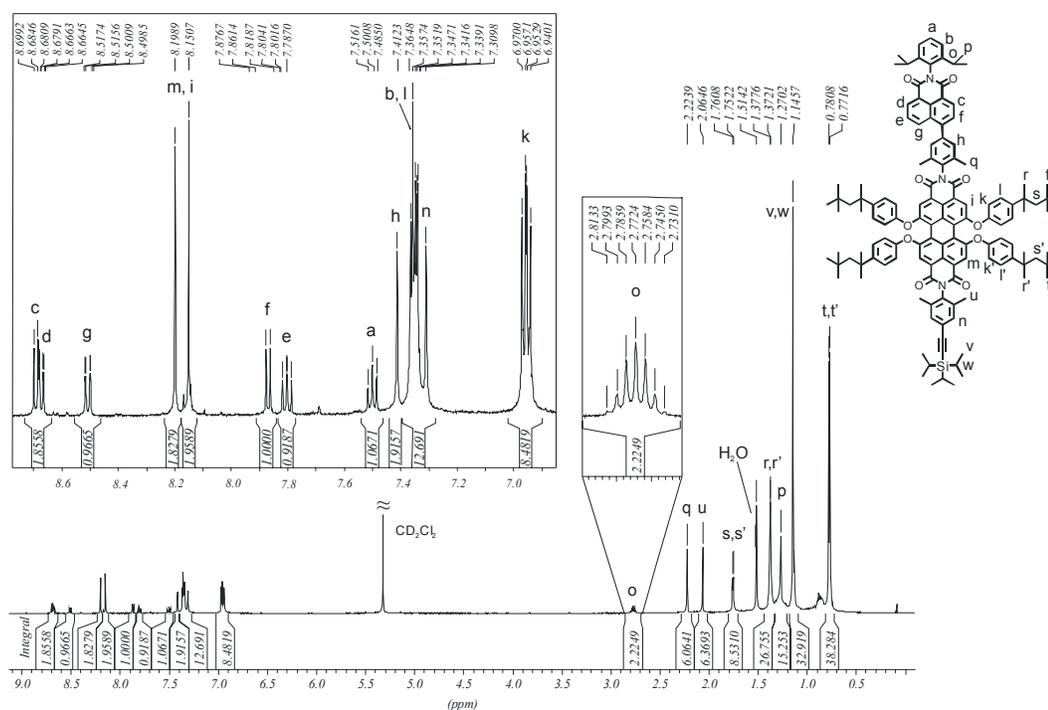


Abbildung 219: 500 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **244** (CD_2Cl_2 , 306 K)

Optische Eigenschaften

Abbildung 220 zeigt die Absorptionsspektren der Diade **244**, des einzelnen PDI-Farbstoffes **81** und des literaturbekannten NMI-Farbstoffes **246**²⁴⁰ in Chloroform. Der NMI-Chromophor **246** dient hierbei als Modellverbindung für die in **244** enthaltene NMI-Einheit. Da sich die optischen Eigenschaften des NMIs mit der Einführung eines Phenyl-Substituenten gegenüber denen des Brom-funktionalisierten oder des unfunktionalisierten NMIs ändern, wurde eine Modellverbindung gewählt, die ebenfalls in der 4-Position einen Phenylring trägt. Für den PDI-Chromophor werden drei Absorptionsmaxima bei 453 nm, 549 nm und 591 nm erhalten, während die NMI-Modellverbindung **246** nur ein Absorptionsmaximum bei 355 nm aufweist. Das Spektrum der Diade **244** weist Absorptionsmaxima bei 358 nm, 454 nm, 550 nm und 593 nm auf, die den Aufbau aus den beiden Chromophoren widerspiegelt. Das Absorptionsmaximum der NMI-Komponente liegt in einem Bereich, in dem der einzelne PDI-Farbstoff eine sehr geringe Absorption zeigt. Daraus resultiert, dass die NMI-Komponente mit Licht in diesem Wellenlängenbereich nahezu selektiv angeregt werden kann. Dies ist ein wichtiges Kriterium für den Aufbau eines molekularen Drahtes.

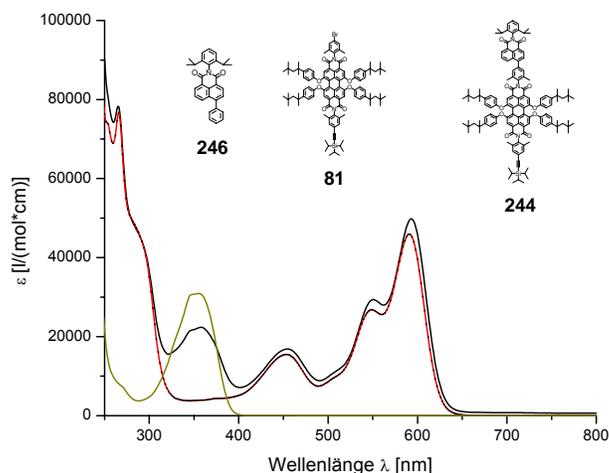


Abbildung 220: Absorptionsspektren der NMI-PDI-Diade **244** (schwarz) sowie der beiden als Modell-Farbstoff verwendeten Chromophore **246** (olivgrün) und **81** (rot)

In Abbildung 221 sind die normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beiden Modellverbindungen **246** und **81** in Chloroform dargestellt. Dabei ist die Fläche der spektralen Überschneidung der Fluoreszenz der NMI-Modellverbindung **246** und der Absorption des einzelnen PDI-Farbstoffes **81** farblich hervorgehoben. Man erkennt deutlich, dass durch die Absorptionsbande bei 450 nm des phenoxylierten PDIs ein großer spektraler Überlapp zwischen dem Donor und dem Akzeptor besteht. Die Einführung der Phenoxygruppen hat also wie gewünscht nicht nur löslichkeitsfördernde Wirkung, sondern trägt auch zu einer ausgeprägteren spektralen Überschneidung und damit zu einer verbesserten Energieübertragung bei.

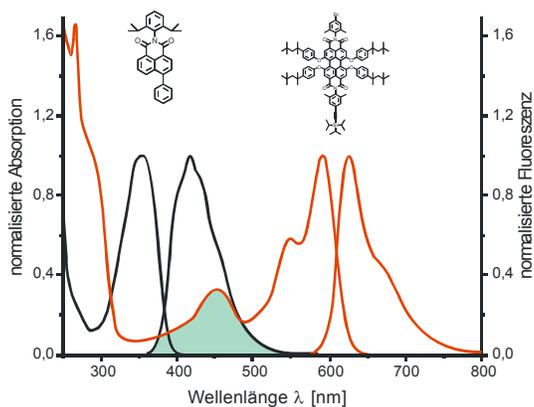


Abbildung 221: Absorptions- und Emissionsspektren des NMI-Chromophors **246** (schwarz) sowie des PDI-Chromophors **81** (rot). Die spektrale Überschneidung zwischen der Fluoreszenz des NMI-Donors und der Absorption des PDI-Akzeptors ist grün hervorgehoben

Wie gut dieser Energieübertrag ist, zeigt sich, wenn man die Diade **244**, wie in Abbildung 222 zu sehen, bei 350 nm anregt. Diese Anregung resultiert ausschließlich in der Emissionsbande des PDI-Chromophors. Es tritt keine Emission des Naphthalin-Chromophors auf. Das Ausbleiben jeglicher NMI-Fluoreszenz wurde schon im Falle des Lichtsammlers beobachtet und als Besonderheit dieser NMI-PDI-Verknüpfung beschrieben. Ein vollständiger Energieübertrag auf das PDI-Chromophor ist also auch im Falle dieser NMI-PDI-Diade gegeben.

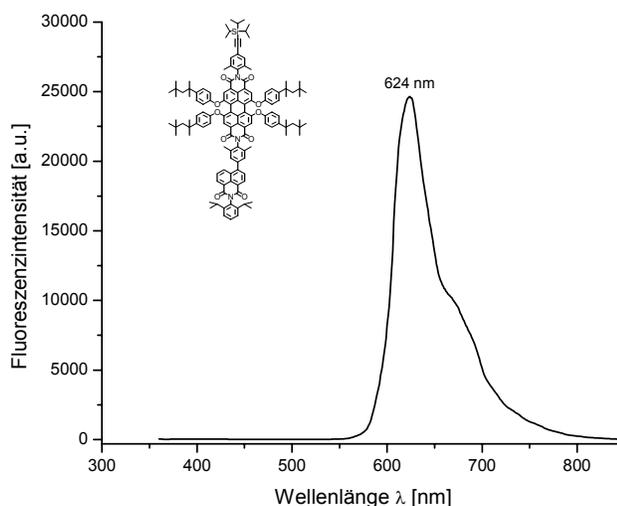


Abbildung 222: Emissionsspektrum der NMI-PDI-Diade **244** in Chloroform nach einer Anregung bei 350 nm

Für den Aufbau eines molekularen Drahtes steht mit **244** ein optimaler Baustein zur Verfügung. Der Donor lässt sich durch die Lage der NMI-Absorption und der fehlenden Absorption des PDIs in diesem Bereich nahezu selektiv anregen. Nach der Anregung des Donors findet ein 100% effizienter Energietransfer vom NMI auf das PDI statt. Des Weiteren lässt sich **244** einfach zu **245** entschützen und steht somit für folgende Hagihara-Reaktionen (mit einem weiteren PDI-Baustein oder mit einem abschließenden TDI-Baustein) zur Verfügung.

7.2.5.5 Synthese und Charakterisierung der linearen Triade **247**

Die einfachste Form eines molekularen Drahtes, in der die Energie an einer Stelle aufgenommen, über eine zweite Position weitergeleitet und an einer dritten Stelle wieder

frei gegeben wird ist die, in der alle Komponenten nur einmal vertreten sind. Angewendet auf das hier beschriebene Beispiel bedeutet das also die Kombination aus genau einem NMI, einem PDI und einem TDI. Diese Triade gilt gleichzeitig als Modellverbindung für alle weiteren Triaden, in denen sich der Anteil an PDI erhöht.

Für soeine Modell-Triade wird die NMI-PDI-Diade **245** in einer Palladium-katalysierten Hagihara-Kupplung mit dem Iod-funktionalisierten TDI-Baustein **243** umgesetzt (Abbildung 223). Diese Reaktion erfolgt unter Verwendung von 1 Äquivalent **243**, 1.25 Äquivalenten **245**, 0.1 Äquivalenten CuI, 0.1 Äquivalenten PPh₃ und 0.05 Äquivalenten des Pd(PPh₃)₂Cl₂-Katalysators. Die Reaktion findet in einem Lösemittelgemisch aus THF/TEA (2:1) bei 40 °C unter Argonatmosphäre und langsamer Zugabe der Acetylenkomponente statt. Nach Reaktionsende wird **247** zuerst chromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Petrolether (3/2) als Eluent gereinigt. Nach einer abschließenden präparativen Dünnschichtchromatographie mit dem gleichen Laufmittelgemisch erhält man die Triade **247** als blau-violetten Feststoff in 19% Ausbeute.

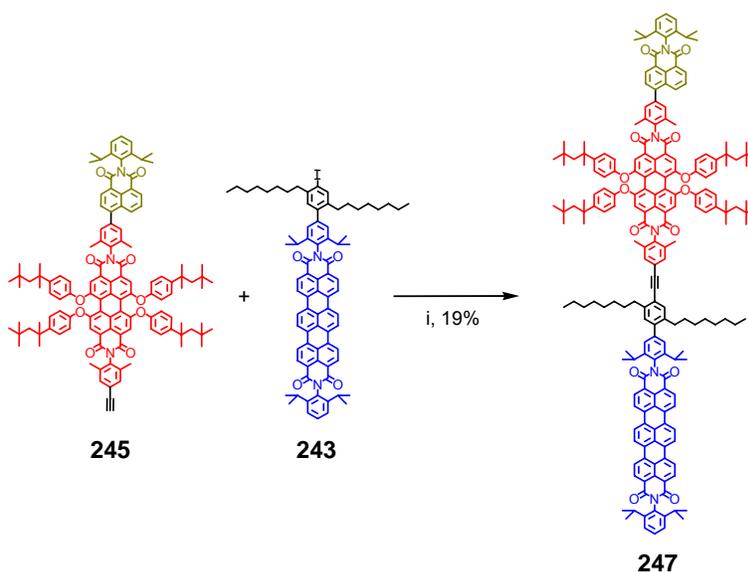


Abbildung 223: Darstellung der NMI-PDI-TDI-Triade **247** i) CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF/TEA, 40 °C, 14 h, 19 %

Charakterisierung

Die Strukturbestätigung gelingt mittels der MALDI-TOF-Massenspektrometrie sowie der ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektroskopie. Abbildung 224 zeigt ein MALDI-TOF-Massen-

spektrum der Triade **247**. Dieses Spektrum wurde unter Zusatz von Kaliumtrifluoracetat aufgenommen. Es werden zwei Signale bei $m/z = 2930$ und 2952 detektiert. Für die molekulare Zusammensetzung $C_{202}H_{207}N_5O_{14}$ ergibt sich eine Molekülmasse von 2928.83 g/mol. Damit kann das Signal bei $m/z = 2930$ dem Molekülionenpeak von **247** zugeordnet werden. Das größere Signal entspricht der Masse des $[M+K]^+$ -Clusters. Beide Signale liegen in gutem Einklang mit den berechneten Werten.

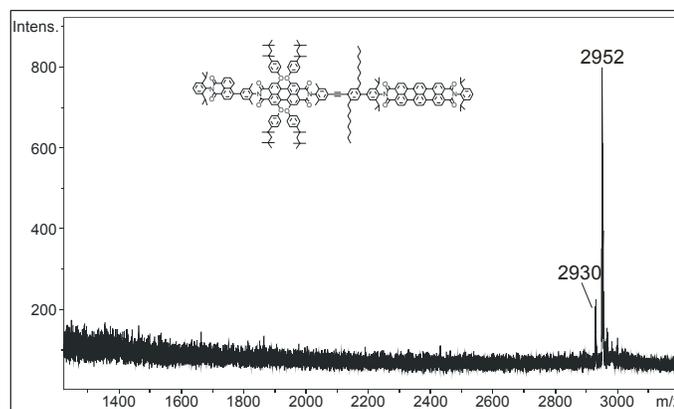


Abbildung 224: MALDI-TOF-Massenspektrum von 247. Die Messung erfolgte unter Zusatz eines Natriumsalzes

Mit der Kenntnis der Signalzuordnung der Diade **244** und der des TDI-Bausteins **243**²⁶⁶ gelingt die Zuordnung nahezu aller Signale des 1H -NMR-Spektrums der Triade **247**, wie sie in Abbildung 225 dargestellt ist. Die Protonen des TDI-Grundgerüsts (H_y und H_z) sowie die Imidstruktur-nahen Protonen des Naphthalinringkörpers (H_c und H_d) treten als Multiplett zwischen $8.77 - 8.50$ ppm in Resonanz. Den verbliebenen Protonen des Naphthalinringgerüsts lassen sich die Signale bei 8.51 (H_g), 7.87 (H_f) und 7.81 ppm (H_e) zuordnen. Diese Signale besitzen jeweils die relative Intensität von einem Proton und belegen im Intensitätsvergleich mit den Signalen des PDI-Grundkörpers bei 8.21 und 8.19 ppm das Verhältnis von einem NMI zu einem PDI in der Triade **247**. Das Verhältnis von TDI zu den anderen beiden Chromophoren lässt sich anhand der Phenyl-nahen CH_2 -Gruppen der *n*-Octylkette belegen. Diese treten jeweils als Tripletts bei 2.92 (H_3) bzw. 2.68 ppm (H_4) in Resonanz. Die relative Intensität von jeweils zwei Protonen belegt das Verhältnis von NMI:PDI:TDI von $1:1:1$.

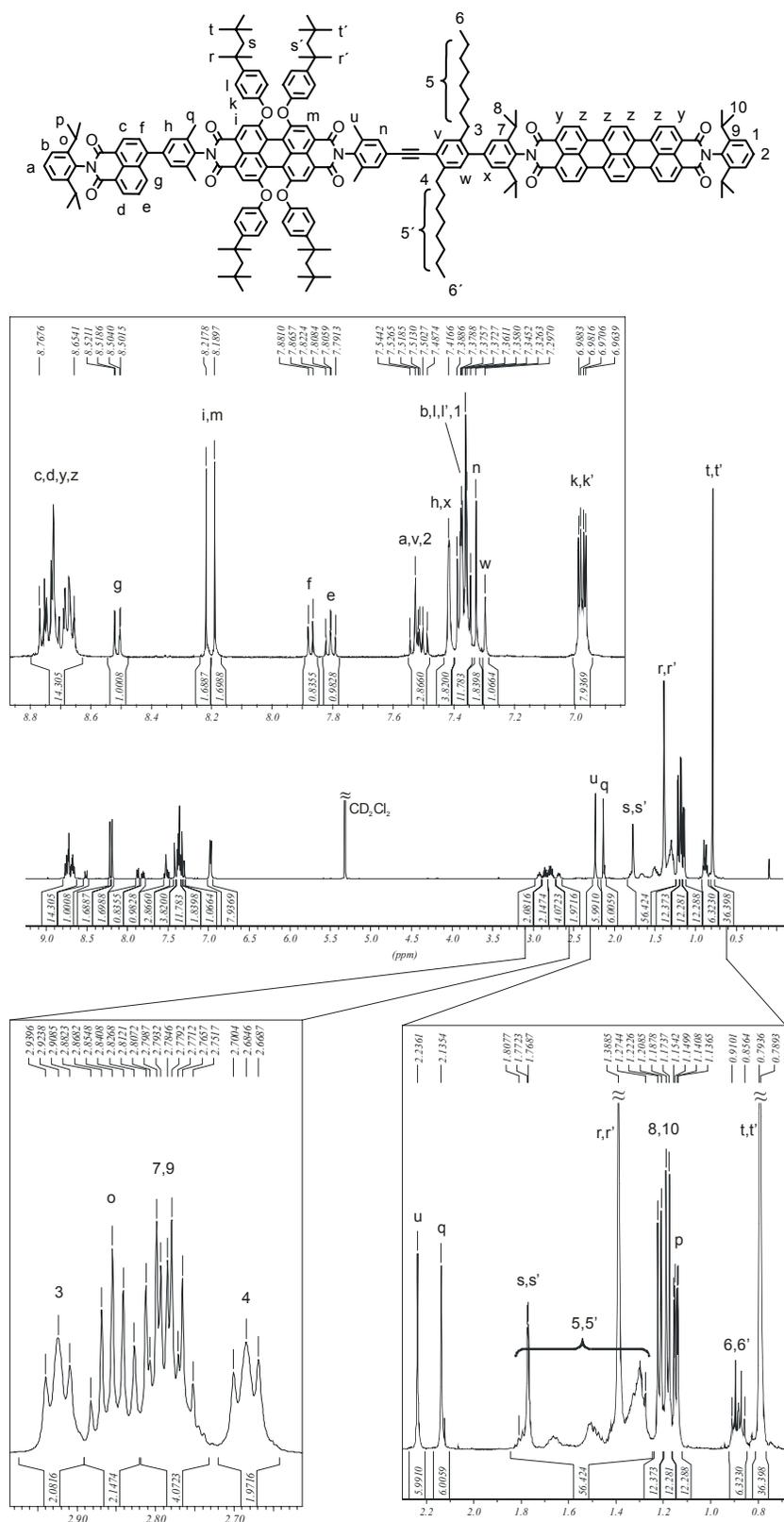


Abbildung 225: 500 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **247** (CD_2Cl_2 , 303 K)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Experimenteller Teil) untermauert mit Lage und Anzahl der Signale ebenfalls den Strukturbeweis. Entsprechend der Erwartung findet man sechs Signale für die einzelnen Carbonyle der Imidstruktur. Im Gegensatz zur endständigen Ethin-Funktion in **245** treten die Kohlenstoffe der Ethinbindung deutlich hochfeldverschoben bei 67.74 bzw. 65.89 ppm in Resonanz.

Visualisierung und Simulation

Für die molekularmechanisch optimierte dreidimensionale Struktur (vergleiche Kapitel 3.2.2.2) der Triade **247** wurden zuerst die drei Chromophor-Einheiten separat optimiert. Anschließend wurden diese geometrieoptimierten Einheiten zusammengefügt und die Triade in ihrer Gesamtheit erneut optimiert. Das ermittelte globale Minimum ist in Abbildung 226 dargestellt. Man erkennt ein stäbchenförmiges Molekül, in dem die einzelnen Imidstrukturen der Farbstoffe nahezu auf einer Linie liegen. Da es sich bei **247** um ein formstabiles Molekül handelt, bietet die Geometrieoptimierung einen guten Einblick in die Dimensionen und die Abstände der Chromophore zueinander. So weist die Triade eine Länge von 6.2 nm auf. Ausgehend von der Mitte der Chromophorgrundgerüste können die Chromophor–Chromophor Abstände berechnet werden. Zwischen dem NMI- und dem PDI-Chromophor ergibt sich so ein Abstand von 1.2 nm. Mit 2.9 nm ist der Abstand zwischen PDI- und TDI-Chromophor mehr als doppelt so groß. Der Abstand zwischen NMI- und TDI-Chromophor liegt bei 4.2 nm.

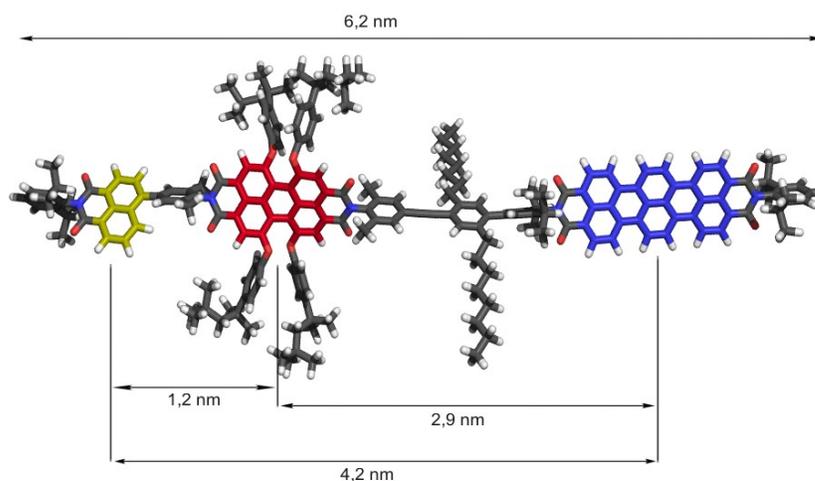


Abbildung 226: Molekularmechanisch optimierte 3D-Struktur von **247**

Optische Charakterisierung

Die Triade **247** stellt einen violetten Feststoff dar, der sich in gängigen organischen Lösemitteln wie THF, Toluol, Chloroform und CH_2Cl_2 löst. Dies ist bei einer starren Molekülstruktur von über 6 nm Länge nicht trivial und zeigt, dass die zur Löslichkeitssteigerung eingesetzten Strukturelemente, wie Phenoxygruppen und der *n*-Octyl-funktionalisierte Phenylring, die Aggregation der Moleküle erfolgreich unterbinden. Die Farbe der Triade entspricht erwartungsgemäß der spektralen Summe der einzelnen Chromophoren. Abbildung 227 zeigt neben dem Absorptionsspektrum der Triade **247** die Absorptionsspektren der NMI-Modellverbindung **246**, des einzelnen PDI-Chromophors **81** und des einzelnen TDI-Chromophors **20**. Wie schon für die Diade **244** in Abbildung 220 gezeigt, bildet sich das Absorptionsspektrum der Triade aus der Summe der Absorption der einzelnen Farbstoff-Komponenten. Dabei kommt es weder zu einer Verbreiterung der Banden noch zu einem Verlust der jeweiligen Feinstruktur. Dies deutet auf eine geringe Wechselwirkung der einzelnen Farbstoffe untereinander hin. Wie der PDI-Chromophor zeigt auch der TDI-Chromophor im Bereich der NMI-Absorption eine sehr gering ausgeprägte Absorption. Eine selektive Anregung des NMI-Chromophors ist also - wie schon bei der Diade **244** - auch in der Triade **247** möglich.

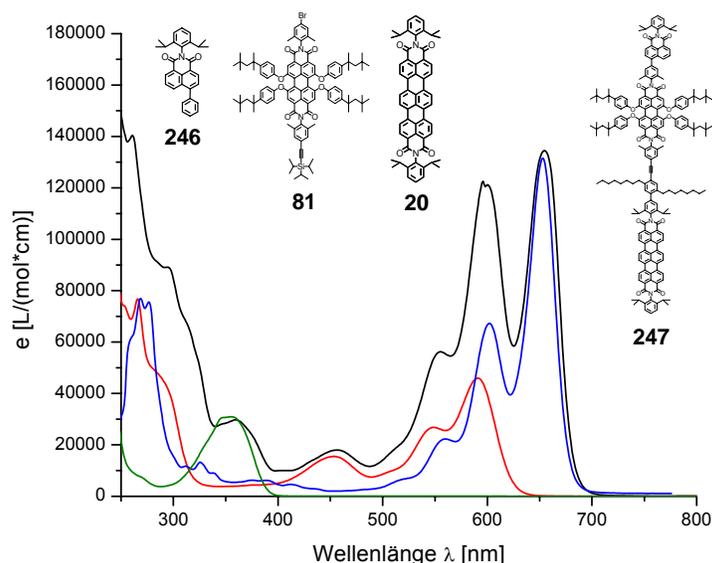


Abbildung 227: Absorptionsspektren der NMI-PDI-TDI-Triade **247** (schwarz) sowie der drei als Modell-Farbstoff verwendeten Chromophore **246** (grün), **81** (rot) und **20** (blau)

In Abbildung 228 ist ein Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der einzelnen Farbstoffe dargestellt. Betrachtet man einen möglichen Energietransfer, dann dient der NMI-Chromophor ausschließlich als Donor, während das TDI ausschließlich als Akzeptor fungiert. Das mittlere PDI kann sowohl als Energieakzeptor als auch als Energiedonor agieren. Die Flächen der spektralen Überschneidung der einzelnen Rylene-Modellverbindungen sind farblich hervorgehoben. Man erkennt deutlich, dass sowohl zwischen der Emission des NMI-Chromophors und der Absorption des PDI-Chromophors als auch zwischen der Emission des PDI-Chromophors und der Absorption des TDI-Chromophors eine spektrale Überlappung besteht. Die spektrale Überlappung der NMI-Fluoreszenz mit der Absorption des TDI-Chromophors ist dabei sehr gering. Die Verwendung eines *n*-Octyl-funktionalisierten Phenyl-Substituenten zur Löslichkeitssteigerung bei gleichzeitiger Vermeidung von Phenoxy-Substituenten am TDI zahlt sich hierbei aus. Wäre der TDI-Baustein in der *bay*-Region mit Phenoxygruppen substituiert, würde der TDI-Chromophor entsprechend dem PDI-Chromophor im Bereich von 450 nm eine erhöhte Absorption aufweisen. Dies hätte einen vergrößerten spektralen Überlapp zur Folge und somit eine größere Wahrscheinlichkeit, dass die Energie vom NMI direkt auf das TDI übertragen wird.

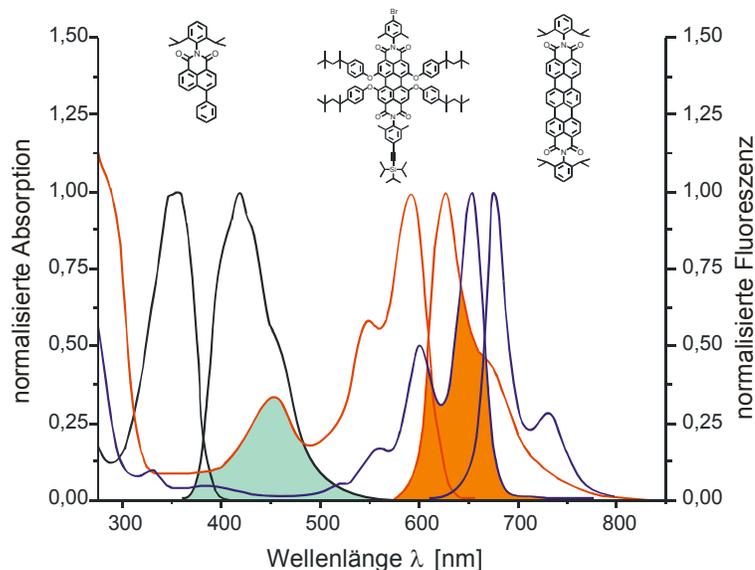


Abbildung 228: Absorptions- und Emissionsspektren des NMI-Chromophors **246** (schwarz), des PDI-Chromophors **81** (rot) sowie des TDI-Chromophors **247** (blau). Die spektrale Überlappung zwischen der Fluoreszenz des NMI-Donors und der Absorption des PDI-Akzeptors sowie der Fluoreszenz des PDIs und der Absorption des TDI-Akzeptors ist grün bzw. orangefarben hervorgehoben

Berechnungen im Arbeitskreis von *T. Basché* an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz zeigen, dass der Abstand zwischen dem NMI- und dem TDI-Chromophor knapp außerhalb des Förster-Radius liegt. Dazu wurden die beiden Modell-Chromophore **246** und **20** als Grundlage der Berechnung verwendet. Unter der Annahme einer Fluoreszenzquantenausbeute von 1 für **246** und eines Brechungsindex des Mediums von 1.49 (PMMA) ergeben sich abhängig vom Orientierungsfaktor Förster-Radien zwischen 2.9 und 3.8 nm (Tabelle 11). Der letztgenannte Radius entspricht dabei einer kollinearen Anordnung der Übergangsdipolmomente, die der Molekülarchitektur von **247** am nächsten kommt. Da der Abstand der Chromophore in **247** nur wenig über dem Förster-Radius liegt, ist davon auszugehen, dass neben dem Energietransfer von NMI aufs PDI auch ein direkter Transfer vom NMI aufs TDI möglich ist.

Tabelle 11: Förster-Radius zwischen dem NMI-Chromophor 246 und dem TDI-Chromophor 20 in Abhängigkeit der Übergangsdipolorientierung

	Förster-Radius [nm]
mit $\kappa^2 = 4$	3.8
mit $\kappa^2 = 2/3$	2.9

Annahme: Fluoreszenzquantenausbeute **246** = 1
Brechungsindex Medium = 1.49 (PMMA)

Abbildung 229 zeigt das Emissionsspektrum der Triade **247**. Die Anregung der Triade bei 360 nm führt zu einer Emission bei 679 nm und 729 nm, die der Fluoreszenz des TDIs zuzuordnen ist. Wie schon in der Diade **244** beobachtet ist keine Emission der NMI-Komponente zu erkennen. Die Emissionsbande des PDI-Chromophors ist kaum noch wahrnehmbar. Dieser Befund belegt, dass die vom NMI aufgenommene Energie effizient auf das TDI übertragen wird. Unklar dabei ist, in wieweit ein direkter Transfer vom NMI aufs TDI involviert ist. Wie erwartet, führt auch eine Anregung der Triade bei 540 nm sowie bei 655 nm alleinig zu der Emission der TDI-Komponente.

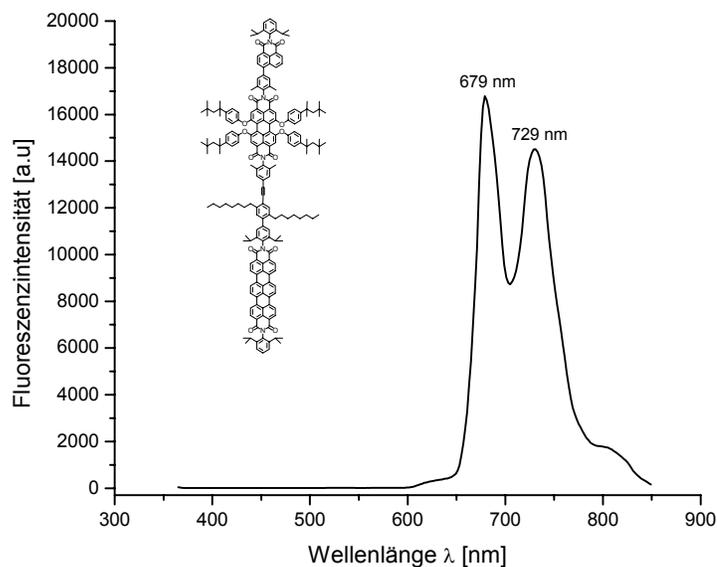


Abbildung 229: Emissionsspektrum der NMI-PDI-TDI-Triade **247** in CHCl_3 bei einer Anregung von 360 nm

7.2.6 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Synthese der Triade **247** ist es gelungen, einen ersten Vertreter eines molekularen Drahtes auf Basis der Rylencarbonsäureimide bereitzustellen. Die Verknüpfung der einzelnen Chromophor-Einheiten gelingt mit Hilfe Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen. Nach Anregung der Triade im Bereich der NMI-Absorption findet ein effizienter Energietransfer auf das TDI-Chromophor statt. Dabei sind keine Fluoreszenz des NMI-Chromophors und nur eine sehr geringe Emission des PDI-Chromophors zu beobachten. Die bewusste Wahl einer starren Molekülarchitektur garantiert zum einen eine kollineare Anordnung der Übergangsdipolmomente, zum anderen lässt sie eine genaue Aussage über Chromophorabstände zu. So ist eine Beurteilung über Transfereffizienzen in Abhängigkeit der Chromophorabstände möglich. Die verwendeten Rylencarbonsäureimide zeichnen sich durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und hohe Photostabilitäten aus. Dies ist von besonderem Interesse, will man solche molekularen Drähte einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen unterziehen. Die Triade **247** bietet dafür ideale Bedingungen und ist daher Gegenstand weiterführender Untersuchungen in Zusammenarbeit mit *N. F. van Hulst*.

Durch die Wahl der Chromophor-Substituenten konnte der spektrale Überlapp zwischen dem NMI und dem TDI sehr gering gehalten werden. Dennoch liegt der Abstand der beiden Farbstoffe in der Triade **247** im Bereich des Förster-Radius. Daher kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob die Energie über das PDI-Chromophor als Brückenelement zum TDI transferiert wird oder auf direktem Weg. Um dieses Funktionsprinzip eines molekularen Drahtes zu gewährleisten, soll in zukünftigen Arbeiten das PDI-Brückenelement verlängert werden. Dazu steht mit der NMI-PDI-Diade **244** ein ausgezeichneter Baustein bereit, dessen NMI-Chromophor sich selektiv anregen lässt, dessen Energietransfereffizienz quantitativ ist und dessen terminale Ethin-Funktion für nachfolgende Palladium-katalysierte Hagihara-Kupplungen aktiviert werden kann. Für den Aufbau längerer PDI-Brückeneinheiten empfiehlt sich die Verwendung eines Iod-funktionalisierten PDI-Chromophors, wie er in Abbildung 230 dargestellt ist, da die Brom-Funktion in der Imidstruktur für Hagihara-Reaktionen deaktiviert ist. Durch sukzessive Kupplung und anschließender Entschützung der Ethin-Funktion können so Triaden synthetisiert werden, in der der Abstand zwischen NMI und TDI so groß ist, dass ein direkter Energietransfer vom NMI auf das TDI ausgeschlossen werden kann.

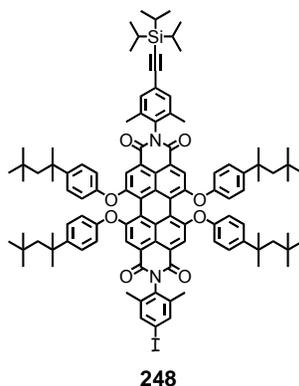


Abbildung 230: PDI-Baustein zur Verlängerung des Brückenelementes

Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen an dem PDI-Dimer **187** und -Trimer **190** haben gezeigt, dass sich die Ethinyl-verknüpften Farbstoffe im „weak coupling regime“ befinden, also schwachen Wechselwirkungen unterliegen. So zeigt das Trimer **190** ausgeprägtes Antibunching-Verhalten, das auf eine effiziente Singulett-Singulett-Auslöschung zurückzuführen ist. Eine Weiterleitung der Energie entlang des PDI-Oligomerstranges (also ein Energie-Hopping) ist daher denkbar. In molekularen Drähten mit längeren PDI-Ketten stellt sich daher die Frage, ob es, aufgrund der Anwesenheit des

Donors und des Akzeptors entlang der PDI-Kette zu einem gerichteten Energietransfer kommt.

7.3 Resümee

Dieses Kapitel stand im Zeichen des gerichteten oder auch vektoriellen Energietransfers. Ziel war es dabei, Rylencarbonsäureimid-Farbstoffe in geeignete Molekülarchitekturen einzubauen, an Hand derer sich neue Einblicke in diese Art des Energietransfers erhalten lassen. Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten sowie die hohe photochemische Stabilität der Rylencarbonsäureimid-Farbstoffe tragen dabei zum einen zu hohen Energietransfereffizienzen bei, zum anderen ermöglichen sie auf idealer Weise die Analyse auf einzelmolekülspektroskopischer Basis.

Im ersten Teil des Kapitels stand das „Sammeln“ elektromagnetischer Strahlung im Fokus. Inspiriert durch die beeindruckenden Beispiele natürlicher Lichtsammelkomplexe gelang es, einen Multichromophor aus 21 Chromophor-Einheiten darzustellen, der durch Verwendung dreier unterschiedlicher Farbstoffe über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes absorbiert. Die Anregung des Systems durch Licht jeglicher Wellenlänge zwischen 300 - 700 nm resultiert fast ausschließlich in der Fluoreszenz des zentralen Akzeptor-Chromophors, was auf einen effizienten, gerichteten Energietransfer hindeutet. Die Verwendung eines solchen Lichtsammlers in einer photovoltaischen Zelle wurde durch die Darstellung eines mit einer Carbonsäure bestückten Akzeptor-Chromophors geebnet.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Lichtsammlers wurde im zweiten Teil des Kapitels die Darstellung eines molekularen Drahtes thematisiert. Durch Verknüpfung der gleichen Farbstoffe konnte mit Hilfe Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen ein erster Vertreter eines solchen molekularen Bausteins, bestehend aus einem NMI-, einem PDI- und einem TDI-Chromophor, dargestellt werden. Auch hierbei zeigt sich nach selektiver Anregung des Donor-Chromophors der effiziente Energietransfer hin zum TDI-Akzeptorchromophor. Eine Variation der Länge der Brückenelemente sollte aufgrund der Syntheseführung auf einfache Weise realisierbar sein. Die formpersistente Molekülstruktur lässt zuverlässige Angaben über Chromophorabstände zu und vereinfacht so eine Beurteilung über die Transfereffizienz in Abhängigkeit der Chromophorabstände.

8 Zusammenfassung

Das Leitmotiv dieser Arbeit war der Aufbau multichromophorer nanoskopischer Systeme, die aufgrund der Anwesenheit mehrerer Farbstoffe Leistungen hervorbringen können, für die der einzelne Farbstoff zu schwach oder gar nicht geeignet ist. Ein entscheidendes Kriterium war dabei die geeignete Molekülarchitektur. Als Chromophor-Einheiten dienten Rylensfarbstoffe, die sich neben ihren guten Funktionalisierbarkeiten durch hohe photochemische Stabilitäten sowie nahezu quantitative Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnen. Diese Kombination vereinfacht spektroskopische Untersuchungen und macht eine Untersuchung der Chromophor-Chromophor Wechselwirkungen auf Einzelmolekül-Niveau möglich.

Thematisch wurde die Arbeit in zwei Gebiete unterteilt. Der erste Teil beschäftigte sich mit dem Einbau ein und desselben Chromophortyps und hatte vor allem die Erhöhung des Absorptionsquerschnitts und der Fluoreszenzintensität zum Ziel. Im zweiten Teil kamen verschiedene Chromophortypen zum Einsatz, mit deren Hilfe ein vektorieller Energietransfer möglich ist.

Im Rahmen des dritten Kapitels gelang der Einbau von Perylencarbonsäureimiden in die Gerüststruktur formpersistenter Polyphenylen-Dendrimere. Entscheidend hierbei war die Verknüpfung der Farbstoffe mit dem Cyclopentadienon-Verzweigungsbaustein. In Abhängigkeit von der Position, in der die Chromophore in den Verzweigungsbaustein eingeführt werden, erfolgt der Einbau der Farbstoffe entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette des Dendrimers (Abbildung 231). Die daraus resultierenden unterschiedlichen dreidimensionalen Strukturen der Dendrimere führen zu unterschiedlichen optischen Eigenschaften. So zeigt das kompakter gebaute Dendrimer **74** aufgrund kleiner Chromophorabstände starke Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren, die in **88** dank des vergrößerten Durchmessers nicht detektiert werden können. Nichtsdestotrotz ist die Fluoreszenzquantenausbeute beider Systeme nahezu quantitativ. Verbunden mit dem linearen Anstieg des Extinktionskoeffizienten führt dies zu einer hohen Fluoreszenzintensität. Dies gilt besonders für die zweite Generation des β -verknüpften Dendrimers **90**, das mit 24 PDI-Chromophoren bestückt, einen

Extinktionskoeffizienten von $1090000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0.95 aufweist. In einzelmolekülspektroskopischen Untersuchungen konnte sowohl für **74** als auch für **88** gezeigt werden, dass sich diese multichromophoren Systeme aufgrund effektiver Singulett-Singulett-Auslöschung als Einzelphotonenemitter verhalten. Die starken Wechselwirkungen in **74**, die zu einer erhöhten Triplett-Quantenausbeute führen, reduzieren jedoch die Effektivität gegenüber schwach wechselwirkenden Multichromophoren.

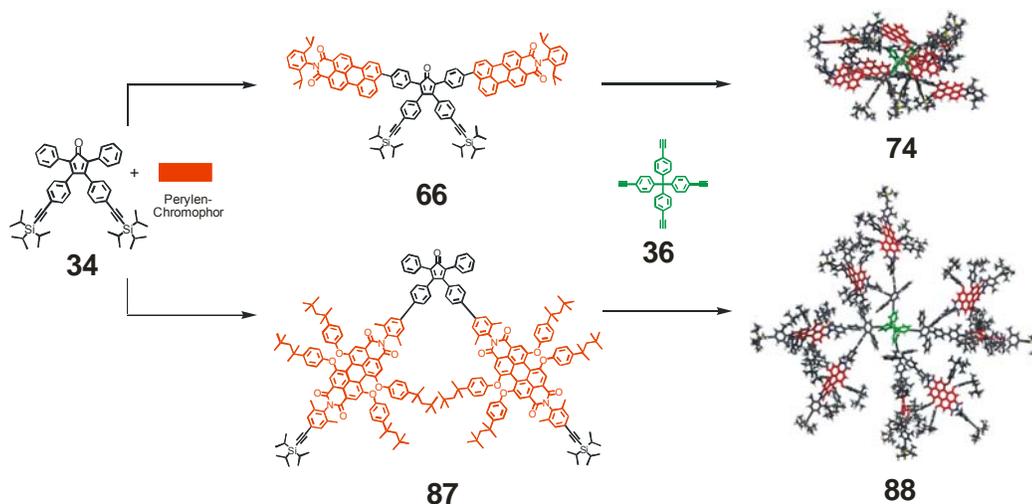


Abbildung 231: Strukturformeln der α - bzw. β -verknüpften Verzweigungsbausteine **66** und **87** sowie die 3D-Strukturen der resultierenden ersten Generationen **74** und **88**

Die Kapitel vier und fünf beschäftigen sich mit alternativen Möglichkeiten, Chromophore in eine definierte Geometrie einzubauen. In Kapitel vier dienten dafür Ethinyl-verbrückte Dendrimere als Gerüststruktur. Mit den Chromophoren **116** und **128** ist es dabei gelungen, den PDI-Farbstoff selbst als Verzweigungsbaustein zu funktionalisieren (Abbildung 232). Auf diese Weise wird die aufwendige Synthese der Cyclopentadienon-Bausteine, wie sie für den Aufbau von Polyphenylen-Dendrimern benötigt werden, umgangen, und die resultierenden Dendrimer verfügen zusätzlich über keinerlei Konstitutionsisomere. Dadurch wird eine verlässlichere Aussage über intramolekulare Chromophorabstände möglich. Eine Variation der Multiplizität der Verzweigungsbausteine wurde durch ein unterschiedliches Substitutionsmuster über die Imidstruktur bzw. über die *bay*-Region der Chromophore erreicht. Die jeweils ersten Generationen **126** und **139** zeigen in unpolarem

Lösemittel hohe Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten (Abbildung 232). In polaren Lösemitteln tritt eine Fluoreszenzlöschung des *bay*-verknüpften Multichromophors **139** auf, die auf einen Elektronentransfer von den Ethinyl-Gruppen zum zentralen PDI-Chromophor zurückgeführt werden konnte. Anhand von Modell-Chromophoren, die den zentralen PDI-Chromophor sowie die PDI-Chromophore der Peripherie repräsentieren, konnte eine klare Abhängigkeit des Elektronentransfers von der *bay*-Verknüpfung der Chromophore dargelegt werden. Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass auch **126** und **139** Einzelphotonenemitter darstellen. Ihre Effizienz ist dabei mit denen der multichromophoren Polyphenylen-Dendrimere des dritten Kapitels vergleichbar. Im Gegensatz zu PMI-beladenen Multichromophoren werden diese hohen Effektivitäten aber in Abwesenheit von Sauerstoff erreicht. Daher sind PDI-beladene Multichromophore für den Einsatz als Einzelphotonenquellen in den sauerstofffreien Umgebungsbedingungen optoelektronischer Bauteile besser geeignet.

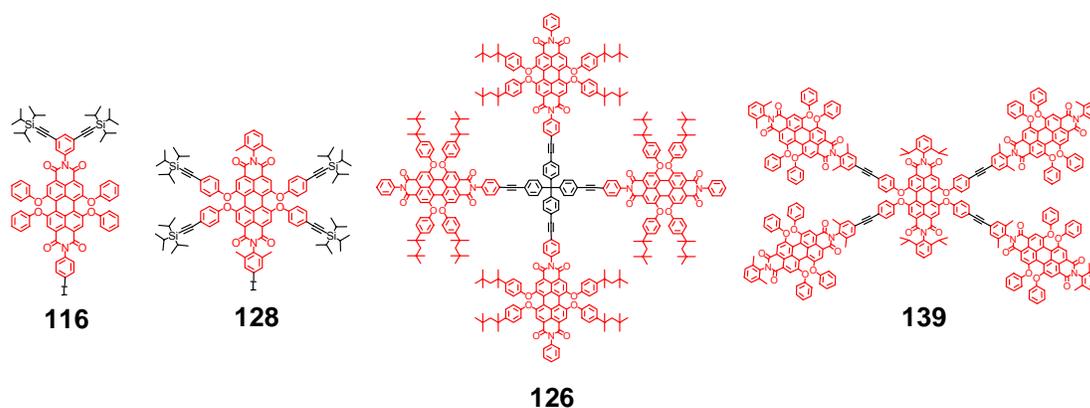
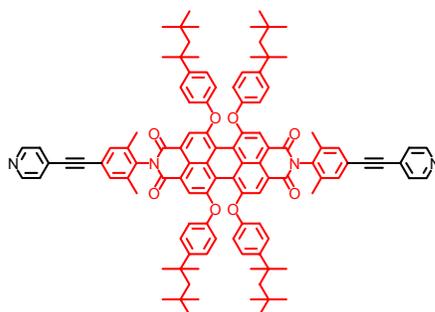


Abbildung 232: Strukturformeln der Verzweigungsbausteine 116 und 128 sowie der Ethinyl-verknüpften Multichromophore 126 und 139

Eine Möglichkeit, PDI-Chromophore über eine nicht-kovalente Bindung in geordnete Strukturen zu bringen, war Gegenstand des vierten Kapitels. Durch die Einführung von Pyridin-Funktionen in die Imidstruktur konnte der PDI-Chromophor **155** erfolgreich in Übergangsmetall-vermittelten Selbstorganisationen eingesetzt werden (Abbildung 233). Die Verwendung unterschiedlicher Platin-Verbindungen bietet dabei eine elegante Methode den intramolekularen Abstand der Chromophore um wenige Ångström zu variieren.



155

Abbildung 233: Strukturformel des Pyridin-funktionalisierten PDI-Chromophors 155

Ziel des sechsten Kapitels war es, multichromophore Polyphenylen-Dendrimere für den Einsatz als Fluoreszenzsonden in biologischen Systemen zugänglich zu machen. Die hohen Fluoreszenzintensitäten sollten dabei für eine hohe Sensitivität gegenüber einem Analyten sorgen. Durch die Verwendung des Verzweigungsbausteins **87** und eines geeigneten Kernbausteins gelang die Darstellung des in organischen Lösemitteln hoch fluoreszenten Multichromophors **173** (Abbildung 234). Die geschützte Carbonsäure stellt dabei eine universelle Ankergruppe dar. Der Einsatz eines TEG-funktionalisierten Cyclopentadienon-Bausteins führte aber nicht zur Einführung der benötigten Wasserlöslichkeit. Dieses Ziel konnte durch eine Variation der Syntheseführung erreicht werden. Hierbei erfolgt die Einführung der Wasserlöslichkeit nicht durch hydrophobe Ketten auf der Oberfläche, sondern durch eine Sulfonierung der PDI-Chromophore in der Gerüststruktur des Dendrimers. Dazu wurden PDI-Chromophoren in das Dendrimer eingebaut, die unsubstituierte Phenoxygruppen tragen. Die Sulfonierung von **185** führt auch tatsächlich zur Wasserlöslichkeit. Allerdings erlischt die Fluoreszenz in Wasser fast vollständig. Systematische Untersuchungen an (multi-)chromophoren Systemen die einen, zwei, drei, fünf und mit **186** sechs sulfonierte Chromophore tragen, zeigten den klaren Trend, dass mit Zunahme der Chromophoranzahl die Fluoreszenzquantenausbeute in Wasser sinkt. FCS-Messungen legen eine Konzentrationsabhängigkeit dieses Effektes nahe. So tritt oberhalb von 10^{-10} mol/L eine Fluoreszenzlöschung auf, die unterhalb dieser Konzentration nicht beobachtet werden kann. Der Einsatz von **186** als Fluoreszenzsonde in diesen niedrigen Konzentrationsbereichen ist daher Gegenstand weiterführender Studien.

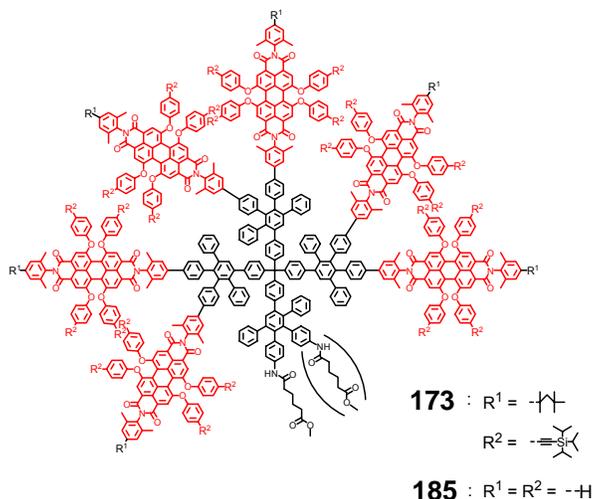


Abbildung 234: Strukturformeln der multichromophoren Polyphenylen-Dendrimere 173 und 185, die als Ankergruppe eine Carbonsäure-Funktion tragen

Das siebte und letzte Kapitel der Arbeit war dem Einbau verschiedenartiger Chromophore in ein multichromophores System gewidmet. Von Interesse war dabei der gerichtete Energietransfer. Inspiriert durch die Lichtsammelkomplexe der Natur wurde zunächst die Triade **215** aus 16 NMI-Einheiten, vier PDI-Einheiten und einem zentralen TDI-Chromophor aufgebaut (Abbildung 235). Durch die Wahl der geeigneten Chromophore erfolgt die Absorption über den gesamten sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung. Trotzdem kann jeder Chromophor gezielt angeregt werden, was für Energietransferstudien von großem Vorteil ist. Die großen Überlappungsintegrale zwischen Emission und Absorption sowie die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten garantieren einen effektiven Energietransfer. Durch die Darstellung der entsprechenden NMI-PDI- und PDI-TDI-Diade konnte gezeigt werden, dass ein 100%iger Energietransfer vom NMI aufs PDI stattfindet und der Energietransfer vom PDI aufs TDI mit 96% ähnlich hoch ist. So führt die Anregung der NMI-Chromophore in **215** fast ausschließlich zur Fluoreszenz des TDI-Chromophors bei 700 nm. Zusätzlich ist mit **225** ein Kernbaustein dargestellt worden, der durch die Möglichkeit der Fixierung auf einem Halbleitermaterial den Weg zur Verwendung eines solchen Lichtsammlers zur Ladungstrennung in Solarzellen ebnet (Abbildung 235).

Aufbauend auf den Ergebnissen des Lichtsammlers wurde dann ein Konzept erstellt, in dem Rylen-Chromophore zum Aufbau eines molekularen Drahtes Verwendung finden.

Dabei stellt ein NMI-Chromophor den Donor, ein oder mehrere PDI-Chromophore die Brücke und ein TDI-Chromophor den Akzeptor dar. Die Synthesestrategie wurde so gewählt, dass auf einfache Weise eine Verlängerung des PDI-Brückenelementes möglich ist. So kann die Effizienz des Energietransportes in Abhängigkeit des Abstandes untersucht werden. Mit der Triade **247** gelang die Darstellung eines ersten Vertreters eines solchen molekularen Drahtes (Abbildung 235). Nach der Anregung des Donor erfolgt dabei ein 100%iger Energietransfer vom NMI aufs TDI.

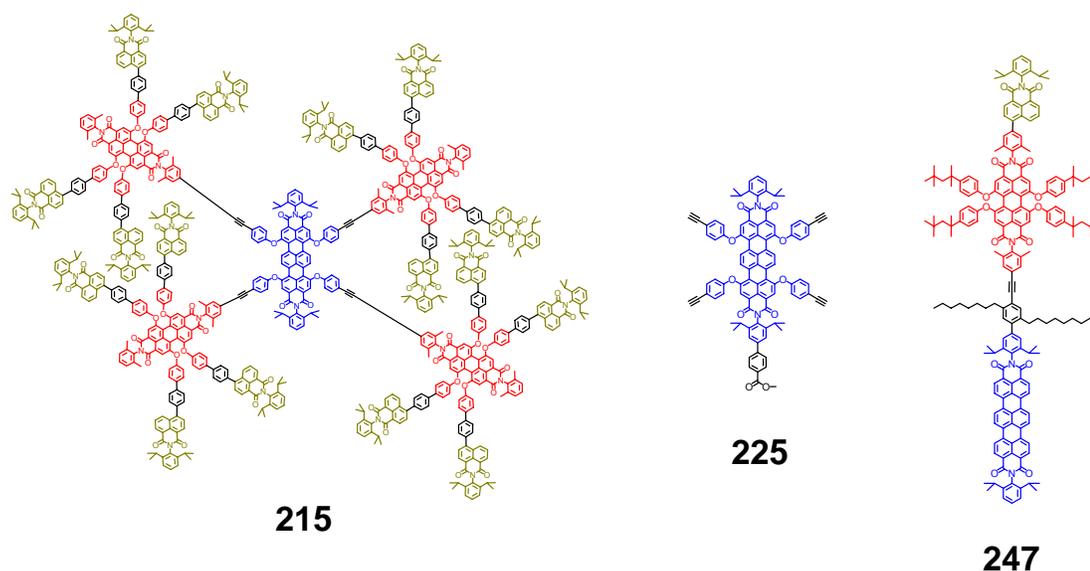


Abbildung 235: Strukturformeln der Triaden **215** und **247** sowie des Carbonsäurefunktionalisierten TDI-Kernbausteins **225**

Insgesamt betrachtet ist es in dieser Arbeit gelungen, Rylencarbonsäureimide durch geeignete Funktionalisierung zum Aufbau multichromophorer nanoskopischer Systeme heranzuziehen. Dabei sind die Eigenschaften eng mit der Molekülarchitektur verknüpft. Verschiedene Anwendungen, wie der Einsatz als Einzelphotonenquelle, als Fluoreszenzsonde oder als Lichtsammelkomplex in Solarzellen, zeigten das Potential dieser hier beschriebenen Systeme.

9 Exkursionen

9.1 Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen

Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen, wie sie die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion darstellt, bieten in der modernen präparativen Chemie eine Fülle an synthetischen Möglichkeiten. Sie erlangte vor allem in Form von Kreuzkupplungen zwischen metallorganischen Verbindungen und organischen Elektrophilen steigende Bedeutung, da sie den direktesten Weg zur Knüpfung von C-C-Bindungen darstellt. Seit ihrer Entdeckung vor gut 30 Jahren^{283,284} hat sich die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion zu einer sehr vielseitigen und selektiven Reaktion entwickelt. Sie basiert auf einer Transmetallierung verschiedener organometallischer Nucleophile. So werden Organostannane (Stille-Reaktion),^{285,286} siliziumorganische Verbindungen (Hiyama-Reaktion),²⁸⁷ zinkorganische Verbindungen (Negishi-Reaktion)²⁸⁸ oder magnesiumorganische Verbindungen (Kumada-Reaktion)²⁸⁹ verwendet. Für die beiden in dieser Arbeit verwendeten Palladium-katalysierten Reaktionen kommen bororganische Verbindungen (Suzuki-Reaktion)^{97,290} und Kupfer-Acetylid Verbindungen (Hagihara-Reaktion)^{103,104,106} zum Einsatz.

Obwohl viele verschiedene Metallorganyle in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen eingesetzt werden können, basieren diese C-C-Verknüpfungen auf einem gemeinsamen Mechanismus (Abbildung 236). Bei dem Katalysator handelt es sich um Pd(0)- bzw. Pd(II)-Komplexe mit Phosphor-, Stickstoff- oder Arsen-Liganden. Am gebräuchlichsten sind Palladium-Phosphin-Liganden, insbesondere Triphenylphosphin (PPh₃). In den meisten Fällen ist eine Pd(0)-Spezies die katalytisch aktive Substanz. Aufgrund höherer Stabilität wird jedoch oft ein Pd(II)-Komplex verwendet, der *in situ* durch Reduktion mittels Reaktion mit den Reaktanden, dem Lösemittel oder dem Liganden in die aktive Pd(0)-Spezies überführt wird. Ist der aktive Palladium-Komplex einmal vorhanden, setzt sich der vereinfachte Mechanismus aus drei Hauptschritten zusammen. Als erster Schritt erfolgt eine oxidative Addition der C-X-Bindung des Elektrophils R¹-X an Pd⁰L₂, wobei der Komplex **A** gebildet wird. Durch eine Transmetallierung wird R² von der metallorganischen Verbindung auf das Palladium übertragen, wobei der Komplex **B**

entsteht. Im abschließenden Schritt wird durch eine reduktive Eliminierung das Kreuzkupplungsprodukt R^1-R^2 gebildet und der Katalysator Pd^0L_2 regeneriert.

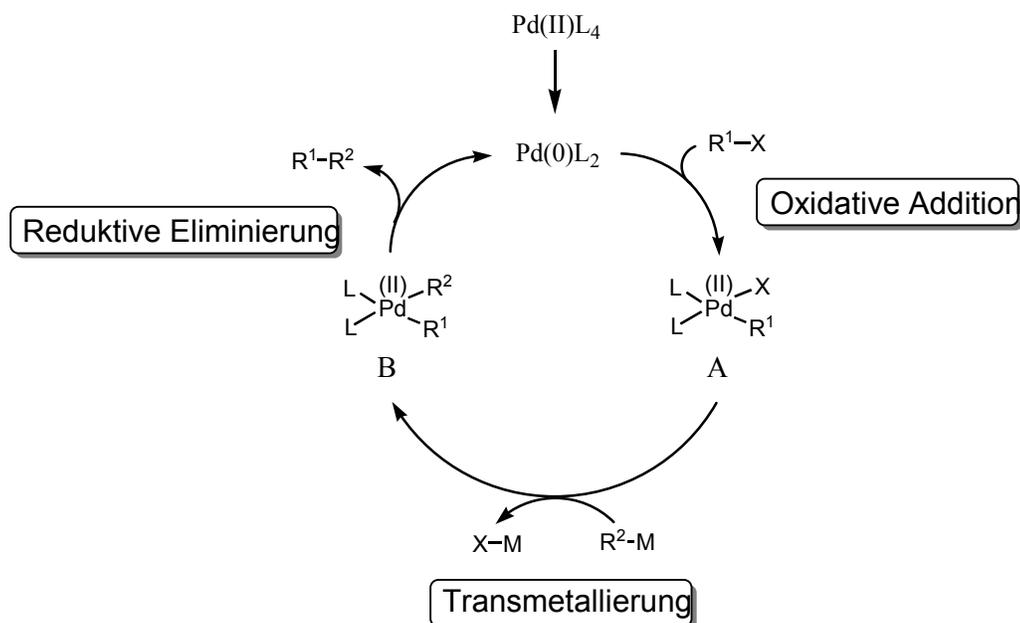


Abbildung 236: Verallgemeinerter Mechanismus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung

9.1.1 Suzuki-Reaktion

Bei der Suzuki-Reaktion wird eine bororganische Verbindung (Aryl-, Alkenyl- oder Alkylborane) mit einem Aryl- oder Alkenylhalogenid unter C-C-Bindungsbildung umgesetzt.

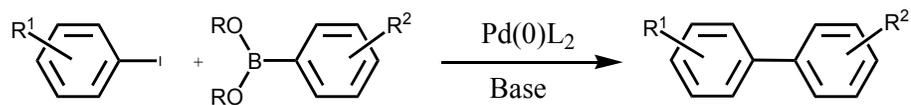


Abbildung 237: Reaktionsschema der Palladium-katalysierten Suzuki-Kupplung

Die zur Transmetallierung reaktive Spezies wird durch Reaktion der bororganischen Verbindung mit einer Base gebildet, wobei ein tetravalentes Boratom entsteht.⁹⁷ Die Wahl der richtigen Base ist daher ein wichtiger Schritt für eine erfolgreiche Umsetzung. Häufig verwendete Basen sind Kaliumcarbonat, Kaliumtriflat oder Natriumhydroxid.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist meist vom elektrophilen Partner abhängig, wodurch sich folgende Reihenfolge ergibt: $I > OTf > Br \gg Cl$ ⁹⁷ Als Lösemittel dient Benzol, Dimethylether oder ein Zweiphasengemisch aus Wasser und Toluol, wobei oft Ethanol als Phasenvermittler eingesetzt wird.

Viele bororganischen Verbindungen sind kommerziell erhältlich. Synthetisch lassen sich Arylbor-Verbindungen durch eine Grignard-Reaktion oder Lithiierung eines Arylhalogenids und anschließende Substitution mit einem Boronsäureester in das entsprechende Boronsäurederivat überführen. Viele funktionelle Gruppen wie Carbonylfunktionen, Carbonsäureimidstrukturen oder Amine tolerieren den Einsatz von magnesium- oder lithiumorganischen Verbindungen nicht, da sie die freien Elektronenpaare der funktionellen Gruppe elektrophil angreifen. Diese Unverträglichkeit gilt auch für die in dieser Arbeit verwendeten Tetraphenylcyclopentadienone und Perylenimide. Für derart funktionalisierte Substanzen bietet sich die von *M. Miyaura* entwickelte Palladium-katalysierte Kupplung von Borverbindungen mit Arylhalogeniden an.^{97,98} Der eigentlichen Suzuki-Kupplung ist dabei eine weitere Palladium-katalysierte Reaktion vorangestellt, in der ein Arylhalogenid mit einer Diboron-Verbindung in die entsprechende bororganische Verbindung überführt wird. So können Boronsäurederivate ohne Einsatz von Schutzgruppe für Funktionen wie Ester, Ketone, Cyano- oder Aminogruppen dargestellt werden. In der Verwendung von Tetraphenylcyclopentadienonen und Rylencarbonsäureimiden hat sich der Einsatz von Bis(pinakolato)diboron als Diboron-Verbindung bewährt.^{28,54,96} Synthetisch ist dabei zu beachten, dass die Boronsäureester-Derivate während der Reinigung mit dem sauren Kieselgelmaterial in Wechselwirkung treten. Im Verlauf der Chromatographie wird so immer mehr des Produktes vom Kieselgel absorbiert. Dies hat einen erheblichen Verlust an Produkt zur Folge, weshalb sich der Aufarbeitung meist nur eine kurze Filtration über wenig Kieselgel anschließt. Eine vollständige Abtrennung von eventuellen Homokupplungen und dehalogenierten Produkten ist auf diesem Wege aber nicht möglich, was für nachfolgende Reaktionen beachtet werden muss.

9.1.2 Hagihara-Reaktion

Die Hagihara-Reaktion eignet sich zur Umsetzung von terminalen Alkinen mit Vinyl- oder Arylhalogeniden bei Erhalt der Dreifachbindung.

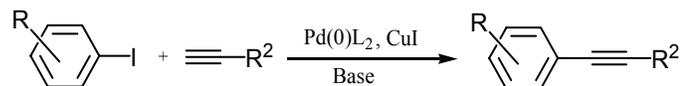


Abbildung 238: Reaktionsschema der Palladium-katalysierten Hagihara-Reaktion

Als Transmetallierungs-Agenz dient ein Kupfer-Acetylid, das sich *in situ* aus dem umzusetzenden Alkin und dem als Co-Katalysator zugesetzten Kupferiodid bildet. Die zur Deprotonierung des terminalen Alkins notwendige Base wird in Form verschiedenartiger Amine wie Triethylamin, Piperidin oder Pyrolidin zugesetzt. Als Lösemittel dient zumeist THF. Je nach Reaktionstyp können aber auch polar-aprotische Lösemittel, wie DMF oder DMSO, sowie polar-protische, wie Alkohole oder Wasser, eingesetzt werden. Die Reaktionstemperatur variiert je nach Reaktivität der eingesetzten Reaktanden. Im Allgemeinen gelten Iod-Verbindungen als reaktiver als Brom bzw. Chlor-Verbindungen (Reaktivität: I > OTf > Br >> Cl), sodass Iod-Verbindungen oft schon bei Zimmertemperatur umgesetzt werden können, wogegen es bei Brom-Verbindungen einer erhöhten Reaktionstemperatur bedarf.

Als Nebenreaktion einer Hagihara-Reaktion tritt oft eine Kupfer-vermittelte, oxidative Dimerisierung der terminalen Alkinen zum entsprechenden Bisacetylen auf (Abbildung 239).²⁹¹ Diese Reaktion ist unter dem Namen „Glaser-Kupplung“ bekannt und ist stark vom Gehalt an Sauerstoff während der Reaktion anhängig. Aus dem Grund muss darauf geachtet werden, die Hagihara-Reaktion unter Inertgasatmosphäre durchzuführen. Das Arbeiten unter wasserfreien Bedingungen, wie sie viele ältere Arbeiten zu Hagihara-Reaktionen propagieren, ist dagegen nicht notwendig, wie neuere Arbeiten zur Verwendung von Wasser als Lösemittel zeigen.^{292,293}

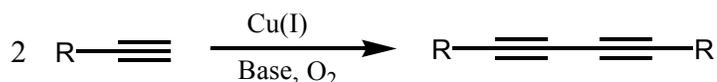


Abbildung 239: Reaktionsschema der Kupfer-vermittelten, oxidativen Glaser-Kupplung

9.2 Quantenkryptographie

Die Verschlüsselung der Information innerhalb der Quantenkryptographie basiert auf dem sogenannten „one time pad“-Verfahren. Der zur Verschlüsselung der Nachricht benötigte Schlüssel ist in diesem Fall genauso lang wie die Nachricht selber. Abbildung 240 verdeutlicht das „one time pad“-Verfahren. Die Nachricht des Senders (Alice) wird in Form von Nullen und Einsen übermittelt. Zu dieser Nachricht wird ein Schlüssel in Form von Einsen und Nullen addiert ($1 + 1 = 0$; $1 + 0 = 1$; $0 + 0 = 0$), wobei die verschlüsselte Nachricht erhalten wird. Wenn der Empfänger (Bob) in Besitz des Schlüssels ist, kann er die Nachricht in ihre Ausgangsform zurückführen. Die Übermittlung der verschlüsselten Nachricht kann dabei in einem offenen, nicht abhörsicheren Kanal erfolgen, solange nur Alice und Bob über den Schlüssel verfügen. Ein Spion (Eva), der die verschlüsselte Nachricht erhält, kann mit ihr nichts anfangen. Auch nicht mit dem rechenstärksten Computern, da ihre Sicherheit nicht auf der mathematischen Komplexität beruht. Damit reduziert sich die Gefahr des Abhörens auf die Übertragung des Schlüssels.

Alice								
Nachricht	0	1	1	0	1	0	0	1
Schlüssel	1	0	0	1	1	0	1	0
Summe = chiffrierte Nachricht	1	1	1	1	0	0	1	1
Bob								
chiffrierte Nachricht	1	1	1	1	0	0	1	1
Schlüssel	1	0	0	1	1	0	1	0
Summe = Nachricht	0	1	1	0	1	0	0	1

Abbildung 240: Vorgehensweise beim „one time pad“-Verfahren zur Verschlüsselung und Entschlüsselung einer Nachricht. Alice ist der Sender der Nachricht, Bob der Empfänger

An diesem Punkt setzt die Quantenkryptographie an. In der Quantenkryptographie wird dieser Schlüssel mit Hilfe von einzelnen Photonen übertragen. Grob gesagt, nutzt die Quantenkryptographie die Tatsache aus, dass es nicht möglich ist, zwei Zustände eines

Photons genau zu bestimmen. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation schließt die präzise Messung einer Eigenschaft eines Photons die präzise Messung einer anderen Eigenschaft aus. In der Quantenkryptographie unterscheidet man zwei Arten der Schlüsselübertragung, basierend auf der Verwendung von Ein- oder Zweiteilchensystemen. In beiden Systemen kann erfolgreich festgestellt werden, ob ein eventueller Schlüssel von einer dritten Person abgehört wurde und somit die sichere Übertragung gefährdet ist. Im Folgenden soll exemplarisch nur auf das Einteilchensystem eingegangen werden, dass aufgrund seiner Erfinder *C. H. Bennett* und *G. Brassard* und des Veröffentlichungsjahres 1984 unter der Bezeichnung „BB84“ bekannt ist.^{294,295}

Zur Übertragung des Schlüssels schickt Alice Bob nacheinander einzelne Photonen. Diese Photonen werden von Alice zufällig in eine von vier Schwingungsrichtungen polarisiert. Jeweils zwei dieser Schwingungsrichtungen sind orthogonal zueinander und entstammen einer Basis. So schwingen die Photonen entweder horizontal (\rightarrow), vertikal (\updownarrow) (und entstammen der \oplus -Basis) oder diagonal, also -45° (\searrow) und $+45^\circ$ (\nearrow) (und entstammen der \otimes -Basis). Alice wählt für den Bitwert „1“ einen vertikalen (\updownarrow) oder $+45^\circ$ (\nearrow) polarisierten Zustand und für den Bitwert „0“ den horizontalen (\rightarrow) oder -45° (\searrow) polarisierten Zustand. Für jedes Photon, das Alice verschickt, verzeichnet sie die, wie erwähnt, zufällige gewählte Polarisation in einer Liste.

Zur Detektion der Polarisationsausrichtung der Photonen werden Polarisationsfilter benutzt. Aus quantenmechanischen Gründen, die mit unserer allgemeinen Vorstellungskraft schwer vereinbar sind, lassen sich mit einem Polarisationsfilter nur solche Photonen fehlerlos detektieren, die orthogonal, also um 0° oder 90° , ausgerichtet sind. Mit einem horizontalen Polarisationsfilter werden also horizontal polarisierte Photonen erkannt, da sie den Filter zu 100 % passieren. Vertikal polarisierte Photonen werden zu 100% von dem Filter absorbiert und können somit als vertikal polarisierte Photonen erkannt werden (Photonen der \oplus -Basis können mit einem Filter der \oplus -Basis zu 100% erkannt werden). Genauso gestaltet es sich bei einem Polarisationsfilter von $+45^\circ$. Photonen der Polarisation $+45^\circ$ passieren den Filter, Photonen von -45° werden absorbiert. Photonen der \otimes -Basis können also mit einem Filter der \otimes -Basis zu 100% erkannt werden. Das für die Quantenkryptographie Entscheidende passiert dann, wenn ein Photon auf einen Filter der falschen Basis trifft. Zum einen ist das Ereignis, ob das Photon den Filter

passiert oder absorbiert wird, rein zufällig, also mit einer 50%igen Wahrscheinlichkeit belegt, zum anderen wurde das Photon, falls es den Filter passiert, in eben diese Polarisation verändert. Ein diagonal ($+45^\circ$ oder -45°) polarisiertes Photon ist, nachdem es einen horizontalen Polarisationsfilter passiert, selber horizontal polarisiert und nicht mehr als ehemals diagonal polarisiert zu identifizieren. Daher ist eine Messung mit beiden Polarisationsfiltern nicht möglich, da bei der Wahl des falschen Filters entweder das Photon absorbiert wurde oder die Polarisation geändert wurde.

Bob besitzt zum Empfang der Photonen einen Polarisationsfilter der \oplus -Basis und einen der \otimes -Basis. Vor der Messung jedes einzelnen Photons wählt Bob zufällig einen der beiden Filter aus. Wählt er einen Filter, welcher der Ausrichtung des Photons entspricht, so detektiert er zu 100% ein Photon und kann diesem Photon einen Bitwert („1“ oder „0“) zuweisen. Das entscheidende ist, dass bei der Wahl des falschen Filters mit 50% Wahrscheinlichkeit trotzdem ein Photon gemessen wird. Bei den anderen 50% passiert das Photon den Filter nicht. Bob notiert sich für jedes am Polarisationsfilter ankommende Photon sowohl den Filter als auch das Messergebnis.

Nachdem eine große Zahl an Photonen übermittelt wurde, tauschen Alice und Bob über eine öffentliche Leitung (E-Mail, Telefon) die Liste ihrer verwendeten Basen (aber weder Polarisationsausrichtung von Alice, noch Messergebnis von Bob) aus. Diejenigen Einträge, die eine unterschiedliche Basis aufzeigen, werden von beiden gestrichen. Die verbleibenden Einträge, bei denen Alice und Bob die gleichen Basen verwendet haben, ergeben hintereinander gereiht den Rohschlüssel. Die Bitfolge des Rohschlüssels ist zufällig, da sowohl die Wahl der Polarisation (und damit der Bitreihenfolge) von Alice als auch die Wahl der Filter von Bob zufällig geschahen.

Der Rohschlüssel kann aber noch nicht als Schlüssel verwendet werden. Zuerst muss festgestellt werden, ob die Übertragung der Bitfolge nicht von einem Spion (Eva) abgehört wurde. Dazu vergleichen Alice und Bob öffentlich einen Teil des Rohschlüssels auf Übereinstimmung. Stimmt die Bitfolge überein, wurde die Übertragung nicht abgehört. Der Rest des Rohschlüssels, der nicht zum Vergleich benutzt wurde, kann nun von Alice zur Verschlüsselung der Nachricht und von Bob zur Entschlüsselung (wie es in Abbildung 240 für das „one time pad“-Verfahren beschrieben wurde) verwendet werden. Kommt es zu Unstimmigkeiten in der Bitreihenfolge, so können Alice und Bob sicher sein, dass die

Übertragung abgehört wurde und die gesamte Prozedur der Photonenübertragung muss auf einem anderen Kanal wiederholt werden.

Alice	Bitfolge	1	0	1	0	0	1	1	1	1	0	1	0	0
	Basis	⊗	⊕	⊗	⊗	⊕	⊗	⊕	⊕	⊗	⊕	⊕	⊕	⊗
	Polarisation	↗	→	↗	↘	→	↗	↑	↑	↗	→	↑	→	↘
Bob	Basis	⊗	⊗	⊕	⊗	⊕	⊕	⊗	⊕	⊕	⊕	⊗	⊕	⊕
	Ergebnis	1	1	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	0
Beide	Rohschlüssel	1	-	-	0	0	-	-	1	-	0	-	0	-

Abbildung 241: Übertragung des Rohschlüssels durch Polarisationszustände von Photonen

Wieso kommt es aber bei einer Abhöraktion zwangsläufig zu einer Unstimmigkeit in der Bitreihenfolge des Rohschlüssels von Alice und Bob? Dazu muss die Aktion des Abhörens genauer betrachtet werden. Da die Informationen von Alice an Bob in Form einzelner Photonen übertragen werden, ist es Eva nicht möglich, nur einen Teil der Informationsträger abzuzweigen und den Rest unbemerkt an Bob weiterzuleiten. Will Eva die von Alice gesendeten Informationen abhören, so muss sie jedes einzelne Photon abfangen und wie Bob die Polarisation durch die beiden Polarisationsfilter bestimmen. Danach ist eine Weiterleitung des gleichen Photons an Bob nicht möglich, da die Messung an dem Photon den Zustand des Photons zerstört hat. Aus diesem Grund ist ja auch die erneute Messung des Photons mit dem anderen Filter nicht möglich. Die erste Messung hat den Informationsgehalt des Photons zerstört. Das Photon muss also erneut entsprechend polarisiert und an Bob verschickt werden. Eva bleibt nichts anderes übrig, als ebenfalls durch die zufällige Wahl der Filter die Polarisation der Photonen zu bestimmen, Messergebnis und Filter zu notieren und die Photonen der von ihr gemessenen Polarisation an Bob zu senden. So wie Bob wird Eva zu 50% die gleiche Basis wie Alice wählen und somit 50% der Bitfolge richtig messen und somit auch 50% der Photonen mit der „richtigen“ Polarisation an Bob schicken. Bei den anderen 50% wählt Eva den falschen Filter und leitet somit 50% der gemessenen Photonen falsch weiter. Diese falsch weitergeleiteten Photonen befinden sich nun in einem um 45° gedrehten Zustand, da Eva

den falschen Filter wählte und entsprechend der Absorption oder dem Durchkommen des Photons durch ihren Filter die Polarisation bestimmt. Dass sie den falschen Filter wählte, weiß sie ja nicht. Für diese falsch weitergeleiteten Photonen wählt Bob mit 50% Wahrscheinlichkeit ebenfalls den Filter der falschen Basis. Dieser Filter entspricht aber den von Alice entsendeten Photonen, und das Ergebnis geht somit in die Bitfolge des Rohschlüssels ein. In 50% der Fälle misst Bob für diese Photonen einen falschen Bitwert. So ergibt es sich, dass 25% der Bitfolge des Rohschlüssels fehlerhaft ist, sobald die Datenleitung abgehört wurde. Die Abhörattacke kann also nicht unbemerkt bleiben, solange ein genügend großer Teil des Rohschlüssels von Alice und Bob auf Ihrer Richtigkeit hin überprüft wird.

9.3 Einzelmolekülspektroskopie

Seit der Erfindung des Mikroskops im Laufe des 17. Jahrhunderts wurde die Möglichkeit der Objekt-Vergrößerung immer wieder durch den technischen Fortschritt verbessert. So können z. B. Zellen und sogar darin enthaltenen Organellen wie Mitochondrien oder der Zellkern mit einem normalen Lichtmikroskop untersucht werden. Die Auflösung eines solchen Lichtmikroskops ist aber beschränkt. Teilchen von weniger als 200 nm können aus physikalischen Gründen nicht aufgelöst werden. Die Beobachtung einzelner Moleküle ist auf diese Weise also nicht möglich. Dabei kann aber gerade die Untersuchung am einzelnen Molekül Informationen preisgeben, die in Ensemblemessungen der Mittelung der Beobachtungen zu Opfer fallen.

Die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM)²⁹⁶ und die Rastertunnelmikroskopie (scanning tunnel microscopy, STM)²⁹⁷ waren die ersten Möglichkeiten, einzelne Moleküle zu beobachten und zu untersuchen. Ein Verfahren Moleküle optische zu detektieren, stellt die Einzelmolekülspektroskopie (single molecule spectroscopy, SMS) dar.¹²⁷ Sie hat sich in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Methode bei der Untersuchung von Chromophoren auf Einzelmolekül-Niveau entwickelt, besonders wenn zur Detektion die Fluoreszenz von Chromophoren verwendet wird. Nach anfänglichen Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen wurde mit Anfang der 1990er Jahre die Visualisierung einzelner Chromophore bei Raumtemperatur möglich.²⁹⁸ Zur Detektion einzelner Chromophore bedarf es zweier Voraussetzungen an das System. Zum einen müssen die Chromophore räumlich gut voneinander separiert vorliegen, damit auch nur ein Chromophor im Anregungsfokus vorliegt. Zum anderen muss ein genügend großes Signal-Rausch-Verhältnis gewährleistet werden. Zur Realisierung der räumlichen Trennung wird der zu untersuchende Stoff im Allgemeinen in einer sehr hohen Verdünnung ($<10^{-10}$ mol/L) (zum Beispiel in einer Polymermatrix eingebracht) untersucht. Bei der Untersuchung von fluoreszierenden Molekülen, wie sie die in dieser Arbeit vorgestellten Chromophore darstellen, muss für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis das Anregungslicht vom wesentlich schwächeren Fluoreszenzlicht getrennt werden. Ebenso ist ein großer Absorptionsquerschnitt (die Möglichkeit pro Volumen des Moleküls Photonen einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren) und eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute des zu untersuchenden Moleküls hilfreich. Bei der Fluoreszenzmikroskopie unterscheidet man zwischen der Nahfeld- (near-field scanning optical microscopy, NSOM), der

konfokalen Weitfeld- (confocal wide-field (oder auch far-field) scanning optical microscopy), der defokussierten Weitfeld- (defocused wide-field scanning optical microscopy) und der Totalreflektion–Messanordnung (total internal reflection fluorescence microscopy, TIRFM). Gegenstand dieser Arbeit sind nur Untersuchungen der konfokalen Weitfeld-Messanordnung, weshalb im Folgenden nur näher auf diesen Typ eingegangen wird.

9.3.1 Die konfokale Fluoreszenzmikroskopie

Die konfokale (zweifach fokussierte) Fluoreszenzmikroskopie ist eine Mikroskopietechnik, mit der es möglich ist, dreidimensionale Abbildungen des zu untersuchenden Materials zu erhalten. Dazu werden die in sehr geringer Konzentration vorliegenden Chromophore in einer kondensierten Phase oder auf der Oberfläche räumlich separiert und durch Einstrahlung von monochromatischem Laserlicht durch ein Objektiv angeregt. Die Fluoreszenz der Farbstoffe wird mit einem Objektiv mit hoher numerischer Apertur detektiert. Die dreidimensionale Auflösung ist möglich, da der konfokale Messaufbau alles Licht, das nicht von der Brennebene des Objektivs ausgeht, auszublenden vermag. Tastet man nun mit dieser Brennebene das zu untersuchende Material dreidimensional ab, so erhält man auch ein dreidimensionales Bild. Durch die Möglichkeit, alles Licht, was nicht von dem sehr kleinen Anregungsfokus herrührt, auszublenden, kann auch eine gezielte Anregung und Detektion einzelner separierter Chromophore erfolgen. Durch das Einbringen der Farbstoffe in eine Polymermatrix oder durch das „Verankern“ des Chromophors auf der Oberfläche wird eine Immobilisierung des Farbstoffes erreicht, wodurch eine ausgiebige Untersuchung an ein und demselben Molekül möglich ist.

Den schematischen Aufbau eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops zeigt Abbildung 242. Als Lichtquelle dient ein Laser. Das Laserlicht wird mittels eines Objektivs und einer dahinter platzierte Lochblende gebündelt. Der so erhaltene Lichtstrahl wird über einen dichroitischen Spiegel durch ein Objektiv hoher numerischer Apertur geleitet und dadurch innerhalb der Probe fokussiert. Mit demselben Objektiv wird das Fluoreszenzlicht gesammelt und auf den dichroitischen Spiegel geleitet. Dieses Bauelement hat die Eigenschaft Licht bis zu einer bestimmten Wellenlänge zu reflektieren und Licht von Wellenlängen oberhalb dieser Grenze passieren zu lassen. Das Fluoreszenzlicht ist durch

den Stokes-Shift leicht bathochrom verschoben und kann bei der richtigen Wahl des Teilerspiegels diesen passieren. Licht der Anregungswellenlänge kann somit durch die Reflektion effektiv ausgeblendet werden. Nach dem dichroitischen Spiegel fällt das Emissionslicht auf eine Lochblende, die so angeordnet ist, dass sie nur Licht passieren lässt, das aus der Fokusebene stammt. Licht aus einer anderen Ebene oberhalb und unterhalb des Fokusses wird ausgeblendet. Die Detektion der Photonen erfolgt zumeist mit einer „Avalanche-Photodiode“ (APD). Die zu untersuchende Probe befindet sich auf einem Objektisch, der sich in x-, y- und z-Richtung bewegen lässt. So kann durch Rastern der Probe ein dreidimensionales Bild erhalten werden. Das Fluoreszenzlicht jedes einzelnen Fluorophors kann durch geeignete Positionierung des Probenisches gemessen werden. Um gleichzeitig mehrere Informationen aus dem Fluoreszenzlicht ziehen zu können, werden teildurchlässige Spiegel in den Strahlengang des Emissionslichtes platziert. Damit kann ein Teil des Lichtes abgezweigt werden und z. B. zur Aufnahme eines Spektrums zu einer CCD-Kamera geleitet werden.

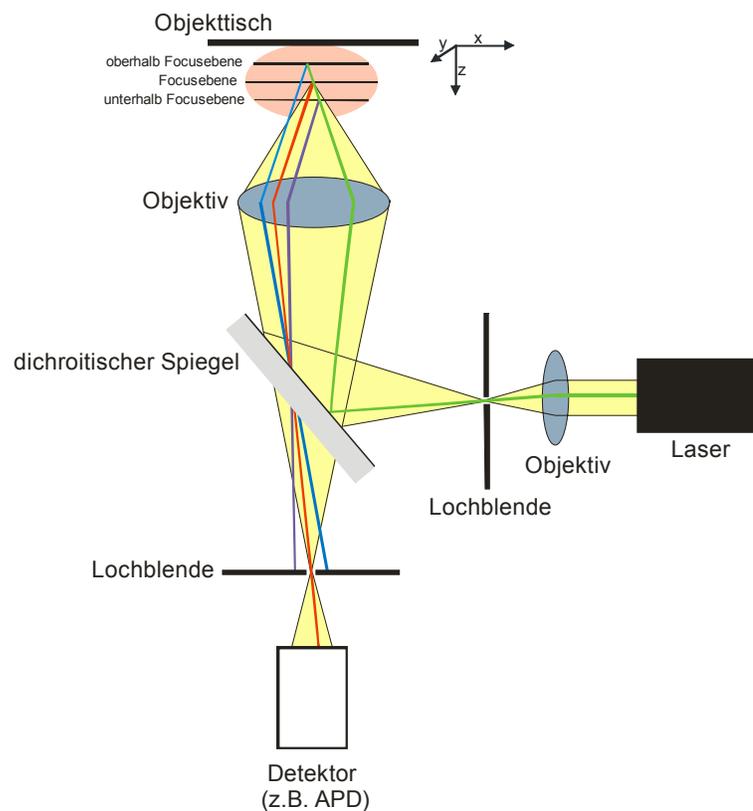


Abbildung 242: Schematischer Aufbau eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops

9.4 Strahlungsloser Energietransfer

Für den strahlungslosen Energietransfer gibt es gemeinhin zwei Mechanismen, die von besonderer Bedeutung sind, sich aber in ihren Bedingungen stark voneinander unterscheiden: der Dexter-Energietransfer und der Förster-Energietransfer. Abbildung 243 verdeutlicht den Unterschied dieser beiden Energietransferprozesse. Beim Dexter-Energietransfer kommt es zu einem Austausch von Elektronen zwischen dem Donor und dem Akzeptor. Dies ist nur möglich, wenn die elektronischen Wellenfunktionen der beiden Farbstoffe überlappen.²⁹⁹ Deshalb ist diese Resonanzbedingung auf sehr kleine Chromophor-Chromophor Abstände (< 1 nm) reduziert und auch nur dann von Bedeutung. Da die meisten Energietransferprozesse dieser Arbeit nach dem Förster-Mechanismus ablaufen, soll im Folgenden nur auf diesen genauer eingegangen werden.

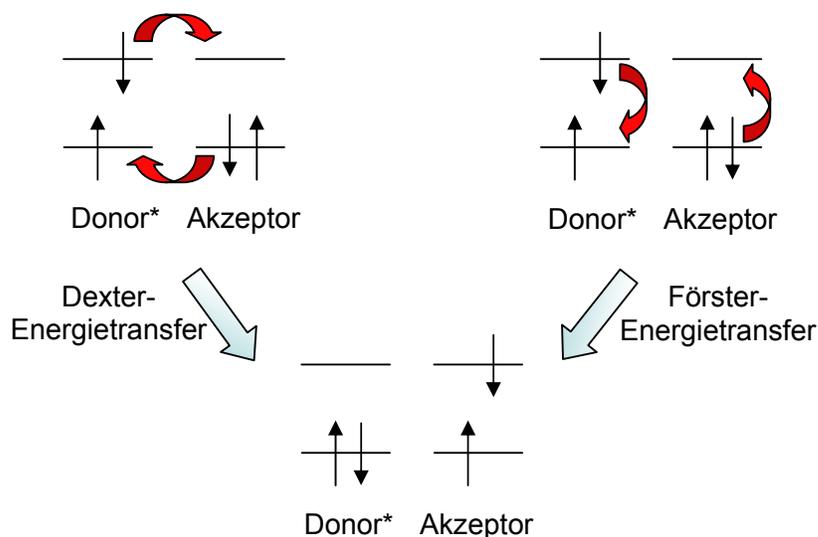


Abbildung 243: Mechanismen der strahlungslosen Energietransferprozesse nach Dexter bzw. Förster

9.4.1 Fluoreszenzresonanz-Energietransfer (FRET)

Beim Förster-Energietransfer handelt es sich um einen Fluoreszenzresonanz-Energietransfer (FRET). Dieser kommt durch eine Dipol-Dipol Wechselwirkung der Übergangsmomente der beteiligten Chromophore zustande und wurde zum ersten Mal von T. Förster formuliert.^{300,301} Ganz entscheidend für die Effizienz des Energietransfers ist der

Abstand der Chromophore, wobei aber im Gegensatz zum Dexter-Energietransfer durchaus noch bei Abständen von über 10 nm ein Energietransfer beobachtet werden kann. Ein weiteres entscheidendes Kriterium für die Effizienz des Förster-Energietransfers ist die spektrale Überlappung des Absorptionsspektrums des Akzeptors mit dem Fluoreszenzspektrum des Donors. Je stärker sich die Spektren überlappen, je größer also die Schnittfläche zwischen Emission des Donors und Absorption des Akzeptors ist, desto höher ist die Transfereffizienz. Die Geschwindigkeitskonstante des Förster-Energietransfers wird wie folgt beschrieben.³⁰²

$$k_T = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_D J}{128\pi^5 N_A r^6 \tau_D} \quad \text{mit} \quad J = \int_0^\infty \frac{F_D(\nu)\epsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad \text{Gleichung 4}$$

Dabei haben die Variablen folgende Bedeutung: k_T Geschwindigkeitskonstante des elektronischen Energietransfers, κ relativer Orientierungsfaktor, Φ_D Fluoreszenzquantenausbeute des Donors in Abwesenheit des Akzeptors, J Überlappungsintegral, n Brechungsindex des Mediums, N_A Avogadro Konstante, r Abstand zwischen Donor und Akzeptor, τ_D Lebensdauer der Donorfluoreszenz in Abwesenheit des Akzeptors, $F_D(\nu)$ normiertes Donor-Fluoreszenzspektrum, $\epsilon_A(\nu)$ Extinktionskoeffizient des Akzeptors und ν Wellenzahl

Der Energietransfer steht in direkter Konkurrenz mit der Eigenfluoreszenz. Ist ein Molekül in den angeregten Zustand versetzt worden, hängt es von verschiedenen Bedingungen ab, ob der Energietransfer oder die Eigenfluoreszenz des Donors überwiegt. Der Abstand zweier Chromophore, bei dem die Energietransferrate im Verhältnis zur Eigenfluoreszenz genau 50% beträgt, wird Förster-Radius R_0 genannt. Dieser Wert ist für jedes Donor-Akzeptor-Paar charakteristisch und liegt im Allgemeinen zwischen 2 und 6 nm. Entfernen sich Donor und Akzeptor weiter als $1.5 \cdot R_0$ voneinander, fällt die Effizienz des Energietransfers auf $< 8\%$ ab. Ist der Abstand dagegen geringer als $0.5 \cdot R_0$, beträgt die Effizienz $> 98\%$.³⁰²

Die Abhängigkeit der Effizienz vom Abstand ist in Abbildung 244 verdeutlicht.

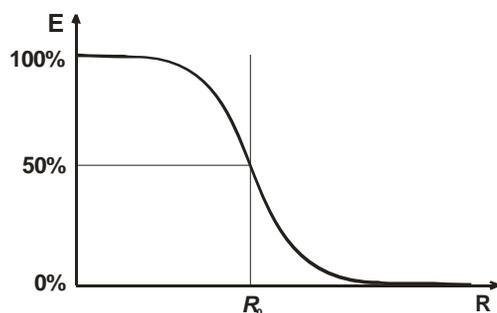


Abbildung 244: Effizienz des Energietransfers in Abhängigkeit vom Abstand (R_0 = Förster-Radius)

Wie aus Gleichung 4 zu entnehmen ist, spielt der relative Orientierungsfaktor κ eine entscheidende Rolle für den Energietransferprozess. Da der Förster-Energietransfer auf Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen den Übergangsmomenten des Donors und des Akzeptors beruht, hängt der Grad des Energietransfers von der Ausrichtung dieser Dipolmomente zueinander ab. Das Quadrat des relativen Orientierungsfaktors kann Werte zwischen 0 und 4 annehmen. Die lineare Anordnung der Übergangsdipolmomente ist für einen Energietransfer die beste ($\kappa^2 = 4$). Bei paralleler Anordnung nimmt κ^2 nur noch den Wert 1 an. Ordnen sich die Übergangsmomente im rechten Winkel oder perpendikular (im 45° Winkel) zueinander an, so nimmt κ^2 den Wert 0 an, so dass kein Energietransfer stattfindet. Für eine statistische Anordnung von Donor und Akzeptor wird κ^2 mit $2/3$ gleichgesetzt.³⁰³ Dieser Wert ergibt sich mathematisch durch Integration über sämtliche möglichen Anordnungen und gilt für alle Moleküle, die sich willkürlich orientieren und die ihre Konformation rasch wechseln können.³⁰⁴

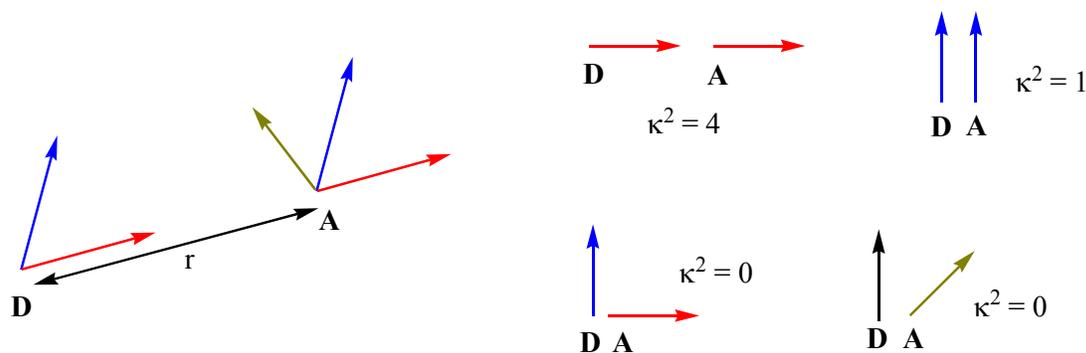


Abbildung 245: Räumliche Anordnung der Übergangsmomente und deren 4 Hauptlagen³⁰²

9.5 Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein absorbiertes Lichtquant wieder als Lichtquant emittiert wird. Sie lässt sich experimentell bestimmen, indem das Fluoreszenzspektrum der zu untersuchenden Substanz mit dem einer Referenzsubstanz verglichen wird.³⁰⁵ Dazu muss eine Referenzsubstanz gewählt werden, dessen absolute Fluoreszenzquantenausbeute bei einer bestimmten Wellenlänge bereits in der Literatur bekannt ist. Die entsprechende Anregungswellenlänge muss innerhalb des Absorptionsbereiches und optimaler Weise nicht im Emissionsbereich der zu untersuchenden Substanz liegen. So ist gewährleistet, dass der Chromophor angeregt wird und das gesamte Fluoreszenzspektrum in die Berechnung einfließen kann.

Zur Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute wird folgende Gleichung verwendet:

$$\Phi_{F, \text{Probe}} = \Phi_{F, \text{Referenz}} \times \left(\frac{OD_{\text{Referenz}}}{OD_{\text{Probe}}} \right) \times \left(\frac{A_{\text{Probe}}}{A_{\text{Referenz}}} \right) \times \left(\frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Referenz}}^2} \right) \quad \text{Gleichung 5}$$

$\Phi_{F, \text{Probe}}$	=	gesuchte Fluoreszenzquantenausbeute der Probe
$\Phi_{F, \text{Referenz}}$	=	literaturbekannte Fluoreszenzquantenausbeute der Referenzsubstanz
OD	=	optische Dichte der Lösung von Probe bzw. Referenzsubstanz bei der für die Referenzsubstanz angegebenen Anregungswellenlänge
A	=	Fläche unter dem jeweiligen Fluoreszenzspektrum
n	=	Brechungsindex des jeweils verwendeten Lösungsmittels

Für die optische Dichte wird sowohl für die Lösung der Probe als auch für die Lösung der Referenzsubstanz eine Absorption von 0.07 bei der für die Referenzsubstanz angegebenen Anregungswellenlänge eingestellt. Dadurch haben die Lösungen der Referenzsubstanz und der Probe die gleiche optische Dichte und der Term kann aus der Gleichung herausgekürzt werden. Bei einer Absorption von 0.07 ist von einer genügend großen Verdünnung auszugehen, so dass es zu keinerlei Löscheffekten durch Aggregationsbildung kommt.

Es muss erwähnt werden, dass diese Methode der Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute nicht zu absoluten Werten führt. Die in dieser Arbeit angegebenen Werte beinhalten somit einen Fehler, der sich allerdings nicht genau

bestimmen lässt. So hat die als absolut eingesetzte Fluoreszenzquantenausbeute der Referenzsubstanz bereits einen Fehler von einigen Prozent. Das Einstellen der optischen Dichte beider Lösungen ist ebenfalls mit einem Fehler behaftet. Die Genauigkeit der Messung hängt zudem davon ab, mit wie vielen Datenpunkten die Fluoreszenzspektren aufgenommen wurden, wie genau also das Integral unter der Kurven bestimmt werden kann. In der Literatur werden für die mittels der oben beschriebenen Methode ermittelten Fluoreszenzquantenausbeuten von Rylanimiden oftmals Fehlerbereiche von $\pm 5\%$ bzw. $\pm 10\%$ angegeben.^{54,306,307} Dieser Fehlerbereich entspricht einer Abschätzung, die auf der sehr hohen Fluoreszenz der Rylene und ihren guten Emissionssignalen beruht. Gerade bei weniger gut fluoreszenzierenden Chormophoren, wie sie die wasserlöslichen Perylensysteme aus Kapitel 6 darstellen, muss aber von einem weit höheren Fehler ausgegangen werden, der bis zu $\pm 30\%$ betragen kann.

Verwendeter Referenzfarbstoff: Kresylviolett:

$\Phi_F = 0.54 \pm 0.03$ bei einer Anregungswellenlänge von 540 nm in Methanol³⁰⁸

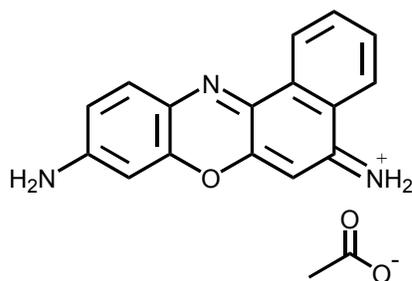


Abbildung 246: Molekülstruktur von Kresylviolett

10 Experimenteller Teil

10.1 Materialien

Chemikalien:

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel de Haen sowie Strem bezogen und, soweit nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-9-brom-3,4-perylen-dicarbonsäureimid (**64**) und 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid (**13**) wurden von der BASF AG erhalten.

Lösemittel:

Die Solventien wurden in den Reinheitsgraden „zur Analyse (p.A.)“ bzw. „Chromosolv“ verwendet. Soweit erforderlich wurde THF unter Argonatmosphäre über Kalium und Toluol unter Argonatmosphäre über Natrium getrocknet.

Säulenchromatographie:

Als stationäre Phase wurde Kieselgel der Korngröße 0.063-0.200 mash (Fa. Merck, Gerduran Si60) eingesetzt.

Schutzgas:

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre diente Argon der Fa. Linde, die vorher mittels Hydrosorb- und Oxysorbfiltern der Firma Messer-Griesheim gereinigt wurden.

Mikrowellenreaktor:

Reaktionen unter Mikrowelleneinstrahlung wurden mittels des „Discover 300-watt microwave reactor“ der Firma CEM GmbH in einem 10 mL Glasrohr durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen Infrarot-Temperaturfühler (gegen DMF bei Umgebungsdruck kalibriert) und einen Intellivent Druck-Messfühler. Eine simultane Kühlung wurde durch einen konstanten Luftstrom um das Reaktionsrohr mit einer maximalen Druckdifferenz

von 50 psi gewährleistet. Die Kühlrate wurde dabei so eingestellt, dass eine möglichst hohe Mikrowellenleistung eingesetzt werden kann. Die Mikrowellenleistung wurde zur Beibehaltung der eingestellten Reaktionstemperatur automatisch angepasst.

10.2 Instrumentelle Analytik

Die Analytik der im experimentellen Teil beschriebenen Verbindung wurde mittels folgender Geräte durchgeführt:

Schmelzpunkt:

„Büchi Melting Point B-545“ in offenen Glaskapillaren. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Dünnschichtchromatographie:

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminium-Folien vom Typ ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ der Firma Machery-Nagel verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm bzw. anhand der Eigenfluoreszenz bei 360 nm.

Hochaufgelöste ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie:

- Bruker DPX 250
- Bruker AMX 300
- Bruker DRX 500
- Bruker AMX 700

Als interner Standard diente bei ¹H-NMR Messungen das Protonensignal des deuterierten Lösemittels bzw. bei ¹³C-NMR Messungen dessen Kohlenstoffsignal.

Massenspektroskopie:

- Field-Desorption-Messungen (FD-MS): ZAB 2SE-FPD (8keV) von VG Instruments
- MALDI-TOF-Messungen wurden mit dem Spektrometer „Reflex 2“ der Firma Bruker im Reflektionsmodus oder im linearen Modus unter Verwendung eines LSI-N₂-Lasers gemessen. Als Matrix diente Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen).

Infrarotspektroskopie (IR):

Zur Spektrenaufnahme diente ein „FT-IR-Spektrometer 320“ der Firma Nicolet. Die zu untersuchenden Feststoffe wurden als KBr-Pressling vermessen.

UV-Vis-Spektroskopie:

Perkin Elma Spektrometer „Lambda 15“ in Quarzküvetten (Suprasil) der Firma Hellma mit 1 cm Schichtdicke.

Fluoreszenzspektroskopie:

Fluoreszenzspektrometer „Fluorolog 2 Typ F212“ der Firma SPEX “ gemessen in Quarzküvetten (Suprasil) der Firma Hellma mit 1 cm Schichtdicke. Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450); Detektion: Hamatsu PMT R sowie PMT R 928.

Cyclovoltammetrie:

Die Messungen erfolgten mit einem Potentiostaten der Marke „EG&G Model 173“ in wasserfreiem CH_2Cl_2 und unter Schutzgasatmosphäre, unter Zusatz von 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibe (Durchmesser = 1.0 mm) mit einem Platindraht als Gegenelektrode und einem Silberdraht als Quasi-Referenzelektrode. Zur Kalibrierung diente das Redox-Paar des Ferrocens (Fc/Fc^+) mit einem Halbstufenpotential von 0.45V. Soweit nicht anders beschrieben, betrug der Potentialvorschub 100 mV/s.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Die Chromatographie erfolgte bei Raumtemperatur in THF. Pumpe: Modell 515, Waters. Injektor: Modell 717plus, Waters. Säulen: 10 μm Vorsäule, SDV GPC-Säulen mit 500 Å, 10⁴ Å und 10⁶ Å Poren. Detektoren: bei 254 nm UV S-3702 (SOMA), Brechungsindex RI ERC 7512 (ERMA Inc.).

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden am Institut für organische Chemie der Johannes Gutenberg- Universität Mainz mittels der Apparatur „Foss Heraeus Vario EL“ durchgeführt.

10.3 Beschreibung der Synthesen

10.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1: Imidisierung

Zur Imidisierung einer Anhydridstruktur eines Rylens wird das Rylen-Derivat mit einem Überschuss an Amin in Propionsäure bei 160 °C unter Argonatmosphäre zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und fällt das Produkt durch Zugabe von destilliertem Wasser aus. Das Produkt wird abgesaugt, mehrmals mit einem Methanol/H₂O-Gemisch (1/1) und abschließend mit H₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wird im Allgemeinen ohne weitere Reinigung in den folgenden Reaktionen eingesetzt. In besonderen Fällen und zur Charakterisierung schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung an. Dies ist den speziellen Reaktionsvorschriften zu entnehmen.

AAV 2: Phenoxylierung

In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler wird das zu substituierende Rylen-Derivat mit einem Überschuss des Phenolderivats und K₂CO₃ in NMP gelöst. Das Reaktionsgemisch wird mehrfach entgast und mit Argon belüftet. Unter Argonatmosphäre wird das Reaktionsgemisch bei 90 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und langsam, unter gutem Rühren, auf halbkonzentrierte Salzsäure gegeben. Der Niederschlag wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

AAV 3: Hagihara-Reaktion mit Arylbromiden

In einem Schlenkkolben mit Rückflusskühler wird die Arylbromid-Komponente, CuI, PPh₃ und Pd(PPh₃)₂Cl₂ in einer Mischung aus THF und TEA gelöst. Das Gemisch wird mehrmals entgast, mit Argon belüftet und auf 80 °C geheizt. Mittels einer Spritze wird im Argongegenstrom eine Lösung aus dem in THF gelösten Acetylderivat zugespritzt und das Reaktionsgemisch anschließend unter Argonatmosphäre bei 80 °C unter Lichtausschluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit äquivalenten Volumen an CH₂Cl₂ verdünnt und mit dem gleichen Volumen an 2N wässriger Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrmals mit

destilliertem Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Produkt wird, nach Einengen des Lösemittels im Vakuum, säulenchromatographisch gereinigt.

AAV 4: Hagihara-Reaktion mit Aryliodiden

Die Reaktionsführung sowie die Reaktionsaufarbeitung verlaufen prinzipiell analog der in AAV 3 beschriebenen Weise. Allerdings können aufgrund der erhöhten Reaktivität der Jodaromaten geringere Reaktionstemperaturen gewählt werden. Im Allgemeinen verläuft die Reaktion mit Jodaromaten schon bei Raumtemperatur. Bei deaktivierten Jodaromaten ist für einen Umsatz eine Reaktionstemperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ von Nöten. Die jeweiligen Temperaturen sind den speziellen Reaktionsvorschriften zu entnehmen.

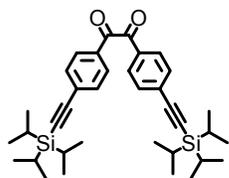
AAV 5: Desilylierung von Triisopropylsilyl-Derivaten mit *n*-Tetrabutylammonium-fluorid (TBAF)

In einem Schlenk Kolben wird das TiPS-geschützte Edukt in THF gelöst. Das Gemisch wird mehrmals entgast und mit Argon belüftet. Anschließend wird mittels einer Spritze im Argongegenstrom das zuvor in wenig THF gelöste Tetrabutylammoniumfluorid zugespritzt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. In den meisten Fällen ist die Reaktion nach 30 Minuten beendet. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit CH_2Cl_2 versetzt und mehrmals mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Zur Reinigung schließt sich eine Säulenchromatographie an.

AAV 6: Suzuki-Kupplung mit Arylbromiden

In einem Schlenk Kolben mit Rückflusskühler werden das Boronsäurederivat, das Arylbromid und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ entweder in einem Gemisch aus Toluol und Ethanol oder in Dioxan gelöst. Das Gemisch wird mehrmals entgast und mit Argon belüftet. Anschließend wird das in destilliertem Wasser gelöste K_2CO_3 im Argongegenstrom zu der Reaktion gegeben und das Reaktionsgemisch bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit CH_2Cl_2 versetzt und mehrmals mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch.

10.3.2 Spezielle Arbeitsvorschriften

4,4'-Bis(triisopropylsilylethynyl)benzil (**71**)

Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 3 durchgeführt. Dabei werden 20.7 g (56.3 mmol) 4,4'-Dibrombenzil (**69**), 24.6 g (0.135 mol) TiPS-acetylen (**70**) (als unverdünnte Lösung), 2.14 g (11.2 mmol) CuI, 2.95 g (11.2 mol) PPh₃ und 3.95 mg (5.60 mmol) Pd(Ph₃)₂Cl₂ in 100 mL THF und 300 ml TEA zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 h. Das Produkt wird an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (1/3) als Eluent chromatografiert. Das Produkt eluiert als gelbe Fraktion.

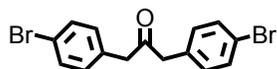
Ausbeute: 22.8 g (71%) gelbes Öl

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 570.6 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₃₆H₅₀O₂Si₂ = 570.95 g/mol)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁴⁷

1,3-Bis(4-bromphenyl)aceton (**73**)

In einem 500 mL Schlenkcolben wird eine Lösung von 16.4 g (0.410 mol) NaOH in 14 mL H₂O vorgelegt. Die Lösung wird mehrmals evakuiert und mit Argon befüllt. Anschließend gibt man eine Lösung von 25.0 g (0.100 mol) 4-Brombenzylbromid (**72**) (Achtung: Reizende Gase) und 0.720 g (3.37 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 225 mL CH₂Cl₂ im Argongegenstrom zu. Nach erneutem Inertisieren wird mittels einer Spritze 9.80 g (50.0 mmol) Fe(CO)₅ im Argongegenstrom zugespritzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 50 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach 17 Stunden wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 200 mL einer 6N wässrigen HCl-Lösung gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und nacheinander mit 200 mL einer 6 N wässrigen HCl-Lösung und 200 mL H₂O ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄

getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Petrolether/CH₂Cl₂ (2/1) als Eluent.

Ausbeute: 16.3 g (44%) farbloser Feststoff

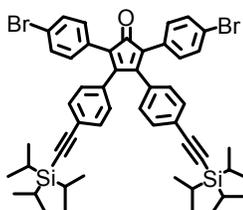
MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 366.7 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₁₅H₁₂Br₂O = 368.06 g/mol)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹⁹

2,5-Bis(4-bromphenyl)-3,4-(4-triisopropylsilylethynylphenyl)cyclopenta-2,4-dien-1-on
(65)



In einem 100 mL Schlenkkolben werden 3.10 g (5.43 mmol) 4,4'-Bis(triisopropylsilylethynyl)benzil (**71**) und 2.00 g (5.43 mmol) 1,3-Bis(4-Bromphenyl)aceton (**73**) in 24 mL Ethanol vorgelegt. Das Gemisch wird mehrfach entgast und mit Argon belüftet. Unter Argonatmosphäre wird das Gemisch unter Rühren auf 80 °C erhitzt.

Anschließend werden mittels einer Spritze 274 mg KOH (gelöst in 4 mL Ethanol) zugespritzt. Die vormals gelbe Lösung verfärbt sich sofort rot. Nach 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Niederschlag über einer Glasfritte (D4) abgesaugt und getrocknet. Danach schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Petrolether (1/3) als Eluent an. Das Produkt eluiert als braun-violette Fraktion.

Ausbeute: 3.41 g (70%) braun-violetter Feststoff

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 900.9 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₅₁H₅₈Br₂OSi₂ = 902.98 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ = 7.34 (d, ³J = 8.5 Hz, 4 H), 7.26 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H), 6.98 (d, ³J = 8.5 Hz, 4 H), 6.77 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H), 1.04 ppm (s, 42 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 306 K):

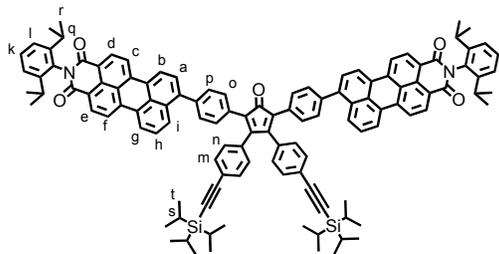
$\delta = 199.36$ (C=O), 154.16 (arom. C_q), 132.31 (arom. CH), 132.28 (arom. C_q), 131.94 (arom. CH), 131.79 (arom. CH), 129.51 (arom. C_q), 129.41 (arom. CH), 125.23 (arom. C_q), 124.45 (arom. C_q), 122.45 (arom. C_q), 106.78 (C \equiv C), 93.22 (C \equiv C), 19.02 (CH(CH $_3$) $_2$), 11.59 ppm (CH(CH $_3$) $_2$)

IR (KBr):

$\nu = 3035, 2943, 2864, 2154, 1712, 1602, 1487, 1462, 827, 667 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis (CH_3Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 384 \text{ nm} (15470), 282 \text{ nm} (46505) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Verzweigungsbaustein 66

Die Suzuki-Reaktion wird analog der AAV 6 durchgeführt. Dabei werden 600 mg (0.988 mmol) PMI-Boronester **68**, 357 mg (0.395 mmol) 2,5-Bis(4-bromphenyl)-3,4-(4-triisopropylsilyl)ethynylphenyl)cyclopenta-2,4-dien-1-on

(**65**), 1.09 g (7.90 mmol) K_2CO_3 (gelöst in 4 mL H_2O) und 45.6 mg (0.0395 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 35 mL Toluol und 3 mL Ethanol zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 h. Nach der Aufarbeitung schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel an. Dabei wird zuerst mit CH_2Cl_2 als Eluent Vorlauf und Nachlauf von dem Produkt abgetrennt. In einer sorgsam zweiten chromatographischen Reinigung mit einer Mischung aus Toluol/Ethylacetat (50/3) eluiert das reine Produkt.

66 muss unter Lichtausschluss bei 4 °C gelagert werden, da ansonsten Oxidationsprodukte entstehen.

Ausbeute: 320 mg (47%) roter Feststoff

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1704.4 (100%) [M^+], 852.5 (43%) [M^{2+}]

(berechnet für $\text{C}_{119}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_2 = 1704.33 \text{ g/mol}$)

 ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta = 8.56 - 8.53$ (m, 4 H, H_d, H_e), 8.46 - 8.39 (m, 8 H, $\text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_f, \text{H}_g$), 8.05 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$,

2 H, H_i), 7.62 – 7.55 (m, 4 H, H_a, H_h), 7.49 (d, ³J = 8.5 Hz, 4 H, H_o), 7.43 – 7.36 (m, 10 H, H_k, H_n, H_p), 7.26 (d, ³J = 7.5 Hz, 4 H, H_i), 6.97 (d, ³J = 8.5 Hz, 4 H, H_m), 2.66 (sept., ³J = 6.8 Hz, 4 H, H_q), 1.10 – 1.06 ppm (m, 66 H, H_r, H_s, H_t)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ = 200.58 (C=O), 164.14 (C=O), 154.44 (arom. C_q), 145.89 (arom. C_q), 143.12 (arom. C_q), 139.33 (arom. C_q), 138.05 (arom. C_q), 137.83 (arom. C_q), 132.78 (arom. C_q), 132.58 (arom. C_q), 132.36 (arom. CH), 132.29 (arom. CH), 131.50 (arom. C_q), 130.72 (arom. C_q), 130.60 (arom. CH), 130.42 (arom. C_q), 130.31 (arom. CH), 129.74 (arom. CH), 129.62 (arom. CH), 129.58 (arom. C_q), 129.42 (arom. CH), 128.79 (arom. C_q), 128.75 (arom. CH), 128.61 (arom. C_q), 127.53 (arom. CH), 127.11 (arom. C_q), 125.79 (arom. C_q), 124.45 (arom. CH), 124.38 (arom. C_q), 124.25 (arom. CH), 124.01 (arom. CH), 121.11 (arom. C_q), 121.03 (arom. C_q), 120.73 (arom. CH), 120.52 (arom. CH), 106.95 (C≡C), 93.15 (C≡C), 29.28 (CH(CH₃)₂), 24.38 (CH(CH₃)₂), 19.03 (Si-CH(CH₃)₂), 11.61 ppm (Si-CH(CH₃)₂)

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{max} (ε) = 513 (83216), 526 (82845) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 500 nm):

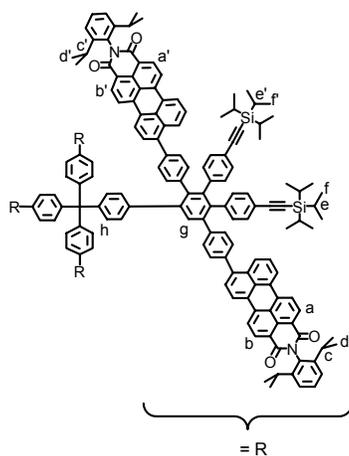
λ_{max} = 569 nm

Elementaranalyse (C₁₁₉H₁₁₀N₂O₅Si₂):

Berechnet: C: 83.86 %, H: 6.51 %, N: 1.64 %

Gefunden: C: 83.75 %, H: 6.07 %, N: 1.65 %

Dendrimer 74



In einem 50 mL Schlenkrohr mit Rückflusskühler werden 130 mg (0.0763 mmol) Verzweigungsbaustein **66** und 5.29 mg (0.0127 mol) Kernbaustein **36** in 5 mL Diphenylether vorgelegt, der Kolben evakuiert und anschließend mit Argon befüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre bei 180 °C für 2 Tage zur Reaktion gebracht. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und

langsam auf 300 mL Methanol gegeben. Der entstandene rote Niederschlag wird über einer Glasfritte abgesaugt (D4) und getrocknet. Es schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit einer Mischung aus Toluol/Ethylacetat (50/3) an. Das Produkt eluiert als zweite rote Fraktion. Nach Einengen des Lösemittels wird der erhaltene rote Feststoff einer präparativen Dünnschichtchromatographie mit CH_2Cl_2 als Laufmittel unterworfen. Der erhaltene Feststoff wird anschließend nacheinander aus Methanol und Heptan ausgefällt.

Ausbeute: 62.7 mg (69%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 7122 (\text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{506}\text{H}_{462}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Si}_8 = 7121.78 \text{ g/mol}$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD}_2\text{Cl}_2, 298 \text{ K):}$

$\delta = 8.54 - 8.48$ (m, 8 H, $\text{H}_{a/a'}$, $\text{H}_{b/b'}$), $8.26 - 8.06$ (m, 24 H), 7.88 (m, 4 H, H_g), $7.73 - 7.08$ (m, 128 H), 6.92 (d, $^3\text{J} = 7.9 \text{ Hz}$, 16 H, H_h), $2.86 - 2.66$ (m, 16 H, H_c , $\text{H}_{c'}$), 1.21 (d, $^3\text{J} = 5.7 \text{ Hz}$, 48 H, $\text{H}_{d/d'}$), $1.13 - 1.08 \text{ ppm}$ (m, 216 H, $\text{H}_{d/d'}$, H_e , $\text{H}_{e'}$, H_f , H_f)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD}_2\text{Cl}_2, 298 \text{ K):}$

$\delta = 164.29$ (C=O), 164.25 (C=O), 164.03 (C=O), 163.86 (C=O), 146.53 (arom. C_q), 146.35 (arom. C_q), 145.61 (arom. C_q), 143.01 (arom. C_q), 142.61 (arom. C_q), 141.64 (arom. C_q), 141.37 (arom. C_q), 141.32 (arom. C_q), 140.81 (arom. C_q), 140.76 (arom. C_q), 140.20 (arom. C_q), 140.16 (arom. C_q), 139.40 (arom. C_q), 139.22 (arom. C_q), 139.15 (arom. C_q), 138.17 (arom. C_q), 137.95 (arom. C_q), 137.69 (arom. C_q), 137.42 (arom. C_q), 137.04 (arom. C_q), 136.80 (arom. C_q), 132.49 (arom. C_q), 132.25 (arom. CH), 132.21 (arom. CH), 132.10 (arom. CH), 132.02 (arom. C_q), 131.96 (arom. CH), 131.87 (arom. C_q), 131.82 (arom. CH), 131.37 (arom. CH), 131.08 (arom. CH), 130.70 (arom. C_q), 130.17 (arom. CH), 130.04 (arom. C_q), 129.98 (arom. CH), 129.69 (arom. CH), 129.61 (arom. CH), 129.37 (arom. C_q), 129.32 (arom. CH), 129.16 (arom. C_q), 129.11 (arom. CH), 128.57 (arom. C_q), 128.41 (arom. C_q), 128.28 (arom. C_q), 128.19 (arom. C_q), 128.03 (arom. CH), 127.20 (arom. CH), 127.09 (arom. CH), 126.99 (arom. C_q), 126.41 (arom. C_q), 124.41 (arom. CH), 124.12 (arom. CH), 123.92 (arom. CH), 123.54 (arom. CH), 121.80 (arom. C_q), 121.48 (arom. C_q), 121.29 (arom. C_q), 121.16 (arom. C_q), 120.88 (arom. C_q), 120.76 (arom. C_q), 120.47 (arom. CH), 120.44 (arom. CH), 120.37 (arom. CH), 119.73 (arom. CH), 119.67 (arom. CH),

119.64 (arom. CH), 107.27 (C≡C), 91.37 (C≡C), 91.31 (C≡C), 64.54 (C-Ph₄), 29.60 (CH(CH₃)₂), 24.20 (CH(CH₃)₂), 24.13 (CH(CH₃)₂), 18.85 (Si-CH(CH₃)₂), 18.82 (Si-CH(CH₃)₂), 11.75 (Si-CH(CH₃)₂), 11.73 ppm (Si-CH(CH₃)₂)

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{\max} (ϵ) = 503 (282856), 524 (279813) (M⁻¹ cm⁻¹)

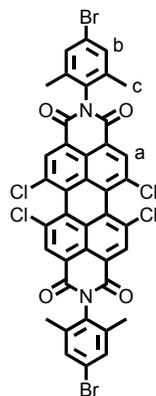
Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 500 nm):

λ_{\max} = 582 nm

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}}$ = 95%

***N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,8-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**78**)**



Die Imidisierung wird analog der AAV 1 durchgeführt. Es werden 3.00 g (5.66 mmol) 1,6,7,8-Tetrachlor-3,4:9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid (**13**) und 11.3 g (56.6 mmol) 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**77**) in 50 mL Propionsäure zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 Stunden. Der nach der Aufarbeitung erhaltene orangefarbene Feststoff wird ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion eingesetzt. Ein analysenreines Produkt kann durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent erhalten werden.

Ausbeute: 3.59 g (71%) orangefarbener Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 894.2 (100%) [M⁺], 447.3 (22%) [(M/2)⁺]

(berechnet für C₄₀H₂₀Cl₄N₂O₄ = 894.22 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ = 8.67 (s, 4 H, H_a), 7.39 (s, 4 H, H_b), 2.08 ppm (s, 12 H, H_c)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ = 161.69 (C=O), 138.41 (arom. C_q), 136.04 (arom. C_q), 133.82 (arom. CH), 132.57 (arom. C_q), 131.97 (arom. CH), 131.84 (arom. C_q), 129.37 (arom. C_q), 124.10 (arom. C_q), 123.44

(arom. C_q), 123.11 (arom. C_q), 18.15 ppm (CH₃)

IR (KBr):

$\nu = 3068, 2922, 1714, 1677, 1589, 1382, 1241, 856, 806, 684 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 522 \text{ nm} (42946), 488 \text{ nm} (29832), 427 \text{ nm} (11392) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 488 nm):

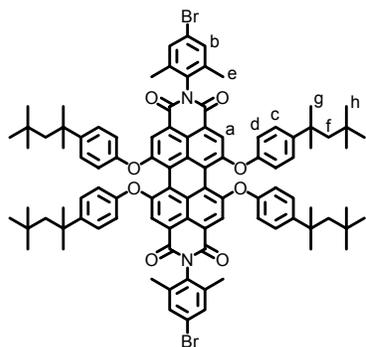
$\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ nm}$

Elementaranalyse (C₄₀H₂₀Br₂Cl₄N₂O₄):

Berechnet: C: 53.73 %, H: 2.25 %, N: 3.13 %

Gefunden: C: 53.71 %, H: 2.26 %, N: 3.09 %

***N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**80**)**



Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt.

Es werden 1.50 g (1.68 mmol) *N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,8-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**78**), 3.46 g (16.8 mmol) 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol (**79**) und 1.16 g (8.39 mmol) K₂CO₃ in 50 mL NMP zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 Stunden. Der beim Ausfällen aus

800 mL halbkonzentrierter Salzsäure entstehende zäh-viskose, violette Feststoff wird teilweise abgeschöpft und der verbleibende Rest über einer Glasfritte abgesaugt. Beide Fraktionen werden in CH₂Cl₂ gelöst, vereint und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen des Lösemittels im Vakuum wird das Produkt an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/2) als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 2.11 g (80%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 341.8 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1574.8 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₉₆H₁₀₄Br₂N₂O₈ = 1573.67 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ = 8.09 (s, 4 H_a), 7.29 (s, 4 H, H_b), 7.21 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, H_c), 6.84 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, H_d), 2.01 (s, 12 H, H_e), 1.64 (s, 8 H, H_f), 1.27 (s, 24 H, H_g), 0.68 ppm (s, 36 H, H_h)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K):

δ = 162.75 (C=O), 156.61 (arom. C_q), 152.41 (arom. C_q), 147.32 (arom. C_q), 138.29 (arom. C_q), 133.30 (arom. C_q), 133.27 (arom. C_q), 131.67 (arom. CH), 127.99 (arom. CH), 122.84 (arom. C_q), 122.35 (arom. C_q), 120.76 (arom. C_q), 119.97 (arom. C_q), 119.95 (arom. CH), 119.76 (arom. CH), 57.21 (aliph. C_q), 38.57 (aliph. C_q), 32.60 (CH₂), 32.15 (CH₃), 31.86 (CH₃), 18.15 ppm (CH₃)

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{\max} (ϵ) = 592 nm (59959), 549 nm (34765), 453 nm (20476) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

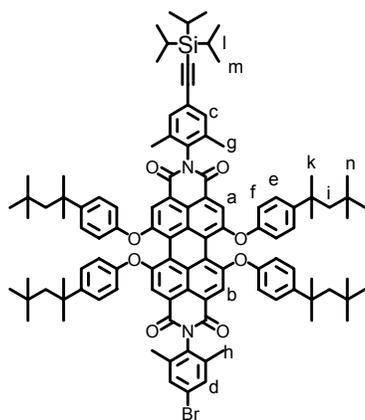
λ_{\max} = 623 nm

Elementaranalyse (C₉₆H₁₀₄Br₂N₂O₈):

Berechnet: C: 73.27 %, H: 6.66 %, N: 1.78 %

Gefunden: C: 73.29 %, H: 6.43 %, N: 1.73 %

***N*-(2,6-Dimethyl-4-triisopropylsilylethynyl-phenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**81**)**



Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 3 durchgeführt. Dabei werden 4.54 g (2.88 mmol) *N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**80**), 54.9 mg (0.288 mmol) CuI, 75.7 mg (0.288 mmol) PPh₃ und 101 mg (0.114 mmol) Pd(Ph₃)₂Cl₂ in 70 mL THF und 140 ml TEA vorgelegt. Die Zugabe von 0.684 g (3.75 mmol) TiPS-acetylen (**70**) (gelöst in 4 mL THF) erfolgt über einen

Zeitraum von 5 Stunden. Danach wird das Gemisch weitere 10 Stunden bei 80 °C gerührt. Das Produkt wird an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/2) als Eluent

chromatographiert. Die als zweites eluierende Fraktion enthält das gewünschte Produkt. Die als erstes eluierende Fraktion enthält das zweifach substituierte Produkt **84** (541 mg; 11%), wogegen die als drittes eluierende Fraktion das nicht umgesetzte Edukt **80** (1.95 g; 43%) enthält.

Ausbeute: 1.53 g (32%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 232.5 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1675.7 (100%) [M^+]

(berechnet für $C_{107}H_{125}BrN_2O_8Si = 1675.14$ g/mol)

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K):

$\delta = 8.10, 8.09$ (2s, 4 H, H_a, H_b), 7.29 (s, 2 H, H_d), 7.25 (s, 2 H, H_c), 7.21 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 8 H, H_e), 6.84 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 8 H, H_f), 2.01, 2.00 (2s, 12 H, H_g, H_h), 1.64 (s, 8 H, H_i), 1.27 (s, 24 H, H_k), 1.05 (s, 21 H, H_l, H_m), 0.68 ppm (s, 36 H, H_n)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K):

$\delta = 162.77$ (C=O), 162.75 (C=O), 156.61 (arom. C_q), 156.53 (arom. C_q), 152.44 (arom. C_q), 147.24 (arom. C_q), 138.29 (arom. C_q), 136.26 (arom. C_q), 134.23 (arom. C_q), 133.30 (arom. C_q), 133.28 (arom. C_q), 132.31 (arom. CH), 131.68 (arom. CH), 127.98 (arom. CH), 124.40 (arom. C_q), 122.84 (arom. C_q), 122.51 (arom. C_q), 122.27 (arom. C_q), 120.84 (arom. C_q), 120.64 (arom. C_q), 120.00 (arom. C_q), 119.93 (arom. CH), 119.80 (arom. CH), 119.75 (arom. CH), 106.65 (C \equiv C), 91.63 (C \equiv C), 57.20 (aliph. C_q), 38.55 (aliph. C_q), 32.60 (CH $_2$), 32.14 (CH $_3$), 31.83 (CH $_3$), 19.03 (Si-CH(CH $_3$) $_3$), 18.16 (CH $_3$), 18.12 (CH $_3$), 11.57 ppm (Si-CH(CH $_3$) $_3$)

IR (KBr):

$\nu = 3039, 2954, 2863, 2150, 1709, 1675, 1587, 1502, 1473, 1405, 1338, 1286, 1209, 1172, 1014, 881, 835, 683$ cm $^{-1}$

UV-Vis (CH $_3$ Cl):

$\lambda_{max} (\epsilon) = 591$ nm (45970), 549 nm (26810), 453 nm (15494) (M $^{-1}$ cm $^{-1}$)

Fluoreszenz (CH $_3$ Cl, Anregung: 575 nm):

$\lambda_{max} = 627$ nm

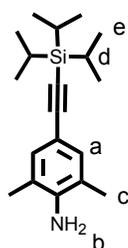
Fluoreszenzquantenausbeute (CH $_3$ Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{Fl.} = 97\%$

Elementaranalyse (C₁₀₇H₁₂₅BrN₂O₈Si):

Berechnet: C: 76.72 %, H: 7.52 %, N: 1.67 %

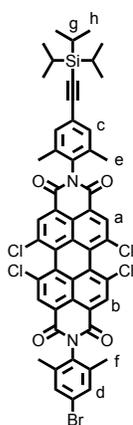
Gefunden: C: 76.67 %, H: 7.55 %, N: 1.60 %

2,6-Dimethyl-4-triisopropylsilylethynyl-anilin (82)

Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 3 durchgeführt. Dabei werden 5.00 g (25.0 mmol) 2,6-Dimethyl-4-bromanilin (**77**), 5.70 g (31.2 mmol) TiPS-acetylen (**70**) (gelöst in 10 mL THF), 676 mg (2.50 mmol) CuI, 655 mg (2.50 mmol) PPh₃ und 877 mg (1.25 mmol) Pd(Ph₃)₂Cl₂ in 80 mL THF und 160 ml TEA bei 80 °C unter Lichtausschluss zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 18 Stunden. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt an Kieselgel mit Toluol als Eluent chromatographiert. Die als drittes eluierende Fraktion enthält das gewünschte Produkt.

Ausbeute: 5.50 g (73%) beigefarbener Feststoff**MS (FD, 8kV):** m/z (rel. Int.) = 301.00 (100%) [M⁺](berechnet für C₁₉H₃₁NSi = 301.45 g/mol)**¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, THF, 298 K):** δ = 6.97 (s, 2 H, H_a), 4.48 (s, 2 H, H_b), 2.09 (s, 6 H, H_c) 1.12 ppm (s, 21 H, H_d, H_e)**¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, THF, 298 K):** δ = 146.03 (arom. C_q), 132.89 (arom. CH), 121.41 (arom. C_q), 111.59 (arom. C_q), 110.92 (C≡C), 85.79 (C≡C), 19.31 (Si-CH(CH₃)₃), 17.66 (CH₃), 12.58 ppm (Si-CH(CH₃)₃)

***N*-(2,6-Dimethyl-4-triisopropylsilylethynyl-phenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,8-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**83**)**



Die Imidisierung wird analog der AAV 1 durchgeführt. Dabei werden 2.33 g (4.40 mmol) 1,6,7,8-Tetrachlor-3,4:9,10-perylen-tetracarbonsäuredianhydrid (**13**), 3.05g (10.1 mmol) 2,6-Dimethyl-4-triisopropylsilylethynylanilin (**82**) und 1.32 g (6.60 mmol) 4-brom-2,6-dimethylanilin (**77**) in 50 mL Propionsäure zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent. Die erste Fraktion enthält das zweifach TiPS-ethinyl-funktionalisierte PDI **85**, die zweite Fraktion enthält das Produkt (**83**). Die dritte Fraktion enthält das zweifach Brom-funktionalisierte PDI **78**.

Ausbeute: 832 mg (19%) orangefarbener Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 993.056 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₅₁H₄₁BrCl₄N₂O₄Si = 995.68 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.76, 8.76 (2s, 4 H, H_a, H_b), 7.44 (s, 2 H, H_{c,d}), 7.39 (s, 2 H, H_{c,d}), 2.14 (s, 12 H, H_e, H_f) 1.17 ppm (s, 21 H, H_g, H_h)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 161.86 (C=O), 161.83 (C=O), 138.57 (arom. C_q), 136.53 (arom. C_q), 135.99 (arom. C_q), 135.94 (arom. C_q), 134.07 (arom. C_q), 133.68 (arom. CH), 133.64 (arom. CH), 133.12 (arom. C_q), 132.33 (arom. CH), 132.15 (arom. C_q), 131.85 (arom. CH), 129.61 (arom. C_q), 129.50 (arom. C_q), 124.76 (arom. C_q), 124.41 (arom. C_q), 123.65 (arom. C_q), 123.51 (arom. C_q), 123.05 (arom. C_q), 106.84 (C≡C), 91.83 (C≡C), 18.85 (Si-CH(CH₃)₃), 17.89 (CH₃), 17.85 (CH₃), 11.76 (Si-CH(CH₃)₃)

IR (KBr):

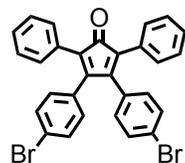
ν = 3059, 2924, 2864, 2148, 1714, 1678, 1589, 1473, 1383, 1240, 1192, 856, 806, 684 cm⁻¹

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{\max} (ϵ) = 523 nm (45862), 489 nm (31775), 427 nm (11719) ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 490 nm):

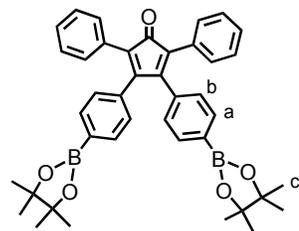
λ_{\max} = 553 nm

3,4-Bis(4-bromphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (86)

5.26 g (14.3 mmol) 4,4'-Dibrombenzil (**69**) und 3.00 g (14.3 mmol) 1,3-Diphenylacetone (**42**) werden in einem 100 mL Schlenk Kolben mit Rückflusskühler in Ethanol eingerührt (wobei sich nicht alles löst). Der Kolben wird evakuiert, mit Argon befüllt und das Gemisch auf 80 °C aufgeheizt. 0.720 g (12.8 mmol) KOH werden in 10 mL Ethanol gelöst und im Argongegenstrom dem Reaktionsgemisch zugespritzt. Die gelbliche Lösung verfärbt sich dabei sofort braun. Nach 15 min Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der entstandene braune Feststoff über einer Glasfritte abgesaugt, mit wenig Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Der erhaltene braune Feststoff wird mittels einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (2/1) auf Kieselgel gezogen und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (2/1) gereinigt. Das Produkt eluiert als braun-violette Fraktion.

Ausbeute: 4.91 g (63%) braun-violetter Feststoff

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.³⁰⁹

3,4-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (58)

1.00 g (1.84 mmol) 3,4-Bis(4-bromphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**86**), 1.12 g (4.43 mmol) Bis(pinakolato)diboron (**67**) und 1.09 g (11.1 mmol) trockenes Kaliumacetat werden in einem 500 mL Schlenk Kolben mit Rückflusskühler in 200 mL trockenem Dioxan gelöst. Der

Kolben wird evakuiert und mit Argon befüllt. Im Argongegenstrom wird 0.151 g (0.184 mmol) Pd(dppf) zugegeben, der Kolben erneut evakuiert und anschließend mit Argon befüllt. Unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei 75 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man die Reaktionslösung mit CH₂Cl₂ und schüttelt anschließend mit destilliertem Wasser aus. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wird ohne Reinigung zur weiteren Reaktion eingesetzt.

Ein analysenreines Produkt kann durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent erhalten werden.

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 637.1 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₄₁H₄₂B₂O₅ = 636.1 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 7.56 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, H_a), 7.29 (m, 10 H), 6.94 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H, H_b), 1.32 ppm (s, 24 H, H_c)

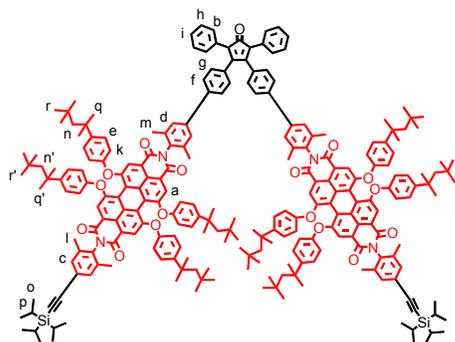
¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂ 298 K):

δ = 200.52 (C=O), 154.95 (arom. C_q), 136.28 (arom. C_q), 134.49 (arom. CH), 131.26 (arom. C_q), 130.52 (arom. CH), 128.84 (arom. CH), 128.37 (arom. CH), 127.92 (arom. CH), 126.20 (arom. C_q), 84.35 (aliph. C_q), 25.09 ppm (CH₃)

IR (KBr):

ν = 3051, 2979, 2931, 1709, 1609, 1475, 1360, 1274, 1143, 1093, 1018, 962, 858, 655 cm⁻¹

Cyclopentadienon **87**



Die Suzuki-Reaktion wird analog der AAV 6 durchgeführt. Dabei werden 370 mg (0.221 mmol) *N*-(2,6-Dimethyl-4-triisopropylsilylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis-[4'-(1'',1'',3'',3''-tetra-methylbutyl)phenoxy]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**81**), 35.0

mg (0.0552 mmol) 3,4-Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-Dioxaborolan-2-yl)phenyl)-2,5-diphenyl-cyclopenta-2,4-dien-1-on (**58**), 1.41 g (2.21 mmol) K_2CO_3 (gelöst in 6.5 mL H_2O) und 51.0 mg (0.0442 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ in 8 mL Toluol und 3 mL Ethanol zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 h. Der erhaltene violett-rote Feststoff wird an Kieselgel mit einer Petrolether/ CH_2Cl_2 -Mischung (3/2) chromatographiert. Dabei wird der Anteil an CH_2Cl_2 sukzessive auf 66% erhöht. Das Produkt eluiert als violette Fraktion. Verzweigungsbaustein **87** muss unter Lichtausschluss bei 4 °C gelagert werden, da ansonsten Oxidationsprodukte entstehen.

Ausbeute: 86.0 mg (44%) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: Zersetzung über 300 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

m/z ($u e_0^{-1}$) = 3574.41 (M^+)

(berechnet für $C_{243}H_{268}N_4O_{17}Si_2 = 3572.92$ g/mol)

1H -NMR-Spektrum (700 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K):

$\delta = 8.12$ (s, 8 H, H_a), 7.43 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 4 H, $H_{f/g}$), 7.36 (s, 4 H, H_d), 7.25 – 7.22 (m, 30 H, $H_{b,c,e,h,i}$), 6.97 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 4 H, $H_{f/g}$), 6.86 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 16 H, H_k), 2.08 (s, 12 H, H_m), 2.01 (s, 12 H, H_l), 1.65, 1.64 (2s, 16 H, H_n , $H_{n'}$), 1.28, 1.27 (2s, 48 H, H_q , $H_{q'}$), 1.06 (s, 42 H, H_o , H_p), 0.69, 0.68 ppm (2s, 72 H, H_r , $H_{r'}$)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K):

$\delta = 162.94$ (C=O), 162.76 (C=O), 156.54 (arom. C_q), 155.39 (arom. C_q), 152.48 (arom. C_q), 147.19 (arom. C_q), 141.40 (arom. C_q), 140.84 (arom. C_q), 139.94 (arom. C_q), 139.23 (arom. C_q), 136.49 (arom. C_q), 136.26 (arom. C_q), 134.24 (arom. C_q), 133.43 (arom. C_q), 133.28 (arom. C_q), 132.30 (arom. CH), 131.04 (arom. CH), 130.56 (arom. CH), 130.28 (arom. CH), 129.63 (arom. CH), 128.39 (arom. CH), 127.96 (arom. CH), 127.47 (arom. CH), 127.18 (arom. CH), 124.40 (arom. C_q), 122.45 (arom. C_q), 120.73 (arom. C_q), 120.01 (arom. C_q), 119.89 (arom. CH), 119.81 (arom. CH), 106.66 ($C\equiv C$), 91.63 ($C\equiv C$), 57.21 (aliph. C_q), 38.54 (aliph. C_q), 32.59 (CH_2), 32.13 (CH_3), 31.85 (CH_3), 19.03 (Si- $CH(CH_3)_3$), 18.42 (CH_3), 18.12 (CH_3), 11.57 ppm (Si- $CH(CH_3)_3$)

UV-Vis (CH_3Cl):

λ_{max} (ϵ) = 591 nm (96419), 545 nm (59341), 454 nm (34627) ($M^{-1} cm^{-1}$)

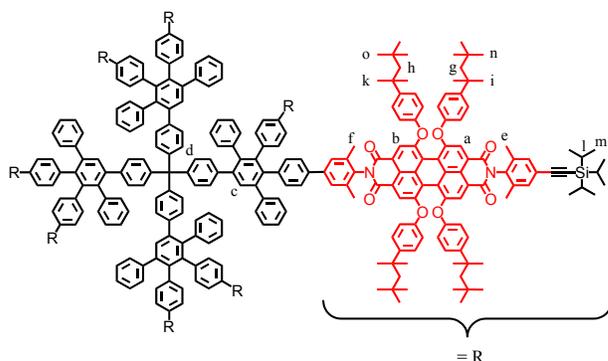
Fluoreszenz (CH_3Cl , Anregung: 540 nm):

$\lambda_{max} = 627$ nm

Elementaranalyse (C₂₄₃H₂₆₈N₄O₁₇Si₂):

Berechnet: C: 81.69 %, H: 7.56 %, N: 1.57 %

Gefunden: C: 81.62 %, H: 7.31 %, N: 1.47 %

Verbindung 88

86.0 mg (0.0241 mmol) **87** werden mit 1.00 mg (0.00241 mmol) **36** in einem 25 mL Schlenkrohr mit Rückfluss-kühler in 3 mL *o*-Xylol gelöst. Das Schlenkrohr wird evakuiert, mit Argon befüllt und auf 150 °C aufgeheizt. Unter

Lichtausschluss und Argonatmosphäre wird das Reaktionsgemisch bei 150 °C 5 Tage lang gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der verbleibende rote Feststoff an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (1/1) als Eluent chromatographiert. Das gewünschte Produkt eluiert als erste rote Fraktion.

Ausbeute: 30.0 mg (86%) roter Feststoff**Schmelzpunkt:** > 350 °C**MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):** m/z (u e₀⁻¹) = 14619 [M + Na⁺](berechnet für C₁₀₀₁H₁₀₉₂N₁₆O₆₄Si₈ = 14596.13 g/mol)**¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):**

δ = 8.12 - 8.10 (m, 32 H, H_a, H_b), 7.62 (s, 4 H, H_c), 7.33 – 7.20 (m, 136 H), 7.00 – 6.90 (m, 104 H), 6.73 – 6.69 (m, 8 H, H_d), 2.05 (s, 96 H, H_e, H_f), 1.73 (m, 64 H, H_g, H_h), 1.35 (m, 192 H, H_i, H_k), 1.13 (s, 168 H, H_l, H_m), 0.75 – 0.71 ppm (m, 288 H, H_n, H_o)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 175 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ = 162.88 (C=O), 162.81 (C=O), 156.74 (arom. C_q), 156.67 (arom. C_q), 153.07 (arom. C_q), 147.36 (arom. C_q), 147.31 (arom. C_q), 142.28 (arom. C_q), 141.61 (arom. C_q), 141.41 (arom. C_q), 141.32 (arom. C_q), 140.20 (arom. C_q), 140.00 (arom. C_q), 139.88 (arom. C_q), 139.30 (arom. C_q), 138.09 (arom. C_q), 137.83 (arom. C_q), 136.55 (arom. C_q), 136.39 (arom.

C_q), 136.36 (arom. C_q), 134.88 (arom. C_q), 133.55 (arom. C_q), 133.52 (arom. C_q), 132.47 (arom. CH), 132.42 (arom. CH), 132.33 (arom. CH), 132.12 (arom. CH), 132.09 (arom. CH), 130.43 (arom. CH), 129.15 (arom. CH), 128.97 (arom. CH), 128.77 (arom. CH), 128.59 (arom. C_q), 128.41 (arom. CH), 128.21 (arom. CH), 128.01 (arom. CH), 127.45 (arom. CH), 127.25 (arom. CH), 126.63 (arom. CH), 126.02 (arom. CH), 125.78 (arom. CH), 124.26 (arom. C_q), 123.16 (arom. C_q), 122.91 (arom. C_q), 120.95 (arom. C_q), 120.72 (arom. C_q), 120.37 (arom. C_q), 119.98 (arom. CH), 119.94 (arom. CH), 107.07 (C≡C), 91.40 (C≡C), 57.39 (aliph. C_q), 38.70 (aliph. C_q), 32.67 (CH₂), 31.99 (CH₃), 31.76 (CH₃), 18.84 (Si-CH(CH₃)₃), 18.03 (CH₃), 17.79 (CH₃), 11.78 ppm (Si-CH(CH₃)₃)

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 588 \text{ nm} (275435), 547 \text{ nm} (153944), 453 \text{ nm} (91006) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 575 nm):

$\lambda_{\max} = 628 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 96\%$

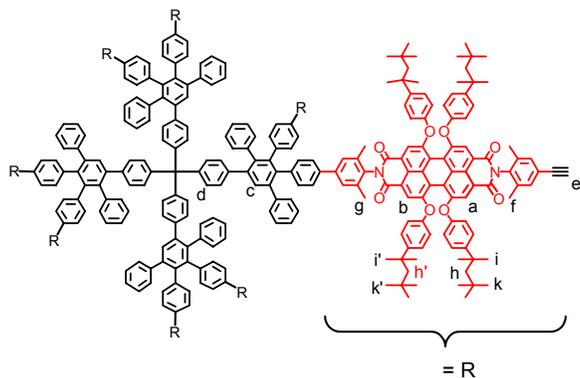
Elementaranalyse (C₂₄₃H₂₆₈N₄O₁₇Si₂):

Berechnet: C: 82.37 %, H: 7.54 %, N: 1.54 %

Gefunden: C: 81.05 %, H: 7.52 %, N: 1.44 %

Anmerkung: Bei Verbindungen mit einem hohen Kohlenstoffanteil kann es zu einer unvollständigen Verbrennung des Materials kommen, dem sogenannten Rußen. Dadurch ist der gemessene Anteil an Kohlenstoff geringer als der reale Gehalt.

Verbindung 89



Die Abspaltung der Triisopropylsilyl-Gruppen wird analog der AAV 5 durchgeführt. Dabei werden 170 mg (0.0116 mmol) **88** und 29.4 mg (0.0932 mmol) TBAF (gelöst in 1 mL THF) in 6 mL THF zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde zeigt das MALDI-TOF-

Spektrum vollständigen Umsatz. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel. Zuerst wird als Eluent Toluol verwendet, wobei ein roter Vorlauf abgetrennt werden kann. Das Produkt eluiert danach mit Ethylacetat als Eluent.

Ausbeute: 140 mg (90%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 13347.32 [M]⁺

(berechnet für C₉₂₉H₉₃₂N₁₆O₆₄ = 13345.41 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.14 - 8.11 (m, 32 H, H_a, H_b), 7.63 (s, 4 H, H_c), 7.35 – 7.17 (m, 136 H), 7.01 – 6.87 (m, 104 H), 6.74 – 6.71 (m, 8 H, H_d), 3.15 (s, 8 H, H_e), 2.07 – 2.05 (m, 96 H, H_f, H_g), 1.74 – 1.70 (m, 64 H, H_h, H_{h'}), 1.36 – 1.33 (m, 192 H, H_i, H_{i'}), 0.76 – 0.72 ppm (m, 288 H, H_k, H_{k'})

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

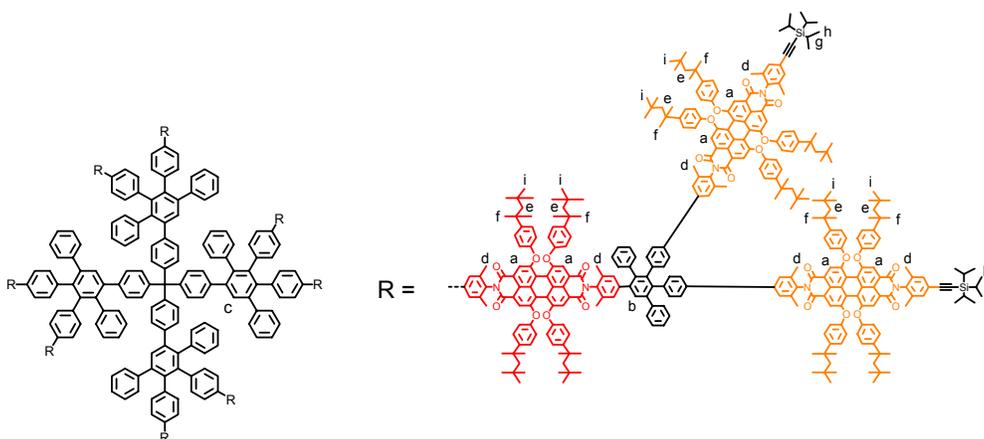
δ = 162.87 (C=O), 162.86 (C=O), 162.78 (C=O), 156.73 (arom. C_q), 156.63 (arom. C_q), 153.02 (arom. C_q), 147.34 (arom. C_q), 147.32 (arom. C_q), 147.28 (arom. C_q), 144.93 (arom. C_q), 142.23 (arom. C_q), 141.58 (arom. C_q), 141.37 (arom. C_q), 141.32 (arom. C_q), 141.29 (arom. C_q), 140.46 (arom. C_q), 140.17 (arom. C_q), 139.97 (arom. C_q), 139.85 (arom. C_q), 139.27 (arom. C_q), 138.04 (arom. C_q), 137.77 (arom. C_q), 136.74 (arom. C_q), 136.36 (arom. C_q), 136.33 (arom. C_q), 135.35 (arom. C_q), 133.52 (arom. C_q), 133.47 (arom. C_q), 132.46 (arom. CH), 132.42 (arom. CH), 132.39 (arom. CH), 132.31 (arom. CH), 132.11 (arom. CH), 130.40 (arom. CH), 129.14 (arom. CH), 129.10 (arom. CH), 128.82 (arom. CH), 128.20 (arom. CH), 128.06 (arom. C_q), 127.29 (arom. CH), 127.24 (arom. CH), 126.67 (arom. CH), 126.01 (arom. CH), 125.75 (arom. CH), 123.13 (arom. C_q), 122.78 (arom. C_q), 120.95 (arom. C_q), 120.68 (arom. C_q), 120.65 (arom. C_q), 120.33 (arom. C_q), 119.97 (arom. CH), 119.87 (arom. CH), 83.39 (C≡C-H), 77.69 (C≡C-H), 57.35 (aliph. C_q), 38.67 (aliph. C_q), 32.66 (CH₂), 31.97 (CH₃), 31.76 (CH₃), 18.02 (CH₃), 17.97 (CH₃), 17.87 (CH₃), 17.81 ppm (CH₃)

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{max} (ϵ) = 591 nm (263762), 549 nm (155914), 453 nm (78961) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

λ_{max} = 623 nm

Verbindung 90

50.0 mg (0.00375mmol) Dendrimer **89** werden mit 214 mg (0.0599 mmol) **87** in einem 50 mL Schlenkkolben mit Rückflusskühler in 10 mL Diphenylether gelöst. Der Schlenkkolben wird evakuiert, mit Argon befüllt und auf 200 °C aufgeheizt. Unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre wird das Reaktionsgemisch bei 200 °C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie verfolgt. Nach 18 Tagen zeigt sich vollständiger Umsatz. Nach Entfernen des Diphenylethers durch Destillation wird der rote Feststoff in THF aufgenommen, aus Methanol ausgefällt und über einer Glasfritte abgesaugt. Die Reinigung erfolgt mittels einer präparativen Größenausschluss-Chromatographie (THF, Raumtemperatur). Nach Einengen des Lösemittels im Vakuum erhält man einen roten Feststoff.

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

$$m/z \text{ (u e}_0^{-1}\text{)} = 41715.66 \text{ [M}^+\text{]}$$

(berechnet für $\text{C}_{2865}\text{H}_{3076}\text{N}_{48}\text{O}_{192}\text{Si}_{16} = 41704.66 \text{ g/mol}$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum (700 MHz, CD}_2\text{Cl}_2, 298 \text{ K):}$

$\delta = 8.13 - 8.10$ (m, 96 H, H_a), 7.68 (s, 8 H, H_b), 7.62 (s, 4 H, H_c), $7.33 - 7.16$ (m, 408 H), $7.00 - 6.72$ (m, 304 H), 2.06 (s, 288 H, H_d), $1.74 - 1.71$ (m, 192 H, H_e), $1.36 - 1.33$ (m, 576 H, H_f), 1.14 (s, 336 H, H_g, H_h), $0.75 - 0.73$ ppm (m, 864 H, H_i)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 175 MHz, CD}_2\text{Cl}_2, 298 \text{ K):}$

$\delta = 162.87$ (C=O), 162.78 (C=O), 156.69 (arom. C_q), 156.62 (arom. C_q), 153.00 (arom. C_q), 147.75 (arom. C_q), 147.30 (arom. C_q), 147.25 (arom. C_q), 142.15 (arom. C_q), 141.85

(arom. CH), 141.37 (arom. C_q), 141.15 (arom. CH), 140.18 (arom. C_q), 140.15 (arom. C_q), 139.88 (arom. C_q), 139.33 (arom. C_q), 139.31 (arom. C_q), 138.07 (arom. C_q), 137.71 (arom. C_q), 136.50 (arom. C_q), 136.35 (arom. C_q), 136.32 (arom. C_q), 135.36 (arom. C_q), 134.82 (arom. C_q), 133.49 (arom. C_q), 133.46 (arom. C_q), 132.44 (arom. CH), 132.43 (arom. CH), 132.36 (arom. CH), 132.10 (arom. CH), 130.39 (arom. CH), 130.35 (arom. CH), 128.18 (arom. CH), 128.06 (arom. CH), 127.36 (arom. CH), 127.23 (arom. CH), 127.17 (arom. CH) 126.03 (arom. CH), 125.79 (arom. CH), 125.71 (arom. CH), 124.20 (arom. C_q), 123.08 (arom. C_q), 122.84 (arom. C_q), 120.88 (arom. C_q), 120.70 (arom. C_q), 120.31 (arom. C_q), 119.95 (arom. CH), 119.85 (arom. CH), 107.00 (C≡C), 91.36 (C≡C), 68.13 (C≡C), 67.87 (C≡C), 67.72 (C≡C), 67.60 (C≡C), 57.32 (aliph. C_q), 38.66 (aliph. C_q), 38.64 (aliph. C_q), 32.64 (CH₂), 32.62 (CH₂), 31.98 (CH₃), 31.95 (CH₃), 31.93 (CH₃), 31.71 (CH₃), 31.63 (CH₃), 18.80 (Si-CH(CH₃)₃), 18.00 (CH₃), 17.76 (CH₃), 11.70 ppm (Si-CH(CH₃)₃)

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 591 \text{ nm} (1093450), 549 \text{ nm} (648217), 454 \text{ nm} (348064) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

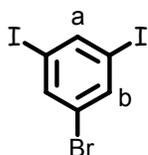
Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\max} = 623 \text{ nm}$

Quantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 95\%$

Um Substanz zu sparen wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

3,5-Diiodbrombenzol (111)

In einem mit Argon befüllten, ausgeizten 1 L Schlenkkolben werden 6.30 g (0.0200 mol) 1,3,5-Tribrombenzol (**110**) in 500 mL trockenem Diethylether gelöst. Die Lösung wird erneut inertisiert und unter Rühren und Argonatmosphäre auf - 78 °C abgekühlt. Anschließend werden über einen Tropftrichter 52.0 mL (0.088 mol) einer 1.7 molaren *tert.*-BuLi-Lösung (in Pentan) über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Die resultierende braune Suspension wird auf - 45 °C aufgewärmt und für 90 Minuten gerührt. Über einen zweiten Tropftrichter werden 14.0 g (0.0500 mol) 1,2-Diiodethan (gelöst in 200 mL trockenem Diethylether) über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Das resultierende dunkel-braune

Reaktionsgemisch wird für eine weitere Stunde bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktion wird anschließend durch Zugabe von 50 mL Methanol abgebrochen und das Reaktionsgemisch dreimal mit 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingengt. Nicht umgesetztes 1,2-Diiodethan wird mit Hilfe einer Sublimation bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 15 Minuten entfernt, wobei zu beachten ist, dass keine zu hohe Temperatur verwendet wird, was eine Zersetzung des 1,2-Diiodethan zur Folge hätte. Der verbleibende Feststoff wird mehrmals aus n-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.85 mg (47%) farblose Nadeln

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 407.6 (100%) [M^+]

(berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrI}_2 = 408.80\text{ g/mol}$)

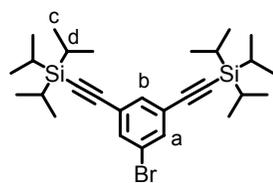
$^1\text{H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD}_2\text{Cl}_2, 298\text{ K):}$

$\delta = 8.03$ (t, $^4J = 1.4\text{ Hz}$, 1 H, H_a), 7.86 ppm (d, $^4J = 1.4\text{ Hz}$, 2 H, H_b)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD}_2\text{Cl}_2, 298\text{ K):}$

$\delta = 144.41$ (arom. CH), 139.53 (arom. CH), 123.58 (arom. C_q), 95.02 ppm (arom. C_q)

3,5-Bis(triisopropylsilylethynyl)brombenzol (**112**)



Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 4 durchgeführt.

Dabei werden 500 mg (1.22 mmol) 3,5-Diiodbrombenzol (**111**), 491 mg (2.69 mmol) TiPS-acetylen (**70**) (gelöst in 2 mL THF),

46.6 mg (0.245 mmol) CuI , 64.2 mg (0.245 mmol) PPh_3 und 85.8

mg (0.122 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in 10 mL THF und 20 mL TEA zur Reaktion gebracht.

Die Reaktionszeit beträgt 16 h bei Raumtemperatur. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt an Kieselgel mit Hexan als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 583 mg (92%) farbloses, viskoses Öl

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 516.8 (100%) [M^+]

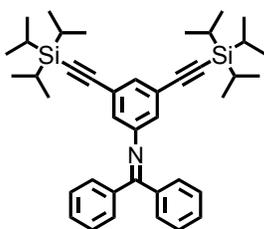
(berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{BrSi}_2 = 517.73\text{ g/mol}$)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 7.57$ (d, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, H_a), 7.48 (t, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, H_b), $1.13 - 1.09$ ppm (m, 42 H, H_c, H_d)

¹³C-NMR-Spektrum (62,5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 134.86, 134.03, 125.78, 121.96, 104.73, 93.69, 18.77$ (CH(CH₃)₂), 11.64 ppm (CH(CH₃)₂)

3,5-Bis(triisopropylsilylethynyl)-1-((diphenylmethylen)amino)benzol (114)

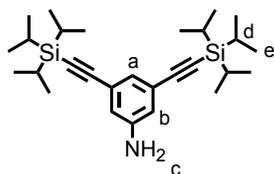
In einem ausgeheizten 250 mL Schlenkcolben mit Rückflusskühler werden 567 mg (1.10 mmol) 3,5-Bis(triisopropylsilylethynyl)brombenzol (**112**), 2.38 g (7.30 mmol) Cs₂CO₃, 37.5 mg (0.0602 mmol) BINAP und 20.1 mg (0.0219 mmol) Pd₂(dba)₃ in trockenem Toluol gelöst. Der Kolben wird evakuiert und mit Argon befüllt. Mittels einer Spritze werden 2.38 g (13.1 mmol) Benzophenonimin (**113**) zugespritzt und das Reaktionsgemisch wird für 5 Tage bei 80 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit H₂O und CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung für die Darstellung von **102** verwendet.

Ausbeute: 575 mg (85%) farblose Flüssigkeit

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 617.9 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₂₈H₄₅BrSi₂ = 618.05 g/mol)

3,5-Bis(triisopropylsilylethynyl)anilin (102)

In einem 50 mL Rundkolben werden 250 mg (0.405 mmol) 3,5-Bis(triisopropylsilylethynyl)-1-((diphenylmethylen)-amino)benzol (**114**) in 5 mL THF gelöst. Unter Rühren werden 5 mL einer 2 N

wässrigen HCl-Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei RT für zwei Stunden gerührt. Anschließend verdünnt man mit 10 mL H₂O und 10 mL CH₂Cl₂ und wäscht die organische Phase bis zur Neutralität. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent.

Ausbeute: 169 mg (92%) grün-gelbes Öl

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 453.1 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₂₈H₄₇NSi₂ = 453.85 g/mol)

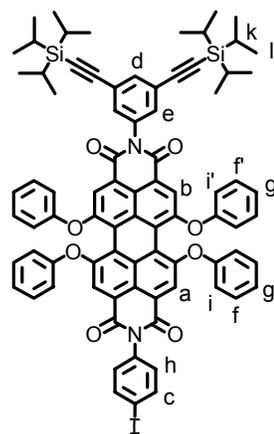
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 6.95 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, H_a), 6.75 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H, H_b), 3.91 (bs, 2 H, H_c), 1.12 ppm (s, 42 H, H_d, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 145.93 (arom. C_q), 125.00 (arom. CH), 123.91 (arom. C_q), 117.91 (arom. CH), 106.00 (C≡C), 90.05 (C≡C), 18.00 (Si-CH(CH₃)₂), 10.91 ppm (Si-CH(CH₃)₂)

***N*-(4-Iodphenyl)-*N'*-(3,5-bis(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**116**)**



In einem 50 mL Schlenkkolben mit Rückflusskühler werden 55.9 mg (0.0734 mmol) 1,6,7,8-Tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**115**), 100 mg (0.220 mmol) 3,5-Bis(triisopropylsilylethynyl)anilin (**102**) und 32.2 mg (0.147 mmol) 4-Iodanilin (**103**) in 10 mL Toluol gelöst. Der Kolben wird evakuiert, mit Argon befüllt und das Reaktionsgemisch bei 120 °C unter Argonatmosphäre für 20 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit CH₂Cl₂ verdünnt und zuerst mit 2 N wässriger HCl-Lösung

ausgeschüttelt und dann mit H₂O neutral gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der verbleibende Feststoff wird chromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Petrolether/CH₂Cl₂ (1:1) als

Eluent gereinigt. Die erste Fraktion enthält das vierfach TiPS-acetylen-funktionalisierte PDI **117**, die zweite Fraktion enthält das Produkt **116**, und die dritte Fraktion enthält das zweifach Iod-funktionalisierte Produkt **118**.

Ausbeute: 22.6 mg (22%) roter Feststoff

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1395.6 (100%) [M^+]

(berechnet für $C_{82}H_{73}IN_2O_8Si_2 = 1397.54$ g/mol)

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 8.18, 8.17$ (2s, 4 H, H_a, H_b), 7.85 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H_c), 7.63 (t, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H, H_d), 7.33 – 7.27 (m, 10 H, H_e, H_f, H_f'), 7.13 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4 H, H_g, H_g'), 7.03 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H_h), 6.98 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 8 H, H_i, H_i'), 1.11 ppm (s, 42 H, H_k, H_l)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, THF- d_8 , 302 K):

$\delta = 163.16$ (C=O), 156.76 (arom. C_q), 156.62 (arom. C_q), 148.86 (arom. C_q), 138.88 (arom. CH), 134.02 (arom. C_q), 134.00 (arom. C_q), 133.79 (arom. CH), 131.99 (arom. CH), 130.85 (arom. CH), 125.34 (arom. CH), 125.24 (arom. C_q), 124.50 (arom. C_q), 124.38 (arom. C_q), 124.25 (arom. C_q), 121.61 (arom. C_q), 121.52 (arom. C_q), 121.07 (arom. C_q), 121.06 (arom. C_q), 120.86 (arom. CH), 120.59 (arom. CH), 120.52 (arom. CH), 119.67 (arom. CH), 106.47 (C=C), 94.36 (C \equiv C), 92.50 (Ar-I), 19.07 (Si-CH(CH $_3$) $_2$), 12.23 ppm (Si-CH(CH $_3$) $_2$)

UV-Vis (CH_3Cl):

$\lambda_{max} (\epsilon) = 580$ nm (48278), 543 nm (33891), 450 nm (17780) ($M^{-1} cm^{-1}$)

Fluoreszenz (CH_3Cl , Anregung: 350 nm):

$\lambda_{max} = 617$ nm

Fluoreszenzquantenausbeute (CH_3Cl , gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

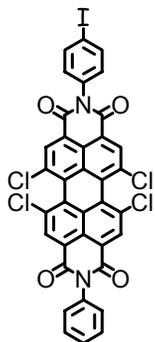
$\Phi_{Fl.} = 94\%$

Elementaranalyse ($C_{82}H_{73}IN_2O_8Si_2$):

Berechnet: C: 70.47 %, H: 5.26 %, N: 2.00 %

Gefunden: C: 70.64 %, H: 5.35 %, N: 2.08 %

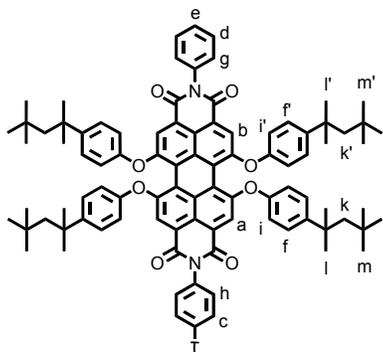
***N*-(4-Iodphenyl)-*N'*-(phenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**120**)**



Die Imidisierung wird analog der AAV 1 durchgeführt. Dabei werden 4.00 g (7.55 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**13**), 3.80 g (17.4 mmol) 4-Iodanilin (**103**) und 1.05 g (37.7 mmol) Anilin (**119**) in 70 mL Propionsäure zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden. Das ausgefällte Rohprodukt wird nach dem Trocknen im Vakuum ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 5.20 g orange-farbener Feststoff

***N*-(4-Iodphenyl)-*N'*-phenyl-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**123**)**



Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt. Es werden 2.50 g (3.10 mmol) des Rohprodukts aus der Synthese zu *N*-(4-Iodphenyl)-*N'*-(phenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**120**), 6.40 g (31.0 mmol) 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol (**79**) und 2.11 g (15.5 mmol) K₂CO₃ in 100 mL NMP zur Reaktion gebracht. Nach 40

Stunden zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum noch unvollständig substituiertes Produkt. Es werden 1.60 g (7.75 mmol) 1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol (**79**) und 0.536 g (3.88 mmol) K₂CO₃ zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Nach insgesamt 64 Stunden wird nur noch vollständig umgesetztes Produkt detektiert. Das Produkt wird nach der Aufarbeitung an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (1/1) als Eluent chromatographiert. Die als zweites eluierende Fraktion enthält das gewünschte Produkt **123**. Die als erstes eluierende Fraktion enthält das zweifach Iod-funktionalisierte Produkt **124**, wogegen die als drittes eluierende Fraktion das Produkt ohne Iodfunktion **125** enthält.

Ausbeute: 1.16 g (25%, berechnet auf eingesetztes Dianhydrid **13**) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 302.5 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1485.8 (100%) [M^+]

(berechnet für $C_{92}H_{97}IN_2O_8 = 1485.67$ g/mol)

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 8.11$ (s, 4 H, H_a, H_b), 7.85 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H_c), 7.55 – 7.44 (m, 3 H, H_d, H_e), 7.31 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 8 H, H_f, H_f'), 7.25 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2 H, H_g), 7.02 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H_h), 6.91 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 8 H, H_i, H_i'), 1.73 (s, 8 H, H_k, H_k', H_k''), 1.35 (s, 24 H, H_l, H_l'), 0.75 ppm (s, 36 H, H_m, H_m')

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 163.72$ (C=O), 163.51 (C=O), 156.70 (arom. C_q), 156.60 (arom. C_q), 153.20 (arom. C_q), 147.21 (arom. C_q), 138.84 (arom. CH), 136.12 (arom. C_q), 135.85 (arom. C_q), 133.44 (arom. C_q), 133.40 (arom. C_q), 131.13 (arom. CH), 129.61 (arom. CH), 129.11 (arom. CH), 128.97 (arom. CH), 128.14 (arom. CH), 123.24 (arom. C_q), 122.88 (arom. C_q), 121.04 (arom. C_q), 120.78 (arom. C_q), 120.13 (arom. CH), 120.04 (arom. CH), 120.01 (arom. C_q), 119.82 (arom. CH), 94.41 (arom. C_q), 57.31 (aliph. C_q), 38.65 (aliph. C_q), 32.64 (CH_2), 31.95 (CH_3), 31.74 ppm (CH_3)

IR (KBr):

$\nu = 3039, 2952, 2902, 2871, 1709, 1675, 1589, 1502, 1484, 1406, 1338, 1317, 1284, 1213, 1172, 1014, 879, 837, 752$ cm^{-1}

UV-Vis (CH_3Cl):

$\lambda_{max} (\epsilon) = 591$ nm (50367), 550 nm (29938), 455 nm (17491) ($M^{-1} cm^{-1}$)

Fluoreszenz (CH_3Cl , Anregung: 540 nm):

$\lambda_{max} = 625$ nm

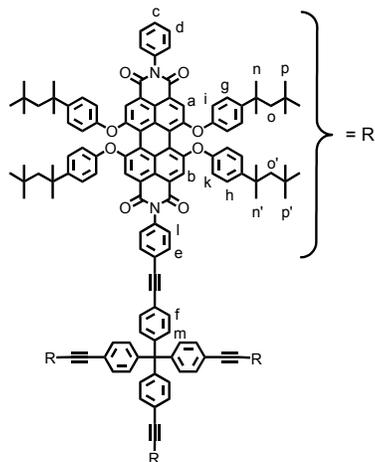
Fluoreszenzquantenausbeute (CH_3Cl , gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{Fl.} = 100\%$

Elementaranalyse ($C_{92}H_{97}IN_2O_8$):

Berechnet: C: 74.38 %, H: 6.58 %, N: 1.89 %

Gefunden: C: 74.31 %, H: 6.62 %, N: 1.80 %

Dendrimer 126

Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 4 durchgeführt. Dabei werden 125 mg (0.0841 mmol) *N*-(4-Iodphenyl)-*N'*-phenyl-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**123**), 7.01 mg (0.00168 mmol) Kernbaustein **36** (gelöst in 0.3 mL THF), 1.60 mg (0.00841 mmol) CuI, 2.21 mg (0.00841 mmol) PPh₃ und 2.95 mg (0.00421 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ in 1 mL THF und 3 ml TEA bei 40 °C zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt

16 h. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus PE/CH₂Cl₂ (1:1) als Eluent.

Ausbeute: 71.8 mg (73%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

m/z (u e₀⁻¹) = 5870 [M + Na⁺]

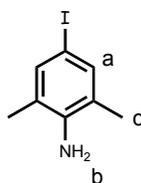
(berechnet für C₄₀₁H₄₀₄N₈O₃₂ = 5847.53 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ = 8.08 (s, 16 H, H_a, H_b), 7.60 (d, ³J = 7.3 Hz, 8 H, H_f), 7.47 – 7.59 (m, 20 H, H_c, H_d, H_e), 7.20 – 7.15 (m, 56 H, H_g, H_h, H_i, H_m), 6.83 (d, ³J = 6.7 Hz, 32 H, H_j, H_k), 1.63 (s, 32 H, H_o, H_{o'}), 1.27 (s, 96 H, H_n, H_{n'}), 0.68 ppm (s, 144 H, H_p, H_{p'})

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 163.59 (C=O), 163.48 (C=O), 156.67 (arom. C_q), 156.60 (arom. C_q), 153.21 (arom. C_q), 147.17 (arom. C_q), 146.60 (arom. C_q), 136.10 (arom. C_q), 135.86 (arom. C_q), 133.34 (arom. C_q), 132.67 (arom. CH), 131.63 (arom. CH), 131.34 (arom. CH), 130.12 (arom. CH), 129.54 (arom. CH), 129.32 (arom. CH), 129.06 (arom. CH), 128.11 (arom. CH), 123.96 (arom. C_q), 123.61 (arom. CH), 123.16 (arom. C_q), 122.87 (arom. C_q), 121.34 (arom. C_q), 120.95 (arom. C_q), 120.82 (arom. C_q), 120.09 (arom. CH), 119.82 (arom. CH), 119.20 (arom. CH), 90.25 (C≡C), 89.25 (C≡C), 57.33 (aliph. C_q), 38.66 (aliph. C_q), 32.65 (CH₂), 31.98 (CH₃), 31.74 ppm (CH₃)

UV-Vis (CH₃Cl): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 592 \text{ nm (190806)}, 550 \text{ nm (114319)}, 455 \text{ nm (66364)} (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ **Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):** $\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$ **Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)** $\Phi_{\text{Fl.}} = 96\%$ **4-Iod-2,6-dimethylanilin (130)**

In einen 500 ml Kolben werden 9.20 g (55.4 mmol) Kaliumiodid und 5.82 g (27.2 mmol) Kaliumiodat in 250 ml Wasser und 45 mL Methanol gelöst. Danach werden 10.0 g (82.5 mmol) 2,6-Dimethylanilin (**129**) zugegeben und anschließend eine Lösung von 7.10 mL (85.0 mmol) konzentrierter Salzsäure

in 20 ml Wasser zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Das Reaktionsgemisch wird mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit einer Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und die Lösemittel im Vakuum eingengt. Der verbleibende Rückstand wird über eine kurze, breite Säule an Kieselgel mit einer Mischung aus Petrolether/CH₂Cl₂ (7/3) als Eluent filtriert. Der erhaltene Feststoff wird abschließend aus Cyclohexan umkristallisiert.

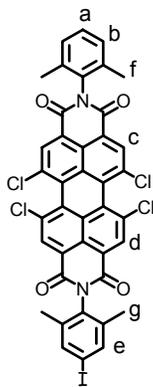
Ausbeute: 13.3 g (65%) farblose Nadeln

MS (FD, 8kV): $m/z (\text{rel. Int.}) = 247.6 (100\%) [\text{M}^+]$

(berechnet für C₈H₁₀IN = 247.08 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta = 7.13 \text{ (s, 2 H, H}_a\text{)}, 3.60 \text{ (bs, 2 H, H}_b\text{)}, 2.01 \text{ ppm (s, 6 H, H}_c\text{)}$ **¹³C-NMR-Spektrum (62,5 MHz, CDCl₃, 298 K):** $\delta = 142.2, 136.3, 124.1, 79.3, 17.2 \text{ ppm}$

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-iod-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**127**)**



Die Imidisierung wird analog der AAV 1 durchgeführt. Dabei werden 3.56 g (6.75 mmol) 1,6,7,8-Tetrachlor-3,4:9,10-perylentetracarbonsäuredianhydrid (**13**), 10.0g (40.5 mmol) 4-Iod-2,6-dimethylanilin (**130**) und 1.64 g (13.5 mmol) 2,6-Dimethylanilin (**129**) in 100 mL Propionsäure zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol als Eluent. Die erste Fraktion enthält das zweifach Iod-funktionalisierte PDI **132**, die zweite Fraktion das Produkt **127**. Die dritte Fraktion enthält das PDI ohne Iod-Funktion **133**.

Ausbeute: 580 mg (10%) orangefarbener Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 863.9 (100%) [M^+], 432.2 (25%) [M^{2+}]

(berechnet für $C_{40}H_{21}Cl_4IN_2O_4 = 862.32$ g/mol)

1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K):

$\delta = 8.76, 8.75$ (2s, 4 H, H_c, H_d), 7.65 (s, 2 H, H_e), $7.39 - 7.26$ (m, 3 H, H_a, H_b), $2.16, 2.12$ ppm (2s, 12 H, H_f, H_g)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 161.97$ (C=O), 161.81 (C=O), 138.60 (arom. C_q), 137.92 (arom. CH), 136.23 (arom. C_q), 135.97 (arom. C_q), 135.88 (arom. C_q), 133.97 (arom. C_q), 133.90 (arom. C_q), 133.66 (arom. CH), 133.60 (arom. CH), 132.15 (arom. C_q), 132.12 (arom. C_q), 129.62 (arom. C_q), 129.48 (arom. CH), 129.39 (arom. C_q), 128.98 (arom. CH), 124.41 (arom. C_q), 123.77 (arom. C_q), 123.46 (arom. C_q), 17.98 (CH_3), 17.65 ppm (CH_3)

IR (KBr):

$\nu = 3056, 2922, 1712, 1675, 1589, 1382, 1241, 845, 806, 685$ cm^{-1}

UV-Vis (CH_3Cl):

λ_{max} (ϵ) = 522 nm (42576), 488 (29495), 427 nm (11086) ($M^{-1} cm^{-1}$)

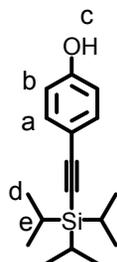
Fluoreszenz (CH_3Cl , Anregung: 490 nm):

$\lambda_{max} = 553$ nm

Elementaranalyse (C₄₀H₂₁Cl₄IN₂O₄):

Berechnet: C: 55.71 %, H: 2.45 %, N: 3.25 %

Gefunden: C: 55.87 %, H: 2.48 %, N: 3.19 %

4-Triisopropylsilylethynylphenol (135)

Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 4 durchgeführt. Dabei werden 7.00 g (31.8 mmol) 4-Iodphenol (**134**), 6.67 g (36.6 mmol) TiPS-acetylen (**70**) (gelöst in 10 mL THF), 606 mg (3.18 mmol) CuI, 835 mg (3.18 mmol) PPh₃ und 1.12 g (1.59 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ in 15 mL THF und 45 ml TEA bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 h. Das Produkt wird an Kieselgel mit Toluol als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 7.68 g (88%) grau-weißer Feststoff**Schmelzpunkt:** 82.8 °C**MS (FD, 8kV):** m/z (rel. Int.) = 274.4 (100%) [M⁺](berechnet für C₁₇H₂₆OSi = 274.47 g/mol)**¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):**

δ = 7.36 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H_a), 6.77 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H_b), 5.16 (bs, 1 H, H_c), 1.12, 1.05 ppm (2s, 21 H, H_d, H_e)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

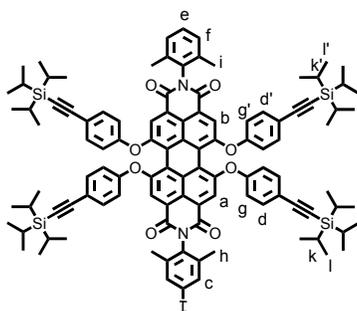
δ = 156.33 (arom. C_q), 133.97 (arom. CH), 115.69 (arom. CH), 116.24 (arom. C_q), 107.34 (C≡C), 89.01 (C≡C), 18.82 (SiCH(CH₃)₂), 11.77 ppm (SiCH(CH₃)₂)

IR (KBr): ν = 3313, 2942, 2866, 2156, 1608, 1508, 1460, 1220, 995, 883, 835, 786 cm⁻¹**Elementaranalyse (C₁₇H₂₆OSi):**

Berechnet: C: 74.39 %, H: 9.55 %

Gefunden: C: 74.30 %, H: 9.54 %

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-iod-2,6-dimethylphenyl)--1,6,7,12-tetrakis[4-(triisopropylsilylethynyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**128**)**



Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt. Es werden 35.0 mg (0.0406 mmol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-iod-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**127**), 111 mg (0.406 mmol) 4-Triisopropylsilylethynylphenol (**135**) und 28.0g (0.203 mmol) K_2CO_3 in 5 mL NMP zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 24 Stunden. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit 2 N wässriger Salzsäure und CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Anschließend wird die organische Phase mit H_2O neutral gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum eingengt. Der erhaltene rote Feststoff wird chromatographisch an Kieselgel mit einer Petrolether/ CH_2Cl_2 -Mischung (3/7) als Eluent gereinigt

Ausbeute: 50.2 mg (68%) roter Feststoff

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1811.70 (100%) [M^+]

(berechnet für $C_{108}H_{121}IN_2O_8Si_4$ = 1814.37 g/mol)

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ = 8.19, 8.19 (2s, 4 H, H_a , H_b), 7.57 (s, 2 H, H_c), 7.44 (d, 3J = 8.9 Hz, 8 H, H_d , $H_{d'}$), 7.29 (t, 3J = 7.4 Hz, 1 H, H_e), 7.20 (d, 3J = 7.4 Hz, 2 H, H_f), 6.91 (d, 3J = 8.9 Hz, 8 H, H_g , $H_{g'}$), 2.08 (s, 6 H, H_h), 2.04 (s, 6H, H_i), 1.13 ppm (s, 84 H, H_k , $H_{k'}$, H_l , $H_{l'}$)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ = 162.57 (C=O), 162.39 (C=O), 155.89 (arom. C_q), 155.88 (arom. C_q), 155.81 (arom. C_q), 155.72 (arom. C_q), 138.60 (arom. C_q), 137.73 (arom. CH), 136.20 (arom. C_q), 134.39 (arom. C_q), 134.24 (arom. CH), 133.40 (arom. C_q), 133.37 (arom. C_q), 129.14 (arom. CH), 128.80 (arom. CH), 123.68 (arom. C_q), 123.34 (arom. C_q), 121.53 (arom. C_q), 121.36 (arom. CH), 121.31 (arom. CH), 121.13 (arom. C_q), 120.36 (arom. C_q), 120.35 (arom. C_q), 120.02 (arom. CH), 106.51 (C \equiv C), 91.24 (C \equiv C), 18.81 (Si-CH(CH_3) $_2$), 17.91 (CH_3), 17.57 (CH_3), 11.73 ppm (Si-CH(CH_3) $_2$)

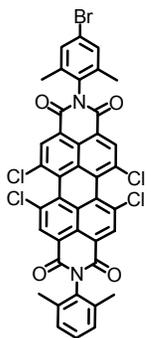
UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 577 \text{ nm} (50132), 537 \text{ nm} (31258), 437 \text{ nm} (20380) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 611 \text{ nm}$

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**140**)**



Die Imidisierung wird analog der AAV 1 durchgeführt. Dabei werden 10.0 (18.9 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**13**), 15.1 g (75.5 mmol) 4-Brom-2,6-dimethylanilin (**77**) und 4.57 g (37.7 mmol) 2,6-Dimethylanilin (**129**) in 150 mL Propionsäure zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden. Das ausgefällte Rohprodukt wird nach dem Trocknen im Vakuum ohne weitere Reinigung für die nachfolgenden Reaktionen eingesetzt.

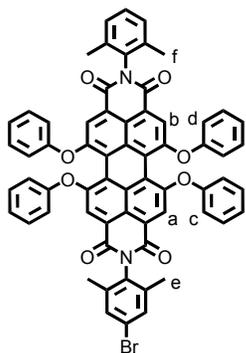
Ausbeute: 11.3 g orangefarbener Feststoff

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 816.2 (100%) [M^+], 736.6 (91%) [**133**⁺], 895.3 [**141**⁺] (85%)

(berechnet für C₂₄H₂₂BrNO₂ = 815.32 g/mol)

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,8-tetraphenoxyperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**143**)**



Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt. Es werden 11.5 g (14.1 mmol) des Rohprodukts aus der Synthese zu *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**140**), 13.2 g (0.140 mol) Phenol (**142**) und 9.73 g (70.0 mmol) K₂CO₃ in 300 mL NMP zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 Stunden. Das Produkt wird an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-

Mischung (3/7) als Eluent chromatographiert. Die als zweites eluierende Fraktion enthält das gewünschte Produkt **143**. Die als erstes eluierende Fraktion enthält das zweifach Brom-funktionalisierte Produkt **144**, wogegen die als drittes eluierende Fraktion das Produkt ohne Bromfunktion **145** enthält.

Ausbeute: 4.34 g (22%, berechnet auf eingesetztes Dianhydrid **13**) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1046.8 (100%) [M^+]

(berechnet für $C_{64}H_{41}BrN_2O_8 = 1045.95$ g/mol)

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 8.19, 8.19$ (2s, 4 H, H_a, H_b), 7.36 – 7.13 (m, 17 H), 7.01 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 8 H, H_c, H_d), 2.08, 2.07 ppm (2s, 12 H, H_e, H_f)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 162.81$ (C=O), 162.66 (C=O), 156.33 (arom. C_q), 156.24 (arom. C_q), 155.82 (arom. C_q), 155.80 (arom. C_q), 138.55 (arom. C_q), 136.20 (arom. C_q), 134.44 (arom. C_q), 133.67 (arom. C_q), 133.57 (arom. C_q), 133.53 (arom. C_q), 131.60 (arom. CH), 130.39 (arom. CH), 129.07 (arom. CH), 128.76 (arom. CH), 125.03 (arom. CH), 123.34 (arom. C_q), 123.00 (arom. C_q), 122.57 (arom. C_q), 121.41 (arom. C_q), 121.17 (arom. C_q), 120.71 (arom. C_q), 120.65 (arom. CH), 120.57 (arom. CH), 120.33 (arom. CH), 17.89 (CH_3), 17.80 ppm(CH_3)

IR (KBr):

$\nu = 3039, 2921, 1707, 1672, 1585, 1487, 1408, 1340, 1313, 1281, 1198, 1022, 873, 804, 750$ cm^{-1}

UV-Vis (CH_3Cl):

$\lambda_{max} (\epsilon) = 581$ nm (56024), 541 (34598), 449 nm (18892) ($M^{-1} cm^{-1}$)

Fluoreszenz (CH_3Cl , Anregung: 540 nm):

$\lambda_{max} = 613$ nm

Fluoreszenzquantenausbeute (CH_3Cl , gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

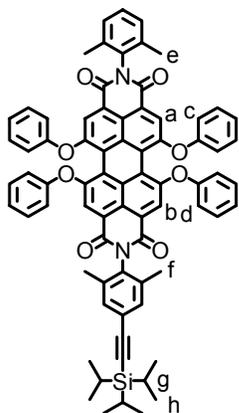
$\Phi_{Fl.} = 100\%$

Elementaranalyse ($C_{64}H_{41}BrN_2O_8$):

Berechnet: C: 73.49 %, H: 3.95 %, N: 2.68 %

Gefunden: C: 73.38 %, H: 4.02 %, N: 2.52 %

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-(triisopropylsilylethynyl)-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**146**)**



Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 3 durchgeführt. Dabei werden 2.00 g (1.91 mmol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,8-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**143**), 418 mg (2.29 mmol) TiPS-acetylen (**70**) (gelöst in 1.5 mL THF), 36.4 mg (0.191 mmol) CuI, 50.2 mg (0.191 mmol) PPh₃ und 67.1 mg (0.0956 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ in 15 mL THF und 30 ml TEA zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 h. Das Produkt wird an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/7) als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 1.43 (65%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: 252.0 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1050.4 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₇₅H₆₂N₂O₈Si = 1147.39 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.19, 8.19 (2s, 4 H, H_a, H_b), 7.35 – 7.25 (m, 11 H), 7.21 – 7.13 (m, 6 H), 7.03 – 6.99 (m, 8 H, H_c, H_d), 2.08, 2.06 (2s, 12 H, H_e, H_f), 1.14 ppm (s, 21 H, H_g, H_h)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 162.80 (C=O), 162.68 (C=O), 156.28 (arom. C_q), 156.26 (arom. C_q), 155.84 (arom. C_q), 155.81 (arom. C_q), 136.51 (arom. C_q), 136.21 (arom. C_q), 134.70 (arom. C_q), 134.46 (arom. C_q), 133.56 (arom. C_q), 133.54 (arom. C_q), 132.13 (arom. CH), 130.39 (arom. CH), 129.06 (arom. CH), 128.75 (arom. CH), 125.03 (arom. CH), 125.01 (arom. CH), 124.25 (arom. C_q), 123.31 (arom. C_q), 123.11 (arom. C_q), 121.32 (arom. C_q), 121.21 (arom. C_q), 120.73 (arom. C_q), 120.59 (arom. CH), 120.35 (arom. CH), 120.33 (arom. CH), 106.99 (C≡C), 91.42 (C≡C), 18.81 (SiCH(CH₃)), 17.89 (CH₃), 17.76 (CH₃), 11.73 ppm (SiCH(CH₃))

IR (KBr):

ν = 3041, 2941, 2862, 2148, 1708, 1674, 1585, 1487, 1408, 1340, 1282, 1200, 1072, 1022, 874, 752, 683 cm⁻¹

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\max} = 580 \text{ nm (50707)}, 541 \text{ nm (30623)}, 448 \text{ nm (15148)}$ ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$

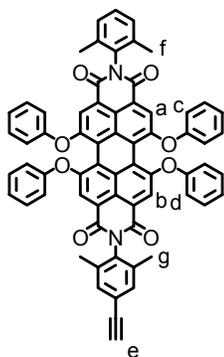
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 100\%$

Elementaranalyse (C₇₅H₆₂N₂O₈Si):

Berechnet: C: 78.51 %, H: 5.45 %, N: 2.44 %

Gefunden: C: 78.51 %, H: 5.46 %, N: 2.45 %

***N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(4-ethinyl-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**137**)**

Die Abspaltung der Triisopropylsilyl-Gruppe wird analog der AAV 5 durchgeführt. Dabei werden 1.20 g (1.05 mmol) **146** und 330 mg (1.05 mmol) TBAF (gelöst in 1 mL THF) in 30 mL THF zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde zeigt das DC vollständigen Umsatz. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/7) als Eluent.

Ausbeute: 995 mg (96%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 990.1 (100%) [M^+]

(berechnet für C₆₆H₄₂N₂O₈ = 991.05 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 8.19, 8.19$ (2s, 4 H, H_a, H_b), 7.35 – 7.25 (m, 11 H), 7.21 – 7.12 (m, 6 H), 7.02 – 7.00 (m, 8 H, H_c, H_d), 3.15 (s, 1 H, H_e), 2.08, 2.07 ppm (2s, 12 H, H_f, H_g)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 162.79$ (C=O), 162.67 (C=O), 156.31 (arom. C_q), 156.24 (arom. C_q), 155.83 (arom. C_q), 155.80 (arom. C_q), 136.72 (arom. C_q), 136.20 (arom. C_q), 135.21 (arom. C_q), 134.44

(arom. C_q), 133.56 (arom. C_q), 133.53 (arom. C_q), 132.31 (arom. CH), 130.38 (arom. CH), 129.05 (arom. CH), 128.74 (arom. CH), 125.02 (arom. CH), 123.32 (arom. C_q), 123.04 (arom. C_q), 122.82 (arom. C_q), 121.37 (arom. C_q), 121.18 (arom. C_q), 120.72 (arom. C_q), 120.62 (arom. CH), 120.57 (arom. CH), 120.33 (arom. CH), 83.36 (C≡C-H), 77.73 (C≡C-H), 17.89 (CH₃), 17.79 ppm (CH₃)

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm (49860)}, 540 \text{ nm (30496)}, 446 \text{ nm (16258)}$ (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$

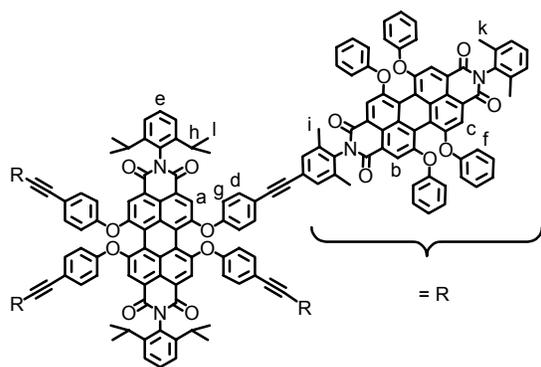
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl}} = 100\%$

Elementaranalyse (C₆₆H₄₂N₂O₈):

Berechnet: C: 79.99 %, H: 4.27 %, N: 2.83 %

Gefunden: C: 79.98 %, H: 4.31 %, N: 2.83 %

PDI-Pentamer 139

Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 4 durchgeführt. Dabei werden 100 mg (0.0632 mmol) **138**, 4.81 mg (0.0253 mmol) CuI, 6.63 mg (0.0253 mmol) PPh₃ und 8.87 mg (0.0126 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ in 3 mL THF und 6 ml TEA vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 376 mg (0.379 mmol) **137** (gelöst in 2 mL THF)

über einen Zeitraum von 2 Stunden. Die Reaktionszeit beträgt 16 h bei Raumtemperatur. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent.

Ausbeute: 153 mg (48%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 5038 (\text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{336}\text{H}_{218}\text{N}_{10}\text{O}_{40} = 5035.37 \text{ g/mol}$)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD}_2\text{Cl}_2, 298 \text{ K):}$

$\delta = 8.28$ (s, 4 H, H_a), 8.20 (s, 16 H, H_b, H_c), 7.55 (d, $^3J = 8.8 \text{ Hz}$, 8 H, H_d), 7.48 (t, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 2 H, H_e), $7.37 - 7.26$ (m, 48 H), $7.22 - 7.11$ (m, 24 H), 7.01 (m, 40 H, H_f, H_g), 2.71 (sept., $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 4 H, H_h), 2.09 (s, 48 H, H_i, H_k), 1.11 ppm (d, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 24 H, H_l)

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD}_2\text{Cl}_2, 298 \text{ K):}$

$\delta = 163.44$ (C=O), 162.80 (C=O), 162.70 (C=O), 156.29 (arom. C_q), 156.25 (arom. C_q), 156.07 (arom. C_q), 155.81 (arom. C_q), 155.73 (arom. C_q), 146.38 (arom. C_q), 136.68 (arom. C_q), 136.21 (arom. C_q), 134.72 (arom. C_q), 134.45 (arom. C_q), 133.97 (arom. CH), 133.55 (arom. C_q), 133.39 (arom. C_q), 131.73 (arom. C_q), 131.31 (arom. CH), 130.38 (arom. CH), 129.88 (arom. CH), 129.07 (arom. CH), 128.75 (arom. CH), 125.01 (arom. CH), 124.43 (arom. CH), 123.89 (arom. C_q), 123.71 (arom. C_q), 123.31 (arom. C_q), 123.12 (arom. C_q), 121.59 (arom. CH), 121.51 (arom. C_q), 121.33 (arom. C_q), 121.20 (arom. C_q), 120.72 (arom. C_q), 120.62 (arom. CH), 120.57 (arom. CH), 120.32 (arom. CH), 120.09 (arom. CH), 119.89 (arom. C_q), 89.37 (C≡C), 89.20 (C≡C), 29.50 (CH(CH₃)₂), 24.08 (CH(CH₃)₂), 17.90 (CH₃), 17.85 ppm (CH₃)

IR (KBr):

$\nu = 3068, 2962, 2924, 2870, 1709, 1676, 1587, 1487, 1408, 1340, 1281, 1200, 1072, 1022, 874, 750, 690 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 584 \text{ nm (247295)}, 540 \text{ nm (154275)}, 459 \text{ nm (81828)} (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\text{max}} 611 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

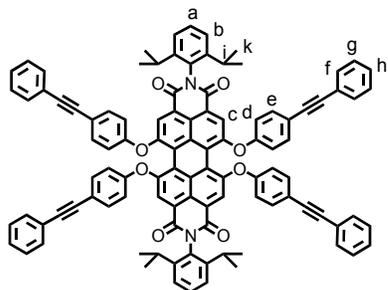
$\Phi_{\text{Fl.}} = 100\%$

Elementaranalyse (C₃₃₆H₂₁₈N₁₀O₄₀):

Berechnet: C: 80.14 %, H: 4.36 %, N: 2.78 %

Gefunden: C: 79.75 %, H: 4.27 %, N: 2.80 %

***N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4-(ethynylphenyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (147)**



Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 4 durchgeführt. Dabei werden 250 mg (0.158 mmol) **138**, 3.01 mg (0.0158 mmol) CuI, 4.14 mg (0.0158 mmol) PPh₃ und 5.54 mg (0.00790 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ in 15 mL THF und 6 ml TEA vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 80 mg (0.790 mmol) Phenylacetylen (**49**) (gelöst in 1 mL THF) über einen Zeitraum von 2 Stunden. Die Reaktionszeit beträgt 16 h bei Raumtemperatur. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent.

Ausbeute: 159 mg (68%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1480.24 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₁₀₄H₇₄N₂O₈ = 1479.71 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, THF-d₈, 298 K):

δ = 8.28 (s, 4 H, H_c), 7.53 – 7.46 (m, 16 H, H_e, H_f), 7.40 – 7.31 (m, 14H, H_a, H_g, H_h), 7.26 (d, ³J = 7.7 Hz, 4 H, H_b), 7.05 (d, ³J = 7.7 Hz, 8 H, H_d), 2.75 (sept., ³J = 6.8 Hz, 4 H, H_i), 1.10 ppm (s, 24 H, H_k)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, THF-d₈, 298 K):

δ = 163.47 (C=O), 156.77 (arom. C_q), 156.31 (arom. C_q), 146.73 (arom. C_q), 134.32 (arom. CH), 134.10 (arom. C_q), 132.30 (arom. CH), 131.93 (arom. C_q), 130.02 (arom. CH), 129.26 (arom. CH), 129.16 (arom. CH), 124.65 (arom. C_q), 124.48 (arom. CH), 124.30 (arom. C_q), 121.93 (arom. C_q), 121.79 (arom. C_q), 121.66 (arom. CH), 120.66 (arom. C_q), 120.54 (arom. CH), 90.24 (C≡C), 89.38 (C≡C), 30.03 (CH(CH₃)₂), 24.32 ppm (CH(CH₃)₂)

IR (KBr):

ν = 3058, 2964, 2927, 2870, 2216, 1706, 1672, 1589, 1500, 1405, 1338, 1282, 1203, 1166, 1014, 877, 831, 754, 690 cm⁻¹

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{max} (ε) = 575 nm (31278), 534 nm (19446), 454 nm (13560) 307 nm (92147) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$$\lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$$

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

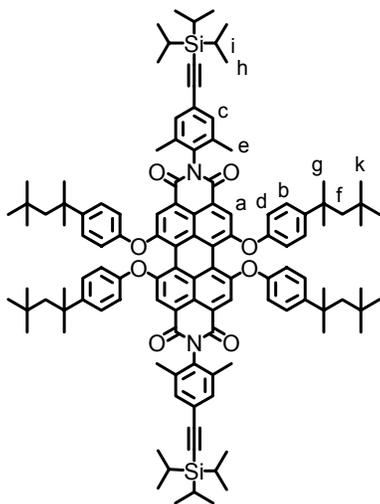
$$\Phi_{\text{Fl.}} = 87\%$$

Elementaranalyse (C₁₀₄H₇₄N₂O₈):

Berechnet: C: 84.42 %, H: 5.04 %, N: 1.89 %

Gefunden: C: 84.48 %, H: 5.06 %, N: 1.91 %

***N,N'*-Bis(4-triisopropylsilylethynyl-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (84)**



Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 3 durchgeführt. Dabei werden 1.02 g (0.647 mmol) *N,N'*-Bis(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,8-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**80**), 0.272 g (1.49 mmol) TiPS-acetylen (**70**) (gelöst in 2 mL THF), 24.6 mg (0.129 mmol) CuI, 34.0 mg (0.129 mmol) PPh₃ und 45.4 mg (0.0647 mmol) Pd(Ph₃)₂Cl₂ in 6 mL THF und 12 ml TEA zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 Stunden. Nach der Aufarbeitung wird das

Produkt an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (7/3) als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 1.03 g (90%) roter Feststoff

MS (FD, 8kV):

$$m/z \text{ (rel. Int.)} = 1777.6 \text{ (100\%)} [M^+]$$

(berechnet für C₁₁₈H₁₄₆N₂O₈Si₂ = 1776.60 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.14 (s, 4 H, H_a), 7.36 – 7.32 (m, 12 H, H_b, H_c), 6.94 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, H_d), 2.07 (s, 12 H, H_e), 1.75 (s, 8 H, H_f), 1.37 (s, 24 H, H_g), 1.15 – 1.10 (m, 42 H, H_h, H_i), 0.77 ppm

(s,36H, H_k)

¹³C-NMR-Spektrum (62,5 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 162.78 (C=O), 156.71, 153.00, 147.35, 136.52, 134.83, 133.50, 132.12, 128.22, 124.21, 122.92, 120.82, 120.31, 119.99, 119.87, 107.01, 91.37, 57.34 (aliph. C_q), 38.68 (aliph. C_q), 32.66 (CH₂), 31.97 (CH₃), 31.74 (CH₃), 18.82 (Si-CH(CH₃)₂), 17.78 (CH₃), 11.73 ppm (Si-CH(CH₃)₂)

IR (KBr):

ν = 3039, 2954, 2863, 2150, 1709, 1676, 1585, 1502, 1465, 1406, 1340, 1295, 1209, 1176, 1016, 883, 831, 681 cm⁻¹

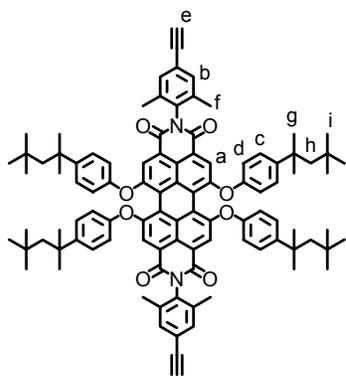
UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{max} (ε) = 592 nm (61543), 550 nm (35544), 454 nm (20363) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

λ_{max} = 621 nm

***N,N'*-Bis(4-ethinyl-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (157)**



Die Abspaltung der Triisopropylsilyl-Gruppen wird analog der AAV 5 durchgeführt. Dabei werden 1.00 g (0.563 mmol) *N,N'*-Bis(4-triisopropylsilylethinyl-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäure-diimid (**84**) und 355 mg (1.13 mmol) TBAF (gelöst in 2 mL THF) in 15 mL THF zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit

beträgt zwei Stunden. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (7/3) als Eluent.

Ausbeute: 642 mg (80%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1463.4 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₁₀₀H₁₀₆N₂O₈ = 1463.92 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.13 (s, 4 H, H_a), 7.35 – 7.32 (m, 12 H, H_b, H_c), 6.93 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, H_d), 3.14 (s, 2 H, H_e), 2.06 (s, 12 H, H_f), 1.74 (s, 8 H, H_h), 1.36 (s, 24 H, H_g), 0.76 ppm (s, 36 H, H_i)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 162.76 (C=O), 156.70 (arom. C_q), 152.99 (arom. C_q), 147.37 (arom. C_q), 136.74 (arom. C_q), 135.33 (arom. C_q), 133.50 (arom. C_q), 132.30 (arom. CH), 128.22 (arom. CH), 122.88 (arom. C_q), 122.79 (arom. C_q), 120.86 (arom. C_q), 120.31 (arom. C_q), 119.96 (arom. CH), 119.90 (arom. CH), 83.38 (C≡C-H), 77.71 (C≡C-H), 57.33 (aliph. C_q), 38.68 (aliph. C_q), 32.66 (CH₂), 31.96 (CH₃), 31.73 (CH₃), 17.81 ppm (CH₃)

IR (KBr):

ν = 3039, 2954, 2904, 2870, 2112, 1709, 1676, 1585, 1502, 1406, 1340, 1292, 1209, 1174, 1014, 873, 831 cm⁻¹

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{\max} (ϵ) = 591 nm (52790), 549 nm (30461), 454 nm (17653) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

λ_{\max} = 625 nm

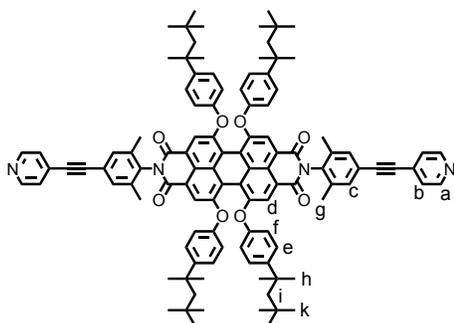
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

Φ_{Fl} = 100%

Elementaranalyse (C₁₀₀H₁₀₆N₂O₈):

Berechnet: C: 82.04 %, H: 7.30 %, N: 1.91 %

Gefunden: C: 81.99 %, H: 7.40 %, N: 1.86 %

Verbindung 155

In einem 50 mL Schlenkkolben mit Rückflusskühler werden 200 mg (0.137 mmol) *N,N'*-Bis(4-ethinyl-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)-phenoxy]perylen-3,4:9,10-tetra-carbonsäure-diimid (**157**), 6.50 mg (0.0342 mmol) CuI, 8.96

mg (0.0342 mmol) PPh₃ und 12.0 mg (0.0171 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ in 2 mL THF und 6 mL TEA gelöst. Der Kolben wird evakuiert, mit Argon befüllt und auf 80 °C aufgeheizt. Im Argongegenstrom werden 70.0 mg (0.342 mmol) 4-Iodpyridin (**158**) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 80 °C unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre für zwei Tage gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 20 mL CH₂Cl₂ und 20 mL H₂O versetzt und nacheinander mit 2 N wässriger HCl-Lösung, gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung und H₂O ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der erhaltene rote Feststoff wird an Kieselgel mit einer CH₂Cl₂/Ethylacetat-Mischung (7/3) als Eluent chromatographiert. Abschließende Umkristallisation aus Methanol ergibt das Produkt.

Ausbeute: 122 mg (55%) roter Feststoff

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1618.4 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₁₁₀H₁₁₂N₄O₈ = 1618.09 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.59 (d, ³J = 5.4 Hz, 4 H, H_a), 8.14 (s, 4 H, H_d), 7.45 – 7.42 (m, 8 H, H_b, H_c), 7.34 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, H_e), 6.93 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, H_f), 2.10 (s, 12 H, H_g), 1.74 (s, 8 H, H_i), 1.36 (s, 24 H, H_h), 0.76 ppm (s, 36 H, H_k)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 162.80 (C=O), 156.77 (arom. C_q), 153.04 (arom. C_q), 149.84 (arom. CH), 147.44 (arom. C_q), 137.03 (arom. C_q), 135.81 (arom. C_q), 133.55 (arom. C_q), 132.10 (arom. CH), 131.96 (arom. C_q), 128.25 (arom. CH), 126.02 (arom. CH), 122.91 (arom. C_q), 122.82 (arom. C_q), 120.93 (arom. C_q), 120.37 (arom. C_q), 119.99 (arom. CH), 119.96 (arom. CH), 93.95 (C≡C), 87.20 (C≡C), 57.38 (aliph. C_q), 38.72 (aliph. C_q), 32.68 (CH₂), 31.99 (CH₃), 31.75 (CH₃), 17.90 ppm (CH₃)

IR (KBr):

ν = 3037, 2954, 2904, 2870, 2116, 1709, 1674, 1587, 1502, 1406, 1340, 1286, 1211, 1173, 1014, 877, 833 cm⁻¹

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{max} (ε) = 592 nm (53508), 549 nm (30829), 454 nm (16872), 304 nm (80856), 288 nm (95810) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$$\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$$

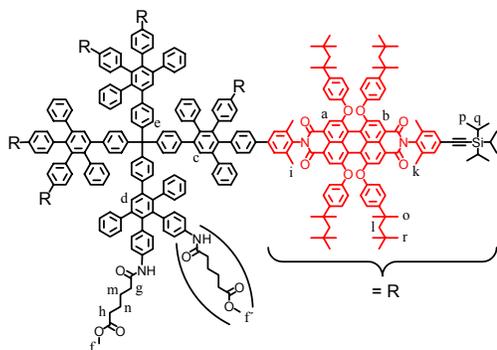
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$$\Phi_{\text{Fl.}} = 77\%$$

Elementaranalyse (C₁₁₀H₁₁₂N₄O₈):

Berechnet: C: 81.65 %, H: 6.98 %, N: 3.46 %

Gefunden: C: 81.86 %, H: 7.07 %, N: 3.42 %

Verbindung 173

115 mg (0.0322 mmol) **87** werden mit 5.00 mg (0.00538 mmol) **169** in einem 25 mL Schlenkrohr mit Rückflusskühler in 3 mL Diphenylether gelöst. Das Schlenkrohr wird evakuiert, mit Argon befüllt und auf 170 °C aufgeheizt. Unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre wird das Reaktionsgemisch bei 170 °C 5 Tage lang gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der verbleibende rote Feststoff an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (1/1) als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 32.6 mg (52%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

$$m/z (\text{u } e_0^{-1}) = 11607 [M+K^+]^+$$

(berechnet für C₇₉₄H₈₅₅N₁₃O₅₁Si₆ = 11564.85 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.14 - 8.11 (m, 24 H, H_a, H_b), 7.62 (s, 3 H, H_c), 7.56 (s, 1 H, H_d), 7.46 - 7.17 (m, 113 H), 7.01 - 6.91 (m, 88 H), 6.71 (d, ³J = 7.7 Hz, 8 H, H_e), 3.64, 3.63 (2s, 3 H, H_f, H_{f'}), 2.34 - 2.25 (m, 4 H, H_g, H_h), 2.10 - 2.05 (s, 72 H, H_i, H_k), 1.74 - 1.64 (m, 52 H, H_l, H_m, H_n), 1.36 - 1.34 (m, 144 H, H_o), 1.14 (s, 126 H, H_p, H_q), 0.76 - 0.72 ppm (m, 216 H, H_r)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 162.89$ (C=O), 162.79 (C=O), 156.71 (arom. C_q), 156.65 (arom. C_q), 153.02 (arom. C_q), 147.33 (arom. C_q), 147.27 (arom. C_q), 144.91 (arom. C_q), 142.23 (arom. C_q), 141.59 (arom. C_q), 141.38 (arom. C_q), 141.29 (arom. C_q), 141.16 (arom. C_q), 140.47 (arom. C_q), 140.16 (arom. C_q), 139.96 (arom. C_q), 139.83 (arom. C_q), 139.27 (arom. C_q), 138.05 (arom. C_q), 137.77 (arom. C_q), 137.66 (arom. C_q), 136.52 (arom. C_q), 136.37 (arom. C_q), 136.33 (arom. C_q), 134.84 (arom. C_q), 133.56 (arom. C_q), 133.51 (arom. C_q), 133.48 (arom. C_q), 132.48 (arom. CH), 132.42 (arom. CH), 132.36 (arom. CH), 132.12 (arom. CH), 130.72 (arom. CH), 130.41 (arom. CH), 130.36 (arom. CH), 130.25 (arom. CH), 129.12 (arom. CH), 128.20 (arom. CH), 128.06 (arom. CH), 127.95 (arom. CH), 127.25 (arom. CH), 126.66 (arom. CH), 126.02 (arom. CH), 125.76 (arom. CH), 124.22 (arom. C_q), 123.10 (arom. C_q), 122.86 (arom. C_q), 122.43 (arom. CH), 120.90 (arom. C_q), 120.71 (arom. C_q), 120.69 (arom. C_q), 120.33 (arom. C_q), 119.98 (arom. CH), 107.01 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 91.38 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 63.84 (C- Ph_4), 51.74 (O- CH_3), 38.67 (aliph. C_q), 37.46 (aliph. C_q), 33.94 (CH_2), 32.66 (CH_2), 31.96 (CH_3), 31.75 (CH_3), 25.15 (CH_2), 24.69 (CH_2), 18.82 (Si- $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$), 18.02 (CH_3), 17.78 (CH_3), 11.73 ppm (Si- $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$)

UV-Vis (CH_3Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 591$ nm (201611), 549 nm (116409), 454 nm (56516) ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CH_3Cl , Anregung: 540 nm):

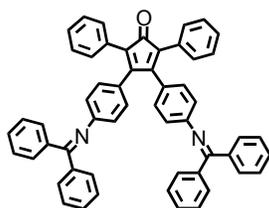
$\lambda_{\text{max}} = 623$ nm

Fluoreszenzquantenausbeute (CH_3Cl , gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 93\%$

Um Substanz zu sparen wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

3,4-Bis(4-(diphenylmethyl)amino)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on
(174)



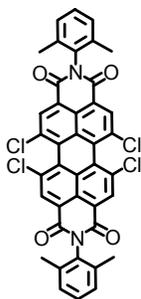
In einem ausgeheizten 1 L Schlenkkolben werden 4.55 g (8.39 mmol) 3,4-Bis(4-bromphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**86**), 307 mg (0.336 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 18.2 g (55.9 mmol) Cäsiumcarbonat und 575 mg (0.923 mmol) BINAP vorgelegt.

entgast und mit Argon befüllt. Der Reaktionslösung werden 0.5 mL Triethylamin zugesetzt und die Lösung sieben Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre gerührt. Nach vier Tagen werden eine Spatelspitze EDC und wenige Tropfen **176** zur Reaktionslösung hinzugefügt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch nach 7 Tagen mit verdünnter Kaliumcarbonat-Lösung und CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum eingeeengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus CH₂Cl₂/Aceton (2/8) als Eluent.

Ausbeute: 3.56 g (80%) bräunliches Öl

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁶⁰

***N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**133**)**



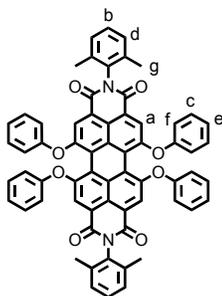
Die Imidisierung wird analog der AAV 1 durchgeführt. Dabei werden 4.00 g (7.54 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**13**) und 9.14 g (75.4 mmol) 2,6-Dimethylanilin (**129**) in 70 mL Propionsäure zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden. Das ausgefällte Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Reaktion eingesetzt.

Ausbeute: 4.52 g orangefarbener Feststoff

m/z (rel. Int.) = 737.28 (100%) [M^+]

(berechnet für C₄₀H₂₂Cl₄N₂O₄ = 736.42 g/mol)

***N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (145)**



Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt. Es werden 4.37 g (5.93 mmol) *N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**133**), 5.58 g, (59.3 mmol) Phenol (**142**) und 4.10 g (29.7 mmol) K_2CO_3 in 100 mL NMP zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 Stunden. Der beim Ausfällen aus 800 mL halbkonzentrierter Salzsäure entstehende zäh-viskose, violette Feststoff wird teilweise abgeschöpft und der verbleibende Rest über einer Glasfritte abgesaugt. Beide Fraktionen werden in CH_2Cl_2 gelöst und vereinigt. Um mögliche Reste des NMPs zu beseitigen, wird diese organische Phase zuerst mit halbkonzentrierter Salzsäure und dann mit H_2O ausgeschüttelt. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Einengen des Lösemittels im Vakuum wird das Produkt an Kieselgel mit einer Petrolether/ CH_2Cl_2 -Mischung (1/1) als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 4.36 g (76%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 967.4 (100%) [M^+]

(berechnet für $C_{64}H_{42}N_2O_8 = 967.03$ g/mol)

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 8.19$ (s, 4 H, H_a), 7.33 – 7.26 (m, 10 H, H_b , H_c), 7.20 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, H_d), 7.15 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 4 H, H_e), 2.08 ppm (s, 12 H, H_g)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 65 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 162.83$ (C=O), 156.26 (arom. C_q), 155.86 (arom. C_q), 136.22 (arom. C_q), 134.47 (arom. C_q), 133.56 (arom. C_q), 130.39 (arom. CH), 129.06 (arom. CH), 128.75 (arom. CH), 125.01 (arom. CH), 123.28 (arom. C_q), 121.26 (arom. C_q), 120.75 (arom. C_q), 120.61 (arom. CH), 120.32 (arom. CH), 17.90 ppm (CH_3)

IR (KBr):

$\nu = 3039, 2921, 1707, 1672, 1585, 1487, 1408, 1340, 1313, 1282, 1200, 1022, 875, 752, 690$ cm^{-1}

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 579 (58620), 540 (36714), 448 \text{ nm} (20275) (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 611 \text{ nm}$

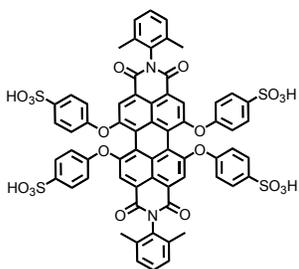
Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 99\%$

Elementaranalyse (C₆₄H₄₂N₂O₈):

Berechnet: C: 79.49 %, H: 4.38 %, N: 2.90 %

Gefunden: C: 79.42 %, H: 4.22 %, N: 2.75 %

***N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-sulphonylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (182)**

500 mg (0.517 mmol) *N,N'*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetra-carbonsäurediimid (145)

werden in einem 25 mL Rundkolben in 5 mL konzentrierter H₂SO₄ suspendiert und 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 150 mL H₂O

verdünnt und anschließend dialysiert (MWCO = 500). Die Dialyse wird so lange durchgeführt, bis die Lösung im Dialyseschlauch neutral ist. Das Produkt wird anschließend durch Gefriertrocknen der wässrigen Lösung erhalten.

Ausbeute: 626 mg (94%) rot-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K):

$\delta = 7.97 - 7.93$ (m, 4 H), 7.74 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1.14 H), 7.63 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 8 H), 7.26 – 7.10 (m, 3.89 H), 7.00 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 8 H), 2.23 (s, 3.25 H), 2.01, 1.99 ppm (2s, 8.58 H)

IR (KBr):

$\nu = 3446, 1717, 1664, 1589, 1491, 1408, 1342, 1315, 1284, 1207, 1035, 1009, 700, 571 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis (H₂O):

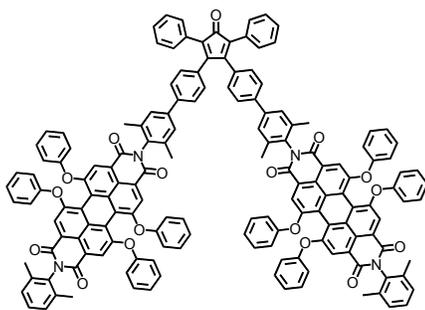
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 566 \text{ nm} (28596), 454 \text{ nm} (11832) (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$

Fluoreszenz (H₂O, Anregung: 540 nm):

$$\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$$

Fluoreszenzquantenausbeute (H₂O, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$$\Phi_{\text{Fl.}} = 54\%$$

Cyclopentadienon 184

Die Suzuki-Reaktion wird analog der AAV 6 durchgeführt. Dabei werden 800 mg (0.765 mmol)

N-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,8-tetraphenoxyperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**183**), 122 mg (0.190 mmol) 3,4-

Bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**58**),

4.98 g (36.1 mmol) K₂CO₃ (gelöst in 15 mL H₂O) und 173 mg (0.150 mmol) Pd(PPh₃)₄ in 20 mL Toluol und 8 mL Ethanol zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 h. Der erhaltene violett-rote Feststoff wird an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/7) chromatographiert. Das Produkt eluiert als violette Fraktion.

Ausbeute: 290 mg (66%) violetter Feststoff

MS (FD, 8kV):

$$m/z \text{ (rel. Int.)} = 2317.5 \text{ (65\%)} [M^+], 1159.5 \text{ (100\%)} [M^{2+}]$$

(berechnet für C₁₅₇H₁₀₀N₄O₁₇ = 2314.49 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ = 8.18, 8.17 (2s, 8H), 7.41 (m, 10 H), 7.23 (m, 26 H), 7.08 (m, 10 H), 6.95 (m, 20 H), 2.09, 2.05 ppm (2s, 24 H)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl₃, 298 K):

δ = 201.1, 163.0, 156.4, 156.3, 155.7, 155.6, 154.6, 141.1, 140.8, 136.7, 136.1, 135.6, 135.6, 135.2, 134.0, 133.7, 133.6, 132.3, 131.3, 130.7, 130.5, 130.2, 129.4, 129.0, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 127.6, 127.1, 126.0, 125.3, 125.2, 124.7, 123.0, 122.9, 121.5, 121.4, 121.2, 120.9, 120.8, 120.7, 120.6, 120.4, 120.3, 35.9, 34.7, 18.7, 18.5 ppm

IR (KBr):

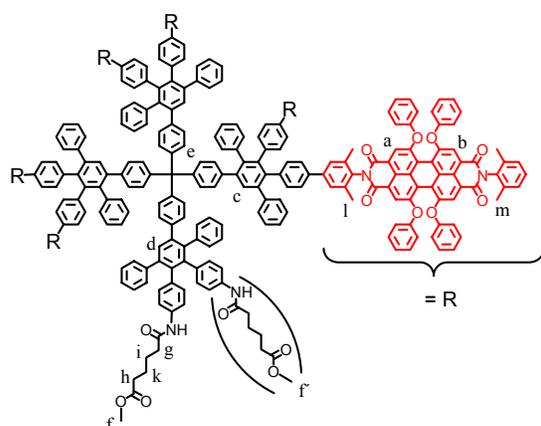
$\nu = 2336, 1705, 1668, 1487, 1407, 1282, 1198, 874, 745, 688, 521 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 579 (105410), 540 (59801), 447 (35146) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 612 \text{ nm}$

Verbindung 185

In einem Mikrowellen-Reaktionsrohr werden 80.0 mg (0.0346 mmol) Verzweigungsbaustein **184**, 5.40 mg (0.00581 mmol) Kernbaustein **169** in 0.8 mL Diphenylether gelöst. Das Reaktionsgemisch wird entgast und unter Verschluss im Mikrowellenreaktor drei Stunden lang bei einer Leistung von 300 W

unter Kühlung auf 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch an Kieselgel chromatographiert. Dabei wird zuerst mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (4/1) als Eluent überschüssiger Verzweigungsbaustein **184** und das Lösemittel abgetrennt. Das Produkt eluiert dann mit einer CH₂Cl₂/Methanol-Mischung (10/1) als Eluent.

Ausbeute: 23.5 mg (52%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 7815 [\text{M}+\text{Na}^+]^+$

(berechnet für C₅₃₆H₃₅₁N₁₃O₅₁ = 7789.83 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 8.19 - 8.17 (\text{m}, 24 \text{ H}, \text{H}_a, \text{H}_b), 7.62 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{H}_c), 7.56 (\text{s}, 1 \text{ H}, \text{H}_d), 7.33 - 7.10 (\text{m}, 143 \text{ H}), 7.01 - 6.79 (\text{m}, 88 \text{ H}), 6.70 (\text{d}, {}^3J = 7.5 \text{ Hz}, 8 \text{ H}, \text{H}_e), 3.63, 3.62 (2\text{s}, 3 \text{ H}, \text{H}_f, \text{H}_f),$

2.36 – 2.31 (m, 4 H, H_g, H_h), 2.21 – 2.05 (m, 76 H, H_i, H_k, H_l, H_m)

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 579 \text{ nm} (224420), 541 \text{ nm} (146768), 449 \text{ nm} (86225) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

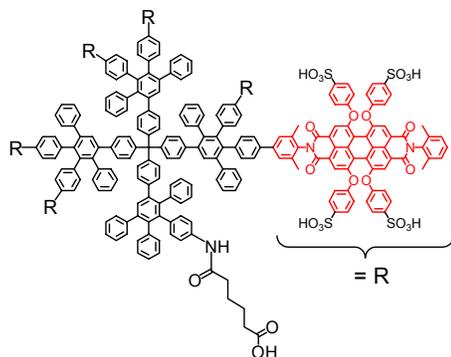
$\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute (CH₃Cl, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 85\%$

Um Substanz zu sparen wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

Verbindung 186



7.00 mg (0.000898 mmol) Dendrimer **185** werden in einem 25 mL Rundkolben in 1 mL konzentrierter H₂SO₄ suspendiert und 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 0 °C gekühlt, mit Eiswasser verdünnt und dialysiert (MWCO = 1000). Die Dialyse wird so lange durchgeführt, bis die Lösung im Dialyseschlauch neutral ist. Das Produkt wird anschließend durch Gefriertrocknen der wässrigen Lösung erhalten.

durchgeführt, bis die Lösung im Dialyseschlauch neutral ist. Das Produkt wird anschließend durch Gefriertrocknen der wässrigen Lösung erhalten.

Ausbeute: 8.12 mg (93%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

UV-Vis (H₂O):

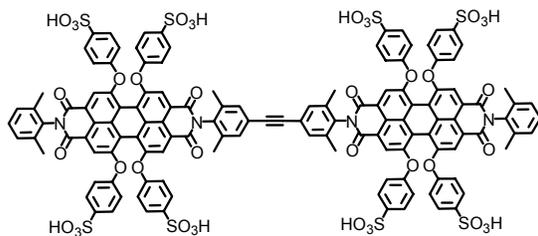
$\lambda_{\max} (\epsilon) = 567 \text{ nm} (146055), 454 \text{ nm} (75690) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (H₂O, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\max} = 621 \text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute (H₂O, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 2\%$

Dimer 191

100 mg (0.0511 mmol) Dimer **187** werden in einem 25 mL Rundkolben in 2 mL konzentrierter H_2SO_4 suspendiert und 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit Eiswasser verdünnt. Die Lösung wird mit verdünnter wässriger NaOH-Lösung neutralisiert und danach dialysiert (MWCO = 1000). Das Produkt wird durch Gefriertrocknen der wässrigen Lösung erhalten.

Ausbeute: 102 mg (77%) rot-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: $> 350\text{ }^\circ\text{C}$

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = (100%) $[\text{M}^+]$

(berechnet für $\text{C}_{130}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{S}_8 = 2596.56\text{ g/mol}$)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CD_3OD , 298 K):

$\delta = 8.28$ (bs, 8 H), $8.03 - 7.99$ (m, 2.11 H), 7.88 (d, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 16 H), $7.36 - 7.24$ (m, 4.29 H), 7.14 (d, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 16 H), 2.45 (s, 5.90 H), $2.24 - 2.15$ ppm (m, 17.96 H)

UV-Vis (H_2O):

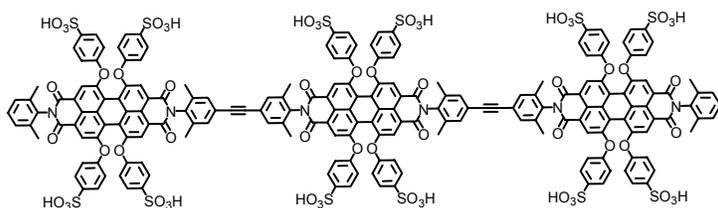
λ_{max} (ϵ) = 570 nm (56072), 454 nm (24180) ($\text{M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (H_2O , Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 623\text{ nm}$

Fluoreszenzquantenausbeute (H_2O , gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 38\%$

Trimer 192

40.0 mg (0.0136 mmol)

Trimer **190** werden in einem 25 mL Rundkolben in 1 mL konzentrierter H_2SO_4

suspendiert und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 0 °C gekühlt, mit Eiswasser verdünnt und so lange dialysiert (MWCO = 1000), bis die Lösung im Dialyseschlauch neutral ist. Das Produkt wird durch Gefriertrocknen der wässrigen Lösung erhalten.

Ausbeute: 39.0 mg (78%) rot-violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₃OD 298 K):

δ = 8.17 – 8.14 (m, 12 H), 7.94 – 7.89 (m, 4.38 H), 7.80 (d, ³J = 8.5 Hz, 24 H), 7.21 – 7.04 (m, 32.16 H), 2.39 (s, 7.24 H), 2.14 – 1.94 ppm (m, 28.52 H)

UV-Vis (H₂O):

λ_{\max} (ϵ) = 572 nm (108229), 454 (44518) (M⁻¹ cm⁻¹)

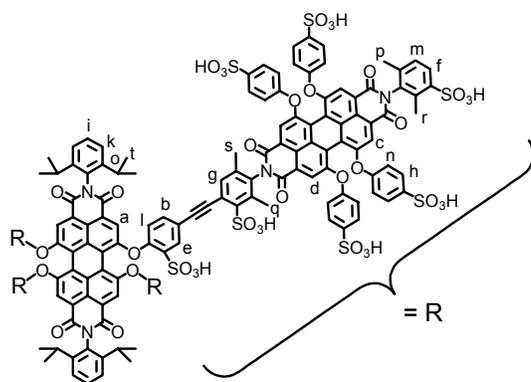
Fluoreszenz (H₂O, Anregung: 540 nm):

λ_{\max} = 623 nm

Fluoreszenzquantenausbeute (H₂O, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}}$ = 8%

Pentamer 193



50.0 mg (0.00993 mmol) Pentamer **139** werden in einem 25 mL Rundkolben in 2 mL konzentrierter H₂SO₄ suspendiert und 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit Eiswasser verdünnt und so lange dialysiert (MWCO = 1000), bis die Lösung im Dialyseschlauch neutral ist. Das

Produkt wird durch Gefriertrocknen der wässrigen Lösung erhalten.

Ausbeute: 60.1 mg (84%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K):

$\delta = 8.11 - 8.07$ (m, 8 H, H_a, H_b), $7.98 - 7.94$ (m, 20 H, H_c, H_d, H_e), $7.76 - 7.74$ (m, 8 H, H_f, H_g), 7.64 (d, ³J = 8.2 Hz, 32 H, H_h), $7.45 - 7.27$ (m, 6 H, H_i, H_k), $7.22 - 7.00$ (m, 40 H, H_l, H_m, H_n), 2.69 (m, 4 H, H_o), 2.24 (s, 12 H, H_p), 2.13 (s, 12 H, H_q), 2.00 (s, 24 H, H_r), 1.02 ppm (d, ³J = 6.0 Hz, 24 H, H_t)

UV-Vis (H₂O):

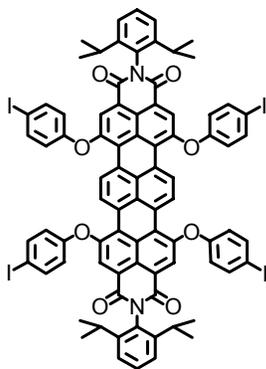
$\lambda_{\max} (\epsilon) = 570$ nm (122236), 540 nm (108898), 455 (57668) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (H₂O, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\max} = 623$ nm

Fluoreszenzquantenausbeute (H₂O, gegen Kresylviolett, Anregung: 540 nm)

$\Phi_{\text{Fl.}} = 3\%$

***N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrakis(4-iodphenoxy)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (199)**

Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt. Es werden 100 mg (0.0869 mmol) *N,N'*-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrabromterrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (**198**), 191 mg (0.869 mmol) 4-Iodphenol (**134**) und 60.1 mg (0.435 mmol) K₂CO₃ in 40 mL NMP zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 8 Stunden. Nach der Aufarbeitung schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung mit CH₂Cl₂ als Laufmittel an. Das Produkt eluiert als grün-blaue Fraktion.

Ausbeute: 73.0 mg (49%) grün-blauer Feststoff

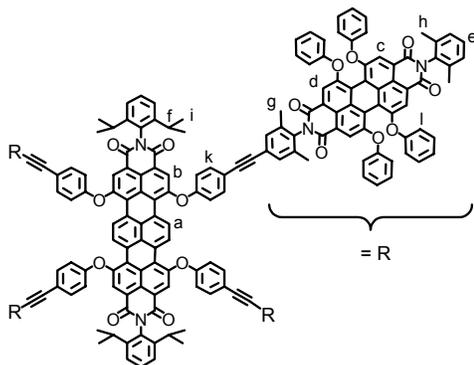
MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1706.3 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₄₀H₂₁Cl₄IN₂O₄ = 1706.96 g/mol)

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹⁶

Diade 200



Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 4 durchgeführt. Dabei werden 20 mg (0.0117 mmol) TDI **199**, 0.893 mg (0.00469 mmol) CuI, 1.23 mg (0.00469 mmol) PPh₃ und 1.64 mg (0.00234 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ in 3 mL THF und 9 ml TEA vorgelegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 69.7 mg (0.0703 mmol) **137** (gelöst in 0.5 mL THF) über einen Zeitraum von 2 Stunden. Da nach 2 Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur das MALDI-TOF-Spektrum noch nicht vollständig substituiertes Produkt zeigt, wird im Argongegenstrom erneut 35.0 mg (0.0353 mmol) **137** (gelöst in 0.5 mL THF), 0.500 mg (0.00263 mmol) CuI, 0.600 mg (0.00229 mmol) PPh₃ und 0.900 mg (0.00128 mmol) Pd(PH₃)₂Cl₂ zugegeben und das Gemisch weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung erfolgt zuerst säulenchromatographisch an Kieselgel. Dabei wird zunächst mit CH₂Cl₂ als Eluent ein Großteil der Verunreinigungen abgetrennt. Durch Zugabe von Ethylacetat wird dann das Produkt von der Säule gewaschen. Der so erhaltene violette Feststoff wird anschließend in THF aufgenommen, aus Methanol (50 mL) ausgefällt und über einer Glasfritte (D4) abgesaugt. Dieser Vorgang des Ausfällens wird mehrmals wiederholt.

Ausbeute: 44.7 mg (74%) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

m/z ($u e_0^{-1}$) = 5185 [$M+Na^+$], 5163 [M^+]

(berechnet für C₃₄₆H₂₂₂N₁₀O₄₀ = 5159.51 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 9.43 (s, 4 H, H_a), 8.34 (s, 4 H, H_b), 8.19 (s, 16 H, H_c, H_d), 7.59 (d, ³J = 8.5 Hz, 8 H, H_k), 7.49 (t, ³J = 7.6 Hz, 4 H, H_e), 7.35 – 7.25 (m, 50 H), 7.21 – 7.11 (m, 32 H), 7.04 (d, ³J = 8.2 Hz, 32 H, H_i), 2.71 (sept., ³J = 6.6 Hz, 4 H, H_f), 2.08, 2.07 (2s, 48 H, H_g, H_h), 1.11 ppm (d, ³J = 6.6 Hz, 24 H, H_j)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 163.33 (C=O), 162.79 (C=O), 162.70 (C=O), 156.33 (arom. C_q), 156.29 (arom. C_q),

156.24 (arom. C_q), 155.82 (arom. C_q), 155.80 (arom. C_q), 154.02 (arom. C_q), 146.42 (arom. C_q), 136.68 (arom. C_q), 136.20 (arom. C_q), 134.71 (arom. C_q), 134.44 (arom. C_q), 134.15 (arom. CH), 133.56 (arom. C_q), 133.53 (arom. C_q), 131.70 (arom. CH), 131.55 (arom. C_q), 131.36 (arom. C_q), 130.38 (arom. CH), 129.81 (arom. C_q), 129.40 (arom. CH), 129.24 (arom. C_q), 129.07 (arom. CH), 128.74 (arom. CH), 127.21 (arom. C_q), 125.02 (arom. CH), 124.44 (arom. CH), 124.15 (arom. C_q), 123.88 (arom. C_q), 123.31 (arom. C_q), 123.09 (arom. C_q), 122.86 (arom. C_q), 121.34 (arom. C_q), 121.18 (arom. C_q), 120.71 (arom. C_q), 120.61 (arom. CH), 120.57 (arom. CH), 120.32 (arom. CH), 119.61 (arom. C_q), 119.16 (arom. CH), 89.31 (C≡C), 89.16 (C≡C), 29.46 (CH(CH₃)₂), 24.10 (CH(CH₃)₂), 17.89 (CH₃), 17.84 ppm (CH₃)

IR (KBr):

$\nu = 3068, 2954, 2923, 2852, 1707, 1672, 1585, 1487, 1407, 1340, 1284, 1201, 1072, 1022, 875, 752, 692 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 448 \text{ nm} (71282), 543 \text{ nm} (133866), 582 \text{ nm} (224888), 670 \text{ nm} (103434)$
(M⁻¹ cm⁻¹)

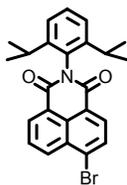
Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 540 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}, 611 \text{ nm}$

Elementaranalyse (C₃₄₆H₂₂₂N₁₀O₄₀):

Berechnet: C: 80.54 %, H: 4.34 %, N: 2.71 %

Gefunden: C: 80.60 %, H: 4.36 %, N: 2.74 %

N-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (203)

Die Imidisierung wird analog der AAV 1 durchgeführt. Dabei werden 20.0 g (72.2 mmol) 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (**201**) und 64.0 g (0.361 mol) 2,6-Diisopropylanilin (**202**) in 100 mL Propionsäure zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden. Das aus H₂O ausgefällte Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und analysenrein aus Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 24.7 g (78%) beige Nadeln

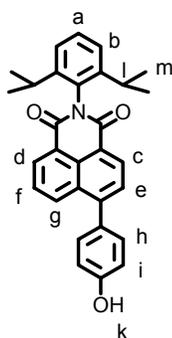
MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 437.1 (100%) [M^+]

(berechnet für $C_{24}H_{22}BrNO_2 = 436.34$ g/mol)

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.³¹⁰

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-hydroxyphenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (205)**



Die Suzuki-Reaktion wird analog der AAV 6 durchgeführt. Dabei werden 500 mg (1.15 mmol) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**203**), 205 g (1.49 mmol) 4-Hydroxyphenylboronsäure (**204**), 66.2 mg (0.0573 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ und 1.58 g (11.5 mmol) K_2CO_3 (gelöst in 4 mL H_2O) in einem Gemisch aus Toluol (15 mL) und Ethanol (2 mL) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden. Nach der Aufarbeitung erfolgt die

Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus CH_2Cl_2 /Ethylacetat (10/0.25) als Eluent. Das Produkt eluiert als gelbe Fraktion.

Ausbeute: 448 mg (87%) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 280.1 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 449.8 (100%) [M^+]

(berechnet für $C_{30}H_{27}NO_3 = 449.54$ g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 8.73 - 8.67$ (m, 2 H, H_c, H_d), 8.44 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H, H_g), 7.82 - 7.75 (m, 2 H, H_e, H_f), 7.55 - 7.35 (m, 5 H, $H_a, H_b, H_{h,i}$), 7.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, $H_{i,h}$), 6.52 (s, 1 H, H_k), 2.79 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, 2 H, H_l), 1.15 ppm (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12 H, H_m)

¹³C-NMR-Spektrum (62,5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 165.00, 164.81, 157.17, 147.84, 146.84, 146.44, 133.72, 131.96, 161.73, 131.72, 131.68, 131.06, 130.77, 129.84, 129.74, 128.25, 127.20, 124.41, 123.14, 121.51, 116.01, 29.47, 24.05$ ppm

IR (KBr):

$\nu = 3423, 3066, 2962, 2929, 2870, 1704, 1647, 1582, 1508, 1363, 1240, 1055, 910, 835, 787, 760 \text{ cm}^{-1}$

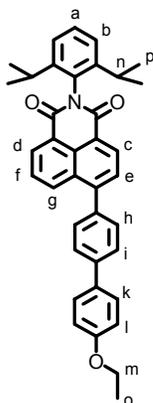
UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 364 \text{ nm} (17882) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 360 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 459 \text{ nm}$

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-ethoxyphenyl)phenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**209**)**



Die Suzuki-Reaktion wird analog der AAV 6 durchgeführt. Dabei werden 1.39 g (3.18 mmol) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**203**), 1.00 g (4.13 mmol) **208**, 0.367 g (0.318 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 8.78 g (63.6 mmol) K₂CO₃ (gelöst in 20 mL H₂O) in 80 mL Dioxan zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer beträgt 16 Stunden. Die Reinigung erfolgt zuerst mit Hilfe einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in THF aufgenommen und aus Heptan ausgefällt.

Ausbeute: 1.55 g (88%) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 297.6 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 553.1 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₃₈H₃₅NO₃ = 553.69 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 8.71$ (d, ³J = 7.4 Hz, 1 H, H_c), 8.70 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, H_d), 8.48 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, H_e), 7.85 - 7.78 (m, 4 H), 7.70 - 7.63 (m, 4 H), 7.52 (t, ³J = 7.7 Hz, 1 H, H_a), 7.37 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H_b), 7.07 - 7.02 (m, 2 H), 4.12 (q, ³J = 6.9 Hz, 2 H, H_m), 2.80 (sept., ³J = 6.8 Hz, 2 H, H_n), 1.46 (t, ³J = 6.9 Hz, 3 H, H_o), 1.16 ppm (d, ³J = 6.8 Hz, 12 H, H_p)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 164.82$ (C=O), 164.62 (C=O), 159.47 (arom. C_q), 147.50 (arom. C_q), 146.50 (arom.

C_q), 141.42 (arom. C_q), 137.43 (arom. C_q), 133.47 (arom. CH), 132.81 (arom. C_q), 131.93 (arom. CH), 131.86 (arom. C_q), 131.58 (arom. CH), 130.79 (arom. CH), 130.71 (arom. C_q), 129.83 (arom. C_q), 129.72 (arom. CH), 128.48 (arom. CH), 128.32 (arom. CH), 127.35 (arom. CH), 127.16 (arom. CH), 124.38 (arom. CH), 123.33 (arom. C_q), 122.08 (arom. C_q), 115.33 (arom. CH), 64.03 (CH₂), 29.50 (CH(CH₃)₂), 24.08 (CH(CH₃)₂), 15.05 ppm (CH₃)

IR (KBr):

$\nu = 3032, 2962, 2925, 2868, 1711, 1670, 1587, 1498, 1358, 1238, 1192, 822, 796 \text{ cm}^{-1}$

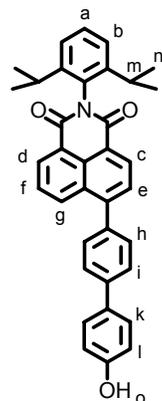
UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 369 \text{ nm} (21718) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 369 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-hydroxyphenyl)phenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (210)**



In einem trockenen 100 mL Schlenkkolben werden 672 mg (1.21 mmol) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-ethoxyphenyl)phenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**209**) in 20 mL trockenem CH₂Cl₂ gelöst. Das Gemisch wird mehrmals entgast und mit Argon befüllt. Unter Rühren und Argonatmosphäre wird das Gemisch auf -78 °C gekühlt. Dann gibt man 608 mg (2.43 mmol) BBr₃ zu und lässt das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei -78 °C und anschließend 16 Stunden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre rühren. Danach gibt man 20 mL H₂O zu und schüttelt mit CH₂Cl₂ aus. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Ethylacetat (10/0.2) als Eluent.

Ausbeute: 422 mg (66%) gelber Feststoff

Schmelzpunkt: 295.8 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 525.0 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₃₆H₃₁NO₃ = 525.64 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 300 K):

$\delta = 8.70$ (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1 H, H_c), 8.68 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H, H_d), 8.46 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H, H_g), $7.85 - 7.77$ (m, 4 H), $7.65 - 7.59$ (m, 4 H), 7.51 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 1 H, H_a), 7.37 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, H_b), $7.00 - 6.94$ (m, 2 H), 5.25 (s, 1 H, H_o), 2.77 (sept., $^3J = 6.8$ Hz, 2 H, H_m), 1.14 ppm (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12 H, H_n)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 164.86$ (C=O), 164.66 (C=O), 156.21 (arom. C_q), 147.50 (arom. C_q), 146.48 (arom. C_q), 141.34 (arom. C_q), 137.50 (arom. C_q), 133.49 (arom. CH), 133.17 (arom. C_q), 131.95 (arom. CH), 131.80 (arom. C_q), 131.59 (arom. CH), 130.79 (arom. CH), 130.70 (arom. C_q), 129.82 (arom. C_q), 129.72 (arom. CH), 128.74 (arom. CH), 128.33 (arom. CH), 127.35 (arom. CH), 127.18 (arom. CH), 124.39 (arom. CH), 123.29 (arom. C_q), 122.06 (arom. C_q), 116.20 (arom. CH), 29.49 (CH(CH₃)₂), 24.06 ppm (CH(CH₃)₂)

IR (KBr):

$\nu = 3431, 3028, 2962, 2927, 2867, 1704, 1655, 1585, 1498, 1363, 1240, 1057, 910, 823, 783, 744, 705$ cm⁻¹

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 369$ nm (24545) (M⁻¹ cm⁻¹)

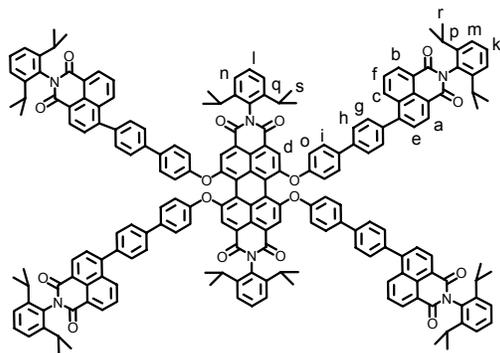
Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 360 nm):

$\lambda_{\max} = 473$ nm

Elementaranalyse (C₃₆H₃₁NO₃):

Berechnet: C: 82.26 %, H: 5.94 %, N: 2.66 %

Gefunden: C: 82.22 %, H: 5.88 %, N: 2.71 %

Diade 211

Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt. Es werden 40.4 mg (0.0476 mmol) *N,N'*-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**206**), 250 mg (0.476 mmol) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-hydroxyphenyl)-

phenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**210**) und 32.9 mg (0.238 mmol) K_2CO_3 in 15 mL NMP zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 Stunden. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wird in THF aufgenommen, aus Hexan ausgefällt und über einer Glasfritte (D4) abgesaugt. Der so erhaltene Feststoff wird erneut in THF aufgenommen, aus Methanol ausgefällt und über einer Glasfritte (D4) abgesaugt. Der nächste Reinigungsschritt erfolgt zuerst säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus CH_2Cl_2 /Ethylacetat (100/1) als Eluent. Nach Einengen des Lösemittels wird der erhaltene Feststoff wiederum in THF aufgenommen und aus Ethylacetat analysenrein ausgefällt.

Ausbeute: 73.5 mg (55%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

$$m/z \text{ (u e}_0^{-1}\text{)} = 2808 [M^+]$$

(berechnet für $C_{192}H_{158}N_6O_{16} = 2805.34 \text{ g/mol}$)

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 8.70\text{--}8.65$ (m, 8 H, H_a, H_b), $8.44\text{--}8.42$ (m, 8 H, H_c, H_d), $7.84\text{--}7.65$ (m, 32 H, H_e, H_f, H_g, H_h, H_i), 7.51 (t, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 6 H, H_k, H_l), 7.35 (d, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 8 H, H_m, H_n), 7.25 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 8 H, H_o), $2.83\text{--}2.69$ (m, 12 H, H_p, H_q), $1.16\text{--}1.12$ ppm (m, 72 H, H_r, H_s)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 164.74$ (C=O), 164.55 (C=O), 163.70 (C=O), 156.15 (arom. C_q), 155.88 (arom. C_q), 155.48 (arom. C_q), 147.18 (arom. C_q), 146.47 (arom. C_q), 146.39 (arom. C_q), 140.84 (arom. C_q), 138.23 (arom. C_q), 137.27 (arom. C_q), 133.69 (arom. C_q), 133.26 (arom. CH), 133.20 (arom. CH), 131.93 (arom. CH), 131.78 (arom. C_q), 131.53 (arom. CH), 131.38 (arom. C_q), 130.86 (arom. CH), 130.65 (arom. C_q), 129.80 (arom. C_q), 129.74 (arom. CH), 129.21 (arom. CH), 128.35 (arom. CH), 127.63 (arom. CH), 127.37 (arom. CH), 125.78 (arom. CH), 124.38 (arom. CH), 123.58 (arom. C_q), 123.37 (arom. C_q), 122.24 , 121.57 (arom. C_q), 120.73 (arom. CH), 120.65 (arom. CH), 30.47 ($CH(CH_3)_2$), 29.49 ($CH(CH_3)_2$), 24.12 ($CH(CH_3)_2$), 24.05 ppm ($CH(CH_3)_2$)

IR (KBr):

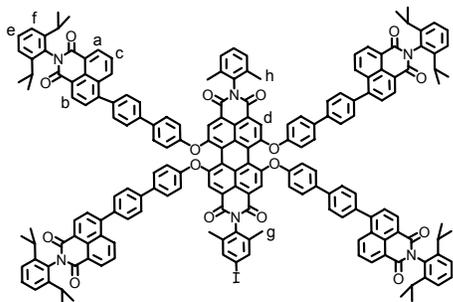
$\nu = 3068, 2962, 2927, 2870, 1709, 1670, 1589, 1493, 1406, 1360, 1282, 1192, 1054, 838, 784, 538 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{max} (ϵ) = 362 nm (98018), 455 nm (22580), 541 nm (29126), 583 nm (47949) ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 360 nm):

λ_{max} = 608 nm

Diade 212

Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt. Es werden 175 mg (0.203 mmol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-iod-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**127**), 852 mg (1.62 mmol) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-hydroxyphenyl)-

phenyl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**210**) und 112 mg (0.810 mmol) K₂CO₃ in 15 mL NMP zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 Stunden. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung zuerst säulenchromatographisch an Kieselgel. Dabei wird zunächst mit CH₂Cl₂ als Eluent ein Großteil der Verunreinigungen abgetrennt. Durch Zugabe von Ethylacetat wird dann das Produkt von der Säule gewaschen. Der so erhaltene rote Feststoff wird anschließend in THF aufgenommen, aus Ethylacetat (30 mL) ausgefällt und über einer Glasfritte (D4) abgesaugt. Dieser Vorgang wird mehrmals mit dem jeweiligen Filtrat wiederholt, da noch ein großer Teil des Produkts im Filtrat verbleibt.

Ausbeute: 270 mg (47%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 2821 [M^+]

(berechnet für C₁₈₄H₁₄₁IN₆O₁₆ = 2819.02 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 8.7 0– 8.65 (m, 8 H, H_a, H_b), 8.45 – 8.42 (m, 8 H, H_c, H_d), 7.83 – 7.61 (m, 34 H), 7.51 (t, ³J = 7.7 Hz, 4 H, H_e), 7.35 (d, ³J = 7.7 Hz, 8 H, H_f), 7.32 – 7.23 (m, 11 H), 2.76 (sept., ³J = 6.7 Hz, 2 H, H_n), 2.16 (s, 6 H, H_g), 2.12 (s, 6 H, H_h), 1.14 ppm (d, ³J = 6.7 Hz, 12 H, H_p)

^{13}C -NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

$\delta = 164.75$ (C=O), 164.57 (C=O), 162.85 (C=O), 164.68 (C=O), 156.20 (arom. C_q), 156.12 (arom. C_q), 155.96 (arom. C_q), 155.90 (arom. C_q), 147.18 (arom. C_q), 146.49 (arom. C_q), 140.87 (arom. C_q), 138.63 (arom. C_q), 138.26 (arom. C_q), 137.32 (arom. C_q), 137.30 (arom. C_q), 136.22 (arom. C_q), 134.50 (arom. C_q), 134.42 (arom. C_q), 133.72 (arom. C_q), 133.69 (arom. C_q), 133.26 (arom. CH), 131.94 (arom. CH), 131.80 (arom. C_q), 131.54 (arom. CH), 130.88 (arom. CH), 130.68 (arom. C_q), 129.82 (arom. C_q), 129.74 (arom. CH), 129.71 (arom. CH), 129.20 (arom. CH), 128.85 (arom. CH), 128.36 (arom. CH), 127.63 (arom. CH), 127.40 (arom. CH), 124.40 (arom. CH), 123.65 (arom. C_q), 123.40 (arom. C_q), 123.31 (arom. C_q), 122.27 (arom. C_q), 121.74 (arom. C_q), 121.50 (arom. C_q), 121.26 (arom. CH), 121.18 (arom. CH), 121.14 (arom. C_q), 120.76 (arom. CH), 29.52 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.06 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.97 (CH_3), 17.64 ppm (CH_3)

IR (KBr):

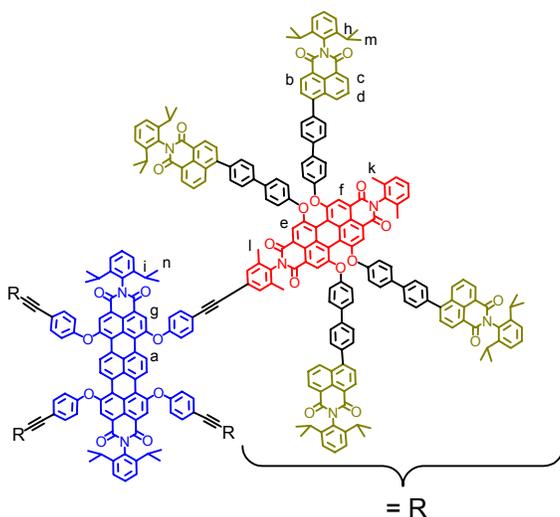
$\nu = 3066, 2960, 2924, 2868, 1709, 1670, 1587, 1493, 1406, 1360, 1284, 1238, 1190, 1056, 823, 785 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis (CH_3Cl):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 583 \text{ nm} (49514), 541 \text{ nm} (29960), 457 \text{ nm} (22628), 362 \text{ nm} (98835) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH_3Cl , Anregung: 360 nm):

$\lambda_{\text{max}} = 612 \text{ nm}$

Lichtsammler 215

Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 4 durchgeführt. Dabei werden 140 mg (0.0497 mmol) Diade **212**, 0.946 mg (0.00497 mmol) CuI , 1.30 mg (0.00497 mmol) PPh_3 und 1.74 mg (0.00248 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in 7 mL THF und 2 ml TEA vorgelegt. Nach Erhitzen des Gemisches auf 40°C erfolgt die Zugabe von 13.4 mg (0.0103 mmol) TDI **214** (gelöst in 2 mL

THF) über einen Zeitraum von 2 Stunden. Die Reaktionszeit beträgt 16 h bei 40 °C.

Die Reinigung erfolgt zuerst säulenchromatographisch an Kieselgel. Dabei wird zunächst mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Ethylacetat (10/0.2) als Eluent die Diade **212** abgetrennt. Mit einer Steigerung des Gehalts an Ethylacetat auf 10/0.3 eluiert das Produkt von der Säule. Der so erhaltene violette Feststoff wird anschließend in THF aufgenommen, aus Ethylacetat (50 mL) ausgefällt und über einer Glasfritte (D4) abgesaugt. Dieser Vorgang des Ausfällens wird mehrmals wiederholt.

Ausbeute: 57.0 mg (46%) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 12093 [M+Na⁺]

(berechnet für C₈₂₆H₆₂₂N₂₆O₇₂ = 12063.91 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 9.45 (s, 4 H, H_a), 8.68– 8.62 (m, 32 H, H_b, H_c), 8.42 – 8.38 (m, 32 H, H_d, H_e, H_f), 8.30 (s, 4 H, H_g), 7.80 - 7.11 (m, 250 H), 2.80 – 2.63 (m, 36 H, H_h, H_i), 2.14, 2.13 (2s, 48 H, H_k, H_l), 1.13 – 1.08 ppm (m, 216 H, H_m, H_n)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 164.72 (C=O), 164.71 (C=O), 164.54 (C=O), 164.52 (C=O), 163.30 (C=O), 162.82 (C=O), 162.74 (C=O), 156.20 (arom. C_q), 156.09 (arom. C_q), 155.88 (arom. C_q), 147.14 (arom. C_q), 147.13 (arom. C_q), 146.46 (arom. C_q), 146.44 (arom. C_q), 140.81 (arom. C_q), 140.79 (arom. C_q), 138.35 (arom. C_q), 138.23 (arom. C_q), 138.20 (arom. C_q), 137.25 (arom. C_q), 137.22 (arom. C_q), 136.68 (arom. C_q), 136.18 (arom. C_q), 133.71 (arom. C_q), 133.67 (arom. C_q), 133.24 (arom. CH), 133.21 (arom. CH), 131.92 (arom. CH), 131.76 (arom. C_q), 131.52 (arom. CH), 131.51 (arom. CH), 130.85 (arom. CH), 130.63 (arom. C_q), 130.62 (arom. C_q), 129.79 (arom. C_q), 129.77 (arom. C_q), 129.73 (arom. CH), 129.72 (arom. CH), 129.35 (arom. CH), 129.34 (arom. C_q), 129.18 (arom. CH), 129.17 (arom. CH), 128.54 (arom. CH), 128.34 (arom. CH), 127.59 (arom. CH), 127.38 (arom. CH), 125.61 (arom. CH), 124.39 (arom. CH), 124.37 (arom. CH), 123.63 (arom. C_q), 123.37 (arom. C_q), 123.35 (arom. C_q), 122.24 (arom. C_q), 122.21 (arom. C_q), 121.70 (arom. C_q), 121.46 (arom. C_q), 120.76 (arom. CH), 120.45 (arom. CH), 120.73 (arom. CH), 89.27 (C≡C), 76.11 (C≡C), 29.49 (CH(CH₃)₂), 24.05 (CH(CH₃)₂), 17.96 (CH₃), 17.90 ppm (CH₃)

UV-Vis (CH₃Cl):

λ_{max} (ϵ) = 670 nm (138706), 584 nm (235966), 540 nm (136516), 454 nm (103635), 362 nm (401656) ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 360 nm):

λ_{max} = 700 nm, 610 nm

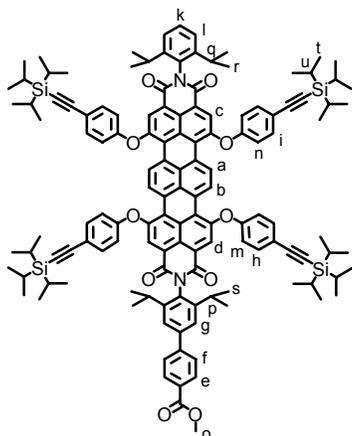
Elementaranalyse (C₈₂₆H₆₂₂N₂₆O₇₂):

Berechnet: C: 82.24 %, H: 5.20 %, N: 3.02 %

Gefunden: C: 81.08 %, H: 5.06 %, N: 2.96 %

Anmerkung: Bei Verbindungen mit einem hohen Kohlenstoffanteil kann es zu einer unvollständigen Verbrennung des Materials kommen, dem sogenannten Rußen. Dadurch ist der gemessene Anteil an Kohlenstoff geringer als der reale Gehalt.

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(4-(4-methoxycarbonylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrakis[4-(triisopropylsilylethynyl)phenoxy]terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid 224**



Die Phenoxylierung wird analog der AAV 2 durchgeführt. Es werden 40.0 mg (0.0311 mmol) TDI-Chromophor **223**,²⁶⁶ 85.5 g (0.0311 mmol) 4-(Triisopropylsilylethynyl)-phenol (**135**) und 21.5 mg (0.0156 mmol) K₂CO₃ in 7 mL NMP zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 20 Stunden. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent. Das Produkt eluiert als erste grün-blaue Fraktion.

Ausbeute: 28.4 mg (44%) grün-blauer Feststoff

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 2058.2 (100%) [M^+]

(berechnet für C₁₃₄H₁₄₈N₂O₁₀Si₄ = 2058.96 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (700 MHz, CD₂Cl₂, 303 K):

$\delta = 9.39$ (s, 4 H, H_a, H_b), 8.31, 8.30 (2s, 4 H, H_c, H_d), 8.13 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, H_e), 7.77 (d, ³J = 8.1 Hz, 2 H, H_f), 7.56 (s, 2 H, H_g), 7.53, 7.53 (2d, ³J = 8.6 Hz, ³J = 8.6 Hz, 8 H, H_h, H_i), 7.48 (t, ³J = 7.7 Hz, 1 H, H_k), 7.32 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H_l), 7.13, 7.12 (2d, ³J = 8.6 Hz, ³J = 8.6 Hz, 8 H, H_m, H_n), 3.94, (s, 3 H, H_o), 2.78 (sept., ³J = 6.8 Hz, 2 H, H_p), 2.71 (sept., ³J = 6.8 Hz, 2 H, H_q), 1.19, 1.18 (2d, ³J = 6.8 Hz, ³J = 6.8 Hz, 24 H, H_r, H_s), 1.12 ppm (s, 84 H, H_t, H_u)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 175 MHz, CD₂Cl₂, 303 K):

$\delta = 167.14$ (C=O), 163.34 (C=O), 163.32 (C=O), 156.26 (arom. C_q), 154.14 (arom. C_q), 154.11 (arom. C_q), 147.14 (arom. C_q), 146.42 (arom. C_q), 146.00 (arom. C_q), 141.66 (arom. C_q), 134.48 (arom. CH), 131.58 (arom. C_q), 131.55 (arom. C_q), 131.37 (arom. C_q), 130.32 (arom. CH), 129.88 (arom. CH), 129.83 (arom. C_q), 129.73 (arom. C_q), 129.35 (arom. CH), 129.31 (arom. C_q), 129.29 (arom. CH), 129.20 (arom. C_q), 127.80 (arom. CH), 127.24 (arom. C_q), 127.10 (arom. C_q), 125.07 (arom. CH), 125.01 (arom. CH), 124.46 (arom. CH), 124.10 (arom. C_q), 124.06 (arom. C_q), 123.67 (arom. CH), 122.89 (arom. C_q), 122.74 (arom. C_q), 120.11 (arom. C_q), 120.12 (arom. C_q), 119.12 (arom. CH), 119.11 (arom. CH), 106.50 (C≡C), 106.49 (C≡C), 91.24 (C≡C), 91.22 (C≡C), 52.37 (CH₃), 29.69 (CH(CH₃)₂), 29.49 (CH(CH₃)₂), 24.12 (CH(CH₃)₂), 24.11 (CH(CH₃)₂), 18.82 (SiCH(CH₃)₂), 11.74 (SiCH(CH₃)₂)

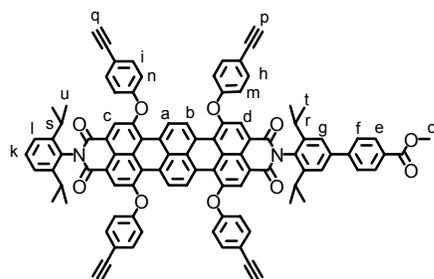
UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 672$ nm (102933), 617 nm (54282), 444 nm (10611) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 615 nm):

$\lambda_{\max} = 717$ nm

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(4-(4-methoxycarbonylphenyl)-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrakis[4-ethynylphenoxy]terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid 225**



Die Abspaltung der Triisopropylsilyl-Gruppe wird analog der AAV 5 durchgeführt. Dabei werden 28.0 mg (0.00136 mmol) TDI-Chromophor **224** und 4.29 mg (0.00136 mmol) TBAF (gelöst in 1 mL THF) in

2 mL THF zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde zeigt das FD-Massenspektrum vollständigen Umsatz. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Eluent.

Ausbeute: 10.2 mg (52%) blauer Feststoff

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1433.0 (100%) [M^+]

(berechnet für $\text{C}_{98}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_{10}$ = 1433.60 g/mol)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ = 9.39 (s, 4 H, H_a , H_b), 8.33, 8.31 (2s, 4 H, H_c , H_d), 8.13 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, H_e), 7.77 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, H_f), 7.56 -7.46 (m, 11 H, H_g , H_h , H_i , H_k), 7.33 (d, 3J = 7.7 Hz, 2 H, H_l), 7.12, 7.11 (2d, 3J = 8.6 Hz, 3J = 8.6 Hz, 8 H, H_m , H_n), 3.93, (s, 3 H, H_o), 3.12 (s, 4 H, H_p , H_q), 2.82 – 2.66 (m, 4 H, H_r , H_s), 1.18, 1.11 ppm (2d, 3J = 6.8 Hz, 3J = 6.8 Hz, 24 H, H_t , H_u)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ = 167.14 (C=O), 163.32 (C=O), 163.30 (C=O), 156.61 (arom. C_q), 153.92 (arom. C_q), 153.90 (arom. C_q), 147.10 (arom. C_q), 146.38 (arom. C_q), 145.94 (arom. C_q), 141.66 (arom. C_q), 134.64 (arom. CH), 134.11 (arom. CH), 131.55 (arom. C_q), 131.50 (arom. C_q), 131.28 (arom. C_q), 130.31 (arom. CH), 129.90 (arom. CH), 129.71 (arom. C_q), 129.42 (arom. CH), 129.36 (arom. CH), 129.22 (arom. C_q), 129.12 (arom. C_q), 127.78 (arom. CH), 127.37 (arom. C_q), 127.23 (arom. C_q), 125.31 (arom. CH), 125.26 (arom. CH), 124.46 (arom. CH), 124.22 (arom. C_q), 124.19 (arom. C_q), 123.67 (arom. CH), 122.92 (arom. C_q), 122.77 (arom. C_q), 119.02 (arom. CH), 118.52 (arom. C_q), 82.97 (C \equiv C), 77.59 (C \equiv C), 52.38 (O- CH_3), 29.68 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.47 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.10 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

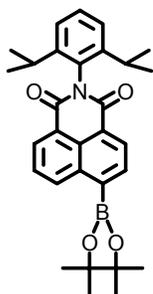
UV-Vis (CH_3Cl):

λ_{max} (ϵ) = 668 nm (80927), 614 nm (41275), 441 nm (4763) ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Fluoreszenz (CH_3Cl , Anregung: 615 nm):

λ_{max} = 706 nm

***N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',-dioxaborolan-2'-yl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (234)**



1.35 g (3.09 mmol) *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**203**), 0.943 g (3.71 mmol) Bis(pinakolato)diboron (**67**) und 0.912 g (9.28 mmol) trockenes Kaliumacetat werden in einem 250 mL Schlenkkolben mit Rückflusskühler in 100 mL trockenem Dioxan gelöst. Der Kolben wird evakuiert und mit Argon befüllt. Im Argongegenstrom wird 0.126 g (0.155 mmol) Pd(dppf) zugegeben, der Kolben erneut evakuiert und anschließend mit Argon befüllt. Unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre wird das Reaktionsgemisch für 16 h bei 75 °C gerührt. Nach beendigter Reaktion verdünnt man die Reaktionslösung mit CH₂Cl₂ und schüttelt anschließend mit destilliertem Wasser aus. Die organischen Phasen werden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wird an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 696 mg (47%) hell gelber Feststoff

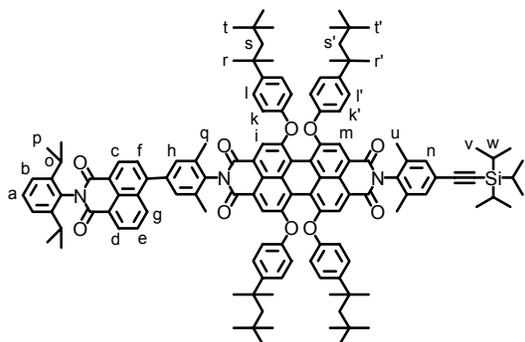
MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 483.2 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₃₀H₃₄BNO₄ = 483.41 g/mol)

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.⁹⁶

Diade 244



Die Suzuki-Kupplung wird analog der AAV 6 durchgeführt. Dabei werden 200 mg (0.119 mmol) *N*-(4-triisopropylsilylethynyl-2,6-dimethyl-phenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethyl-phenyl)-*N''*-(4-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-

tetracarbonsäurediimid (**81**), 75.0 mg (0.155 mmol) *N*-(2,6-Diiso-propylphenyl)-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,-dioxaborolan-2-yl)naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (**240**), 165 mg (1.19 mmol) K₂CO₃ (gelöst in 1.5 mL H₂O) und 13.8 mg (0.0119 mmol) Pd(PPh₃)₄ in 10 mL Toluol und 2 mL Ethanol zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit beträgt 16 h. Nach der Aufarbeitung schließen sich zwei Chromatographien an Kieselgel an. Zuerst wird mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (2/3) ein Großteil der Verunreinigungen abgetrennt. Anschließend eluiert das Produkt analysenrein mit Toluol als Eluent.

Ausbeute: 90.1 mg (39%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1952.04 (100%) [M⁺]

(berechnet für C₁₃₁H₁₄₇N₃O₁₀Si = 1951.67 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 306 K):

δ = 8.69 (d, ³J = 7.3 Hz, 1 H, H_c), 8.67 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, H_d), 8.51 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, H_g), 8.20 (s, 2 H, H_{i,m}), 8.15 (s, 2 H, H_{m,i}), 7.87 (d, ³J = 7.3 Hz, 1 H, H_f), 7.80 (dd, ³J = 7.3 Hz, ³J = 8.5 Hz, 1 H, H_e), 7.50 (t, ³J = 7.8 Hz, 1 H, H_a), 7.41 (s, 2 H, H_h), 7.36 – 7.34 (m, 10 H, H_b, H_l, H_{l'}), 7.31 (s, 2 H, H_n), 6.96, 6.95 (2 d, ³J = 8.5 Hz, ³J = 8.5 Hz, 8 H, H_k, H_{k'}), 2.77 (sept., ³J = 6.8 Hz, 2 H, H_o), 2.22 (s, 6 H, H_q), 2.06 (s, 6 H, H_u), 1.76, 1.75 (2s, 8 H, H_s, H_{s'}), 1.38, 1.37 (2s, 24 H, H_r, H_{r'}), 1.27 (s, 12 H, H_p), 1.15 (s, 21 H, H_v, H_w), 0.78, 0.77 ppm (2s, 36 H, H_t, H_{t'})

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 125 MHz, CD₂Cl₂, 306 K):

δ = 164.83 (C=O), 164.62 (C=O), 163.01 (C=O), 162.79 (C=O), 156.78 (arom. C_q), 156.73 (arom. C_q), 153.07 (arom. C_q), 153.04 (arom. C_q), 147.42 (arom. C_q), 147.41 (arom. C_q), 147.03 (arom. C_q), 146.53 (arom. C_q), 139.60 (arom. C_q), 136.99 (arom. C_q), 136.54 (arom. C_q), 135.11 (arom. C_q), 134.84 (arom. C_q), 133.58 (arom. C_q), 133.53 (arom. C_q), 132.19 (arom. CH), 132.13 (arom. CH), 131.95 (arom. CH), 131.92 (arom. CH), 131.87 (arom. C_q), 131.57 (arom. CH), 131.53 (arom. CH), 130.61 (arom. C_q), 130.29 (arom. CH), 130.21 (arom. CH), 129.78 (arom. C_q), 129.72 (arom. CH), 128.49 (arom. CH), 128.25 (arom. CH), 127.45 (arom. CH), 124.39 (arom. CH), 124.26 (arom. C_q), 123.33 (arom. C_q), 123.03 (arom. C_q), 122.95 (arom. C_q), 122.31 (arom. C_q), 121.01 (arom. C_q), 120.82 (arom. C_q), 120.42 (arom. C_q), 120.35 (arom. C_q), 120.00 (arom. CH), 119.92 (arom. CH), 107.03 (C≡C), 91.42 (C≡C), 57.37 (aliph. C_q), 38.71 (aliph. C_q), 32.68 (CH₂), 31.98 (CH₃), 31.77

(CH₃), 29.50 (CH(CH₃)₂), 24.07 (CH(CH₃)₂), 18.83 (Si-CH(CH₃)₃), 18.18 (CH₃), 17.79 (CH₃), 11.76 ppm (Si-CH(CH₃)₃)

UV-Vis (CH₃Cl):

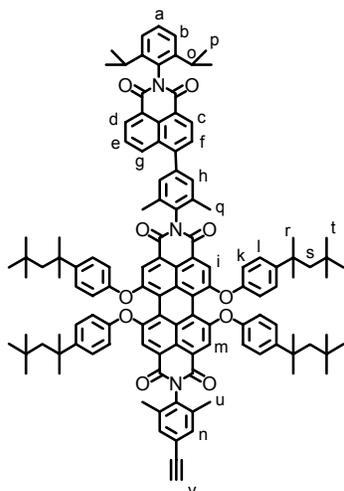
$\lambda_{\max} (\epsilon) = 593 \text{ nm (49817)}, 550 \text{ nm (29355)}, 454 \text{ nm (16870)} 358 \text{ nm (22370)} (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 350 nm):

$\lambda_{\max} = 624 \text{ nm}$

Um Substanz zu sparen wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

Diade 245



Die Abspaltung der Triisopropylsilyl-Gruppe wird analog der AAV 5 durchgeführt. Dabei werden 70.0 mg (0.359 mmol) **244** und 18.0 mg (0.571 mmol) TBAF (gelöst in 1 mL THF) in 5 mL THF zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde zeigt das DC vollständigen Umsatz. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Reinigung säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus CH₂Cl₂/Petrolether (7/3) als Eluent.

Ausbeute: 56.0 mg (87%) roter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MS (FD, 8kV):

m/z (rel. Int.) = 1795.7 (100%) [M^+]

(berechnet für C₁₂₂H₁₂₇N₃O₁₀ = 1795.33 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

$\delta = 8.70$ (d, ³J = 7.5 Hz, 1 H, H_c), 8.68 (dd, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, H_d), 8.52 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, H_g), 8.20 (s, 2 H, H_{i,m}), 8.15 (s, 2 H, H_{m,i}), 7.87 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H, H_f), 7.83–7.78 (m, 1 H, H_e), 7.51 (t, ³J = 7.8 Hz, 1 H, H_a), 7.42 (s, 2 H, H_h), 7.37–7.34 (m, 12 H, H_b, H_l, H_n), 6.98–6.94 (m, 8 H, H_k), 3.15 (s, 1 H, H_v), 2.77 (sept., ³J = 6.8

Hz, 2 H, H_o), 2.23 (s, 6 H, H_{q,u}), 2.08 (s, 6 H, H_{u,q}), 1.76, 1.75 (2s, 8 H, H_s), 1.38, 1.37 (2s, 24 H, H_r), 1.15 – 1.12 (m, 12 H, H_p), 0.78, 0.77 ppm (2s, 36 H, H_t)

¹³C-NMR-Spektrum (Spinechoexperiment, 75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 164.83 (C=O), 164.61 (C=O), 163.00 (C=O), 162.78 (C=O), 156.75 (arom. C_q), 153.03 (arom. C_q), 153.00 (arom. C_q), 147.41 (arom. C_q), 147.02 (arom. C_q), 146.51 (arom. C_q), 139.55 (arom. C_q), 136.97 (arom. C_q), 136.75 (arom. C_q), 135.33 (arom. C_q), 135.09 (arom. C_q), 133.63 (arom. CH), 133.56 (arom. C_q), 133.53 (arom. C_q), 132.32 (arom. CH), 131.95 (arom. CH), 131.84 (arom. C_q), 131.55 (arom. CH), 131.34 (arom. CH), 131.28 (arom. CH), 130.59 (arom. C_q), 130.30 (arom. CH), 129.76 (arom. C_q), 129.72 (arom. CH), 128.49 (arom. CH), 128.24 (arom. CH), 127.45 (arom. CH), 124.38 (arom. CH), 123.29 (arom. C_q), 122.94 (arom. C_q), 122.81 (arom. C_q), 122.27 (arom. C_q), 120.95 (arom. C_q), 120.87 (arom. C_q), 120.39 (arom. C_q), 120.33 (arom. C_q), 119.99 (arom. CH), 83.37 (C≡C), 77.73 (C≡C), 57.34 (aliph. C_q), 38.69 (aliph. C_q), 32.67 (CH₂), 31.97 (CH₃), 31.76 (CH₃), 29.49 (CH(CH₃)₂), 24.06 (CH(CH₃)₂), 18.18 (CH₃), 17.82 ppm (CH₃)

UV-Vis (CH₃Cl):

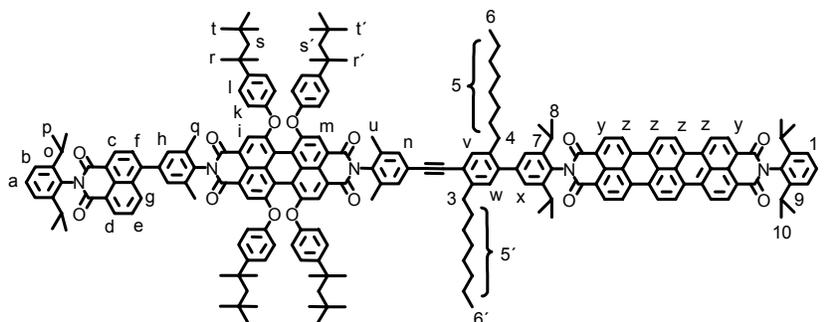
λ_{max} (ε) = 594 nm (48257), 551 nm (27105), 455 nm (14017) 358 nm (19392) (M⁻¹ cm⁻¹)

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 360 nm):

λ_{max} = 625 nm

Um Substanz zu sparen wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

Triade 247



Die Hagihara-Reaktion wird analog der AAV 4 durchgeführt. Dabei werden 32.8 mg (0.0260 mmol) TDI **243**, 0.495 mg (0.0260 mmol) CuI, 0.682 mg (0.0288 mmol) PPh₃ und

0.912 mg (0.0130 mmol) Pd(Ph₃)₂Cl₂ in 4 mL THF und 2 ml TEA vorgelegt. Nach Erhitzen des Gemisches auf 40 °C erfolgt die Zugabe von 56.0 mg (0.0312 mmol) Diade **245** (gelöst in 2 mL THF) über einen Zeitraum von 3 Stunden. Danach wird das Gemisch weitere 11 Stunden bei 40 °C gerührt. Das Produkt wird nach dem Aufarbeiten zuerst an Kieselgel mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/2) als Eluent chromatographiert. Der erhaltene blau-violette Feststoff wird zum Abschluss einer präparativen Dünnschichtchromatographie (mit einer Petrolether/CH₂Cl₂-Mischung (3/2) als Laufmittel) unterworfen.

Ausbeute: 7.2 mg (19%) violetter Feststoff

Schmelzpunkt: > 350 °C

MALDI-TOF-Massenspektrum (Matrix: Dithranol):

m/z (u e₀⁻¹) = 2952 [M+Na⁺]

(berechnet für C₂₀₂H₂₀₇N₅O₁₄ = 2928.83 g/mol)

¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 303 K):

δ = 8.77 – 8.65 (m, 14 H, H_c, H_d, H_y, H_z), 8.51 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, H_g), 8.22 (s, 2 H, H_{i,m}), 8.19 (s, 2 H, H_{m,i}), 7.87 (d, ³J = 7.6 Hz, 1 H, H_f), 7.82– 7.79 (m, 1 H, H_e), 7.54 – 7.49 (m, 3 H, H_a, H_v, H₂), 7.42 – 7.41 (m, 4 H, H_h, H_x), 7.39 – 7.35 (m, 12 H, H_b, H_l, H_{l'}, H_l), 7.33 (s, 2 H, H_n), 7.29 (s, 1 H, H_w), 6.99 – 6.96 (m, 8 H, H_k, H_{k'}), 2.92 (t, ³J = 7.8 Hz, 2 H, H₃), 2.88 – 2.75 (m, 6 H, H_o, H₇, H₉), 2.68 (t, ³J = 7.9 Hz, 2 H, H₄), 2.24 (s, 6 H, H_{q,u}), 2.14 (s, 6 H, H_{u,q}), 1.82 – 1.27 (m, 56 H, H_r, H_{r'}, H_s, H_{s'}, H₅, H_{5'}), 1.22 (d, ³J = 7.0 Hz, 12 H, H_{8,10}), 1.18 (d, ³J = 7.0 Hz, 12 H, H_{8,10}), 1.15 – 1.14 (m, 12 H, H_p), 0.79, 0.79 ppm (2s, 36 H, H_t, H_{t'})

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, CD₂Cl₂, 298 K):

δ = 167.82 (C=O), 167.65 (C=O), 164.60 (C=O), 164.26 (C=O), 163.00 (C=O), 162.86 (C=O), 156.77, 156.71, 153.04, 153.01, 147.40, 147.37, 146.52, 146.26, 142.87, 142.50, 139.54, 138.35, 137.15, 136.96, 136.68, 136.60, 136.12, 135.09, 134.66, 133.57, 133.52, 133.43, 132.90, 132.29, 132.22, 131.94, 131.84, 131.64, 131.61, 131.53, 131.34, 130.83, 130.56, 130.29, 129.75, 129.71, 129.26, 129.17, 129.09, 128.91, 128.70, 128.25, 127.44, 126.77, 125.37, 125.32, 125.13, 124.45, 124.38, 123.43, 123.28, 123.03, 122.92, 122.30, 122.27, 122.22, 122.14, 120.99, 120.82, 120.39, 120.34, 120.21, 120.05, 119.99, 119.92, 67.74 (C≡C), 65.89 (C≡C), 57.33, 38.68, 33.11, 32.67, 32.35, 32.32, 32.29, 31.97, 31.80,

31.75, 31.72, 31.34, 30.89, 30.41, 30.14, 30.07, 29.99, 29.80, 29.75, 29.69, 29.51, 24.16, 24.12, 24.06, 23.08, 19.53, 18.17, 17.91, 14.26, 13.86 ppm

UV-Vis (CH₃Cl):

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 655 \text{ nm} (134503), 596 \text{ nm} (122532), 555 \text{ nm} (56223), 456 \text{ nm} (17999) 360 \text{ nm} (29729) (\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$

Fluoreszenz (CH₃Cl, Anregung: 360 nm):

$\lambda_{\max} = 679 \text{ nm}, 729 \text{ nm}$

Um Substanz zu sparen wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

11 Literaturverzeichnis

- (1) Platon *Timaios*; Reclam, Ditzingen, **2003**.
- (2) da Vinci, L.; Voigtländer, E. *Das Malerbuch von Leonardo da Vinci. Ausgewählt nach der Übersetzung von Heinrich Ludwig*; Voigtländer, Leipzig, **1921**.
- (3) Newton, I.; Cohen, I. B. *Opticks*; Dover Publications Inc., **1952**.
- (4) Goethe, J. W. v.; Richter, K.; Schmidt, P. *Sämtliche Werke 10. Münchner Ausgabe. Zur Farbenlehre (Gebundene Ausgabe)*; Hanser, **2002**.
- (5) Griffiths, J. *Chem. unserer Zeit* **1993**, 27, 21-31.
- (6) Kardos, M.; *D.R.P. 276357*, **1913**.
- (7) Graser, F.; *DE 3049215 A1*, **1973**.
- (8) Nagao, Y.; Misono, T. *Dyes Pigment.* **1984**, 5, 171-188.
- (9) Rademacher, A.; Märkle, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927-2934.
- (10) Hädicke, E.; Graser, F. *Acta Cryst.* **1986**, 42, 189-195.
- (11) Hädicke, E.; Graser, F. *Acta Cryst.* **1986**, 42, 195-198.
- (12) Klebe, G.; Graser, F.; Hädicke, E.; Berndt, J. *Acta Cryst.* **1989**, 45, 69-77.
- (13) Demmig, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 225-230.
- (14) Langhals, H. *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4641-4645.
- (15) Seybold, G.; Wagenblast, G. *Dyes Pigment.* **1989**, 11, 303-317.
- (16) Jiang, X. Z.; Liu, Y. Q.; Liu, S. G.; Qiu, W. F.; Song, X. Q.; Zhu, D. B. *Synth. Met.* **1997**, 91, 253-256.
- (17) Qu, J. Q.; Zhang, J. Y.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Jaiser, F.; Yang, X. H.; Neher, D. *Macromolecules* **2004**, 37, 8297-8306.
- (18) Löhmansröben, H. G.; Langhals, H. *Appl. Phys. B* **1989**, 48, 449-452.
- (19) Haremza, S. *Chem. unserer Zeit* **1994**, 5, 233.
- (20) Feiler, L.; Langhals, H.; Polborn, K. *Liebigs Ann.* **1995**, 1229-1244.
- (21) Böhm, A.; Arms, H.; Helfer, W.; Henning, G. *DE 19622673 A1*, **1995**.
- (22) Nagao, Y.; Abe, Y.; Misono, T. *Dyes Pigment.* **1991**, 16, 19-25.
- (23) Schlichting, P.; Duchscherer, B.; Seisenberger, G.; Basché, T.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2388-2395.
- (24) Quante, H. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **1994**.

-
- (25) Seybold, G.; Iden, R. *DE 3 434 059*, **1985**.
- (26) Henning, G.; Hahn, E.; Hauser, P.; Patsch, M. *DE 3631678 C2*, **1986**.
- (27) Rogovik, V. I.; Gutnik, L. F. *Zh. Org. Khim.* **1988**, *24*, 635-639.
- (28) Nolde, F.; Qu, J. Q.; Kohl, C.; Pschirer, N. G.; Reuther, E.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959-3967.
- (29) Quante, H.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1323-1325.
- (30) Pschirer, N. G.; Kohl, C.; Nolde, T.; Qu, J. Q.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1401-1404.
- (31) Herrmann, A.; Müllen, K. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 978-985.
- (32) Basché, T.; Moerner, W. E. *Nature* **1992**, *355*, 335-337.
- (33) Kummer, S.; Basché, T.; Bräuchle, C. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 309-316.
- (34) Jung, C.; Müller, B. K.; Lamb, D. C.; Nolde, F.; Müllen, K.; Bräuchle, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5283-5291.
- (35) Hübner, C. G.; Ksenofontov, V.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10867-10870.
- (36) Hinze, G.; Haase, M.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6725-6729.
- (37) Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 138-175.
- (38) Dvornic, P. R.; Tomalia, D. A. *Macromol. Symp.* **1994**, *88*, 123-148.
- (39) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
- (40) Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis* **1978**, 155-158.
- (41) Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. *U.S.Pat.* *5,041,516*, **1991**.
- (42) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466-2468.
- (43) Hart, H. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 27-34.
- (44) de Meijere, A.; Kozhushkov, S. I. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 93-142.
- (45) Young, J. K.; Moore, J. S. *Modern Acetylene Chemistry*; VCH, Weinheim, New York, **1995**.
- (46) Miller, T. M.; Neenan, T. X. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 346-349.
- (47) Morgenroth, F.; Müllen, K. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349-15366.
- (48) Dilthey, W.; Schommer, W.; Trösken, O. *Chem. Ber.* **1933**, *66*, 1627-1628.
-

- (49) Wiesler, U. M.; Weil, T.; Müllen, K. In *Dendrimers III: Design, Dimension, Function*, **2001**; Vol. 212.
- (50) Wiesler, U. M.; Berresheim, A. J.; Morgenroth, F.; Lieser, G.; Müllen, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 187-199.
- (51) Morgenroth, F.; Kübel, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1207-1211.
- (52) Berresheim, A. J. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **2000**.
- (53) Wiesler, U. M. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **2001**.
- (54) Weil, T.; Wiesler, U. M.; Herrmann, A.; Bauer, R.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101-8108.
- (55) Zhang, H.; Grim, P. C. M.; Vosch, T.; Wiesler, U. M.; Berresheim, A. J.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 9294-9298.
- (56) Morgenroth, F.; Berresheim, A. J.; Wagner, M.; Müllen, K. *Chem. Commun.* **1998**, 1139-1140.
- (57) Berresheim, A. J.; Müller, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747-1785.
- (58) Herrmann, A.; Weil, T.; Sinigersky, V.; Wiesler, U. M.; Vosch, T.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4844-4853.
- (59) Grebel-Koehler, D. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **2003**.
- (60) Weil, T. *Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität (Mainz)* **2002**.
- (61) Dandliker, P. J.; Diederich, F.; Gisselbrecht, J. P.; Louati, A.; Gross, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2725-2728.
- (62) Bernhardt, S.; Baumgarten, M.; Wagner, M.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12392-12399.
- (63) Qu, J. Q.; Pschirer, N. G.; Liu, D. J.; Stefan, A.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 528-537.
- (64) Karni, Y.; Jordens, S.; De Belder, G.; Hofkens, J.; Schweitzer, G.; De Schryver, F. C.; Herrmann, A.; Müllen, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9378-9381.
- (65) Jordens, S.; De Belder, G.; Lor, M.; Schweitzer, G.; Van der Auweraer, M.; Weil, T.; Herrmann, A.; Wiesler, U. M.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 1118-1124.
- (66) Schlupp, M.; Weil, T.; Berresheim, A. J.; Wiesler, U. M.; Bargon, J.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4011.
- (67) Herrmann, A.; Mihov, G.; Vandermeulen, G. W. M.; Klok, H. A.; Müllen, K. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3925-3935.

- (68) Fischer, M.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 885-905.
- (69) Witvrouw, M.; Fikkert, V.; Pluymers, W.; Matthews, B.; Mardel, K.; Schols, D.; Raff, J.; Debyser, Z.; De Clercq, E.; Holan, G.; Pannecouque, C. *Mol. Pharmacol.* **2000**, *58*, 1100-1108.
- (70) Shaunak, S.; Thomas, S.; Gianasi, E.; Godwin, A.; Jones, E.; Teo, I.; Mireskandari, K.; Luthert, P.; Duncan, R.; Patterson, S.; Khaw, P.; Brocchini, S. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 977-984.
- (71) Yang, H.; Kao, W. Y. J. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **2006**, *17*, 3-19.
- (72) Cloninger, M. J. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 742-748.
- (73) Dennig, J. In *Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences*, 2003; Vol. 228.
- (74) Dufès, C.; Uchegbu, I. F.; Schätzlein, A. G. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2177-2202.
- (75) Astruc, D.; Chardac, F. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991-3023.
- (76) van Heerbeek, R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P.; Reek, J. N. H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717-3756.
- (77) McDermott, G.; Prince, S. M.; Freer, A. A.; Hawthornthwaitelawless, A. M.; Papiz, M. Z.; Cogdell, R. J.; Isaacs, N. W. *Nature* **1995**, *374*, 517-521.
- (78) Waggoner, A. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 62-66.
- (79) Freeman, A.; Fréchet, J. M. J.; Koene, S.; Thompson, M. *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 163-169.
- (80) Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237.
- (81) Pina, F.; Maestri, M.; Balzani, V.; Vögtle, F. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 473-480.
- (82) Choi, M. S.; Aida, T.; Yamazaki, T.; Yamazaki, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3194.
- (83) Neuwahl, F. V. R.; Righini, R.; Adronov, A.; Malenfant, P. R. L.; Fréchet, J. M. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1307-1312.
- (84) Yeow, E. K. L.; Ghiggino, K. P.; Reek, J. N. H.; Crossley, M. J.; Bosman, A. W.; Schenning, A.; Meijer, E. W. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2596-2606.
- (85) Wind, M.; Wiesler, U. M.; Saalwächter, K.; Müllen, K.; Spiess, H. W. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 752-756.

- (86) Zhang, H.; Grim, P. C. M.; Foubert, P.; Vosch, T.; Vanoppen, P.; Wiesler, U. M.; Berresheim, A. J.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 9009-9014.
- (87) Herrmann, A. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **2000**.
- (88) Gensch, T.; Hofkens, J.; Herrmann, A.; Tsuda, K.; Verheijen, W.; Vosch, T.; Christ, T.; Basché, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3752-3756.
- (89) Hofkens, J.; Maus, M.; Gensch, T.; Vosch, T.; Cotlet, M.; Kohn, F.; Herrmann, A.; Müllen, K.; De Schryver, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9278-9288.
- (90) Vosch, T.; Hofkens, J.; Cotlet, M.; Kohn, F.; Fujiwara, H.; Gronheid, R.; Van Der Biest, K.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Mukamel, S.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4643.
- (91) Grimsdale, A. C.; Vosch, T.; Lor, M.; Cotlet, M.; Habuchi, S.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. *J. Lumin.* **2005**, *111*, 239-253.
- (92) Mihov, G.; Grebel-Koehler, D.; Lübbert, A.; Vandermeulen, G. W. M.; Herrmann, A.; Klok, H. A.; Müllen, K. *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 283-293.
- (93) Thornton, A.; Bloor, D.; Cross, G. H.; Szablewski, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7600-7603.
- (94) Baker, L. A.; Crooks, R. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9034-9039.
- (95) Ghaddar, T. H.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8729-8731.
- (96) Weil, T.; Reuther, E.; Beer, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1398-1414.
- (97) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- (98) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- (99) Ito, S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Kübel, C.; Epsch, R.; Rabe, J. P.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4327-4342.
- (100) Minard-Basquin, C.; Weil, T.; Hohner, A.; Rädler, J. O.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5832-5838.
- (101) Andriyenko, E. V.; Clark, C. G.; Bauer, R. E.; Lieser, G.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6348-6354.
- (102) Shifrina, Z. B.; Rajadurai, M. S.; Firsova, N. V.; Bronstein, L. M.; Huang, X. L.; Rusanov, A. L.; Müllen, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9920-9932.
- (103) Takahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis* **1980**, 627-630.

- (104) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *J. Org. Chem.* **1975**, 4467-4470.
- (105) Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259-263.
- (106) Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253-257.
- (107) Morgenroth, F.; Reuther, E.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 631-634.
- (108) Smith, D. K.; Diederich, F. In *Dendrimers II*, **2000**; Vol. 210.
- (109) Morgan, E. J.; Rippey, J. M.; Tucker, S. A. *Appl. Spectrosc.* **2006**, 60, 551-559.
- (110) Aulenta, F.; Hayes, W.; Rannard, S. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1741-1771.
- (111) Boas, U.; Heegaard, P. M. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 43-63.
- (112) Lounis, B.; Orrit, M. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, 68, 1129-1179.
- (113) Clauser, J. F. *Phys. Rev. D* **1974**, 9, 853-860.
- (114) Kimble, H. J.; Dagenais, M.; Mandel, L. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 691-695.
- (115) Beveratos, A.; Brouri, R.; Gacoin, T.; Poizat, J. P.; Grangier, P. *Phys. Rev. A* **2001**, 6406.
- (116) Kurtsiefer, C.; Mayer, S.; Zarda, P.; Weinfurter, H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 290-293.
- (117) Lounis, B.; Moerner, W. E. *Nature* **2000**, 407, 491-493.
- (118) Tinnefeld, P.; Müller, C.; Sauer, M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 345, 252-258.
- (119) Lill, Y.; Hecht, B. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1665-1667.
- (120) Michler, P.; Imamoglu, A.; Mason, M. D.; Carson, P. J.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K. *Nature* **2000**, 406, 968-970.
- (121) Santori, C.; Pelton, M.; Solomon, G.; Dale, Y.; Yamamoto, E. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 1502-1505.
- (122) Christ, T.; Kulzer, F.; Bordat, P.; Basché, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4192-4195.
- (123) Basché, T.; Moerner, W. E.; Orrit, M.; Talon, H. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 1516-1519.
- (124) Hofkens, J.; Vosch, T.; Maus, M.; Kohn, F.; Cotlet, M.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 333, 255-263.
- (125) Vosch, T.; Cotlet, M.; Hofkens, J.; Van der Biest, K.; Lor, M.; Weston, K.; Tinnefeld, P.; Sauer, M.; Latterini, L.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6920-6931.
- (126) Tinnefeld, P.; Weston, K. D.; Vosch, T.; Cotlet, M.; Weil, T.; Hofkens, J.; Müllen, K.; De Schryver, F. C.; Sauer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14310-14311.

- (127) Moerner, W. E.; Kador, L. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2535-2538.
- (128) Weston, K. D.; Dyck, M.; Tinnefeld, P.; Müller, C.; Hertel, D. P.; Sauer, M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5342-5349.
- (129) Brown, R. H.; Twiss, R. Q. *Nature* **1956**, *178*, 1046-1048.
- (130) Masuo, S.; Vosch, T.; Cotlet, M.; Tinnefeld, P.; Habuchi, S.; Bell, T. D. M.; Oesterling, I.; Beljonne, D.; Champagne, B.; Müllen, K.; Sauer, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16686-16696.
- (131) Mandel, L. *Opt. Lett.* **1979**, *4*, 205-207.
- (132) Mandel, L. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 136-138.
- (133) Short, R.; Mandel, L. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 384-387.
- (134) Liu, R. C.; Holman, M. W.; Zang, L.; Adams, D. M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6522-6526.
- (135) McRae, E. G.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721-722.
- (136) Siebrand, W. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4055.
- (137) Gijzeman, O. L.; Kaufman, F.; Porter, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1973**, *69*, 708-720.
- (138) Brandrup, J. B.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook (3. Auflage)*; Wiley, New York, **1989**.
- (139) Yu, J.; Hu, D. H.; Barbara, P. F. *Science* **2000**, *289*, 1327-1330.
- (140) Cotlet, M.; Masuo, S.; Lor, M.; Fron, E.; Van der Auweraer, M.; Müllen, K.; Hofkens, J.; De Schryver, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6116-6120.
- (141) Lor, M.; Thielemans, J.; Viaene, L.; Cotlet, M.; Hofkens, J.; Weil, T.; Hampel, C.; Müllen, K.; Verhoeven, J. W.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9918-9925.
- (142) Bell, T. D. M.; Stefan, A.; Masuo, S.; Vosch, T.; Lor, M.; Cotlet, M.; Hofkens, J.; Bernhardt, S.; Müllen, K.; van der Auweraer, M.; Verhoeven, J. W.; De Schryver, F. C. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 942-948.
- (143) Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402-413.
- (144) Xu, Z. F.; Kahr, M.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537-4550.
- (145) Moore, J. S.; Xu, Z. F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5893-5894.
- (146) Bharathi, P.; Patel, U.; Kawaguchi, T.; Pesak, D. J.; Moore, J. S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5955-5963.

- (147) Pesak, D. J.; Moore, J. S.; Wheat, T. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6467-6482.
- (148) Moore, J. S.; Weinstein, E. J.; Wu, Z. Y. *J. Org. Chem.* **1991**, *32*, 2465-2466.
- (149) Guram, A. S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- (150) Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- (151) Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125-146.
- (152) Liu, D. J.; De Feyter, S.; Cotlet, M.; Stefan, A.; Wiesler, U. M.; Herrmann, A.; Grebel-Koehler, D.; Qu, J. Q.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5918-5925.
- (153) Würthner, F.; Sautter, A.; Schilling, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3037-3044.
- (154) Schnitzler, T. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), in Vorbereitung.*
- (155) Langhals, H.; Wagner, C.; Ismael, R. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1047-1049.
- (156) Hernando, J.; Hoogenboom, J. P.; van Dijk, E.; Garcia-Lopez, J. J.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N.; van Hulst, N. F.; Garcia-Parajo, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*.
- (157) Flors, C.; Oesterling, I.; Schnitzler, T.; Fron, E.; Schweitzer, G.; Sliwa, M.; Herrmann, A.; Auweraer, M. v. d.; Schryver, F. C. d.; Müllen, K.; Hofkens, J. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *accepted*.
- (158) Maus, M.; De, R.; Lor, M.; Weil, T.; Mitra, S.; Wiesler, U. M.; Herrmann, A.; Hofkens, J.; Vosch, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7668-7676.
- (159) Lor, M.; Viaene, L.; Pilot, R.; Fron, E.; Jordens, S.; Schweitzer, G.; Weil, T.; Müllen, K.; Verhoeven, J. W.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10721-10731.
- (160) Maus, M.; Mitra, S.; Lor, M.; Hofkens, J.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3961-3966.
- (161) Hofkens, J.; Latterini, L.; De Belder, G.; Gensch, T.; Maus, M.; Vosch, T.; Karni, Y.; Schweitzer, G.; De Schryver, F. C.; Hermann, A.; Müllen, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 1-9.
- (162) Belfield, K. D.; Bondar, M. V.; Przhonska, O. V.; Schafer, K. J. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2002**, *151*, 7-11.

- (163) Karni, Y.; Jordens, S.; De Belder, G.; Schweitzer, G.; Hofkens, J.; Gensch, T.; Maus, M.; De Schryver, F. C.; Hermann, A.; Müllen, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 73-78.
- (164) Ford, W. E.; Hiratsuka, H.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6692-6696.
- (165) Kircher, T.; Löhmansröben, H. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3987-3992.
- (166) Kaletas, B. K.; Dobraza, R.; Sautter, A.; Würthner, F.; Zimine, M.; De Cola, L.; Williams, R. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1900-1909.
- (167) Shida, T. *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*; Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- (168) Schweitzer, G.; Gronheid, R.; Jordens, S.; Lor, M.; De Belder, G.; Weil, T.; Reuther, E.; Müllen, M.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3199-3207.
- (169) k_{CT} lässt sich mittels zweier Formel berechnen, die zum einen die Fluoreszenzquantenausbeute, zum anderen die Fluoreszenzlebensdauer zum Maßstab nehmen. $\Phi_F = k_F / (k_F + k_{CT})$ bzw. $\Phi_F = 1 / (k_F + k_{CT})$. Der Wert von $9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ist eine Mittelwert aus diesen beiden eng beieinander liegenden Werten.
- (170) Lee, S. K.; Zu, Y. B.; Herrmann, A.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513-3520.
- (171) Bernhardt, S. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **2005**.
- (172) Larumbe, D.; Moreno, M.; Gallardo, I.; Bertran, J.; Andrieux, C. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 1437-1443.
- (173) Marcoux, L. S.; Adams, R. N.; Feldberg, S. W. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2611.
- (174) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- (175) Weller, A. *Z. Phys. Chem.* **1982**, *133*, 93-98.
- (176) Weller, A. *Z. Phys. Chem.* **1982**, *130*, 129-138.
- (177) Holman, M. W.; Liu, R. C.; Zang, L.; Yan, P.; DiBenedetto, S. A.; Bowers, R. D.; Adams, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16126-16133.
- (178) Hoogenboom, J. P.; van Dijk, E.; Hernando, J.; van Hulst, N. F.; Garcia-Parajo, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*.
- (179) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Sausalito, CA, **1991**.
- (180) Weston, K. D.; Carson, P. J.; Metiu, H.; Buratto, S. K. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7474-7485.

- (181) Schuster, J.; Cichos, F.; von Borczyskowski, C. *Opt. Spectrosc.* **2005**, *98*, 712-717.
- (182) Schuster, J.; Cichos, F.; von Borczyskowski, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*.
- (183) Yeow, E. K. L.; Melnikov, S. M.; Bell, T. D. M.; De Schryver, F. C.; Hofkens, J. J. *Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1726-1734.
- (184) Haase, M.; Hübner, C. G.; Reuther, E.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Basché, T. J. *Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10445-10450.
- (185) Sliwa, M., unveröffentliche Ergebnisse.
- (186) De Belder, G.; Schweitzer, G.; Jordens, S.; Lor, M.; Mitra, S.; Hofkens, J.; De Feyter, S.; Van der Auweraer, M.; Herrmann, A.; Weil, T.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 49-55.
- (187) Saga, Y.; Akai, S.; Miyatake, T.; Tamiaki, H. *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 988-994.
- (188) Tamiaki, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 675-680.
- (189) Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89-112.
- (190) Wolf, K. L.; Wolff, R. *Angew. Chem.* **1949**, *61*, 191-201.
- (191) Cram, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009-1020.
- (192) Pedersen, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- (193) Constable, E. C. *Metals and Ligand Reactivity*; VCH, Weinheim, **1995**.
- (194) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-907.
- (195) Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043.
- (196) Fujita, M.; Ibukuro, F.; Hagihara, H.; Ogura, K. *Nature* **1994**, *367*, 720-723.
- (197) Schneider, R.; Hosseini, M. W.; Planeix, J. M.; De Cian, A.; Fischer, J. *Chem. Commun.* **1998**, 1625-1626.
- (198) Schmitz, M.; Leininger, S.; Fan, J.; Arif, A. M.; Stang, P. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 4817-4824.
- (199) Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-425.
- (200) Stang, P. J.; Cao, D. H.; Saito, S.; Arif, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283.
- (201) Hong, M. C.; Zhao, Y. J.; Su, W. P.; Cao, R.; Fujita, M.; Zhou, Z. Y.; Chan, A. S. *C. J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4819-4820.
- (202) Seidel, S. R.; Stang, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972-983.
- (203) Olenyuk, B.; Whiteford, J. A.; Fechtenkötter, A.; Stang, P. J. *Nature* **1999**, *398*, 796-799.

- (204) Hong, M. C.; Zhao, Y. J.; Su, W. P.; Cao, R.; Fujita, M.; Zhou, Z. Y.; Chan, A. S. *C. Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2468.
- (205) Umemoto, K.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7150-7151.
- (206) Kaiser, A.; Bäuerle, P. In *Templates in Chemistry II*, **2005**; Vol. 249.
- (207) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647.
- (208) Resendiz, M. J. E.; Noveron, J. C.; Disteldorf, H.; Fischer, S.; Stang, P. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 651-653.
- (209) Sun, S. S.; Stern, C. L.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6314-6326.
- (210) Merlau, M. L.; Mejia, M. D. P.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4239-4242.
- (211) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Cush, R.; Russo, P. *S. Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3717-3721.
- (212) Hwang, S. H.; Wang, P. S.; Moorefield, C. N.; Godinez, L. A.; Manriquez, J.; Bustos, E.; Newkome, G. R. *Chem. Commun.* **2005**, 4672-4674.
- (213) Takahashi, R.; Kobuke, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2372-2373.
- (214) Drain, C. M.; Nifiatis, F.; Vasenko, A.; Batteas, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2344-2347.
- (215) Dobrawa, R.; Lysetska, M.; Ballester, P.; Grüne, M.; Würthner, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1315-1325.
- (216) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.
- (217) Kuehl, C. J.; Huang, S. D.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9634-9641.
- (218) Wang, F.; Tan, W. B.; Zhang, Y.; Fan, X. P.; Wang, M. Q. *Nanotechnology* **2006**, *17*, R1-R13.
- (219) Shimomura, O.; Johnson, F. H.; Saiga, Y. *J. Cell. Physiol.* **1962**, *59*, 223.
- (220) Yang, F.; Moss, L. G.; Phillips, G. N. *Nat. Biotechnol.* **1996**, *14*, 1246-1251.
- (221) Ormo, M.; Cubitt, A. B.; Kallio, K.; Gross, L. A.; Tsien, R. Y.; Remington, S. J. *Science* **1996**, *273*, 1392-1395.
- (222) Prasher, D. C.; Eckenrode, V. K.; Ward, W. W.; Prendergast, F. G.; Cormier, M. J. *Gene* **1992**, *111*, 229-233.
- (223) Heim, R.; Prasher, D. C.; Tsien, R. Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1994**, *91*, 12501-12504.

- (224) Cubitt, A. B.; Heim, R.; Adams, S. R.; Boyd, A. E.; Gross, L. A.; Tsien, R. Y. *Trends Biochem. Sci* **1995**, *20*, 448-455.
- (225) Fradkov, A. F.; Verkhusha, V. V.; Staroverov, D. B.; Bulina, M. E.; Yanushevich, Y. G.; Martynov, V. I.; Lukyanov, S.; Lukyanov, K. A. *Biochem. J* **2002**, *368*, 17-21.
- (226) Glazer, A. N.; Stryer, L. *Methods Enzymol.* **1990**, *184*, 188-194.
- (227) Efros, A. L.; Rosen, M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 475-521.
- (228) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- (229) Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468-471.
- (230) Dabbousi, B. O.; RodriguezViejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463-9475.
- (231) Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013-2016.
- (232) Taylor, J. R.; Fang, M. M.; Nie, S. M. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1979-1986.
- (233) Vandelli, M. A.; Fresta, M.; Puglisi, G.; Forni, F. *J. Microencapsulation* **1994**, *11*, 531-538.
- (234) Tronc, F.; Li, M.; Lu, J. P.; Winnik, M. A.; Kaul, B. L.; Graciet, J. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 766-778.
- (235) Han, M. Y.; Gao, X. H.; Su, J. Z.; Nie, S. *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 631-635.
- (236) Xu, H. X.; Sha, M. Y.; Wong, E. Y.; Uphoff, J.; Xu, Y. H.; Treadway, J. A.; Truong, A.; O'Brien, E.; Asquith, S.; Stubbins, M.; Spurr, N. K.; Lai, E. H.; Mahoney, W. *Nucleic Acids Res.* **2003**, *31*.
- (237) Klok, H. A.; Hernandez, J. R.; Becker, S.; Müllen, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1572-1583.
- (238) Kohl, C.; Weil, T.; Qu, J. Q.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297-5310.
- (239) Kohl, C. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **2003**.
- (240) Qu, J. Q. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **2004**.
- (241) Qu, J. Q.; Kohl, C.; Pottek, M.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1528-1531.
- (242) Sali, A. *Nature* **1999**, *402*, 23.
- (243) Pandey, A.; Mann, M. *Nature* **2000**, *405*, 837-846.
- (244) Mihov, G.; Scheppelmann, I.; Müllen, K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8029-8037.

- (245) Mihov, G. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)* **2004**.
- (246) Weiss, L.; Zeigel, R. *J. Cell. Physiol.* **1971**, *77*, 179.
- (247) Persönliche Mitteilung Hans-Peter Josel.
- (248) Persönliche Mitteilung Kalina Peneva.
- (249) Räder, H. J.; Spickermann, J.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3967-3978.
- (250) Andreas Haeuseler, unveröffentlichte Ergebnisse, **2004**.
- (251) Hess, S. T.; Huang, S. H.; Heikal, A. A.; Webb, W. W. *Biochemistry* **2002**, *41*, 697-705.
- (252) Andreitchenko, E. V.; *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)*, 2006.
- (253) Van Patten, P. G.; Shreve, A. P.; Lindsey, J. S.; Donohoe, R. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4209-4216.
- (254) Adronov, A.; Freché, J. M. *J. Chem. Commun.* **2000**, 1701-1710.
- (255) Stewart, G. M.; Fox, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354-4360.
- (256) Wilken, R.; Adams, J. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 659-665.
- (257) Bosman, A. W.; Bruining, M. J.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8547-8548.
- (258) Xu, Z. F.; Moore, J. S. *Acta Polym.* **1994**, *45*, 83-87.
- (259) Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635-9644.
- (260) Weil, T.; Reuther, E.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1900.
- (261) Cotlet, M.; Vosch, T.; Habuchi, S.; Weil, T.; Müllen, K.; Hofkens, J.; De Schryver, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9760-9768.
- (262) Luo, C.; Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; Sakata, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6535-6551.
- (263) Choi, M. S.; Aida, T.; Luo, H. X.; Araki, Y.; Ito, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4060-4063.
- (264) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Lee, S. J.; Bittersmann, E.; Luttrull, D. K.; Rehms, A. A.; Degraziano, J. M.; Ma, X. C.; Gao, F.; Belford, R. E.; Trier, T. T. *Science* **1990**, *248*, 199-201.
- (265) Cotlet, M.; Gronheid, R.; Habuchi, S.; Stefan, A.; Barbafina, A.; Müllen, K.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13609-13617.
- (266) Nolde, F. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)*, in Vorbereitung.

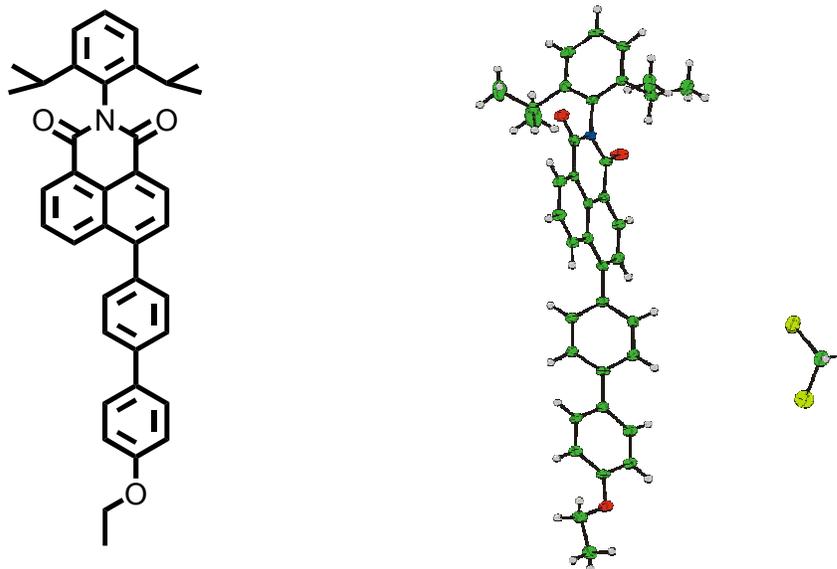
- (267) Lion, M. *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz) 2005.*
- (268) James, D. K.; Tour, J. M. In *Molecular Wires: from Design to Properties*, **2005**; Vol. 257.
- (269) Robertson, N.; McGowan, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96-103.
- (270) Garcia-Parajo, M. F.; Hernando, J.; Mosteiro, G. S.; Hoogenboom, J. P.; van Dijk, E.; van Hulst, N. F. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 819-827.
- (271) Davis, W. B.; Svec, W. A.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R. *Nature* **1998**, *396*, 60-63.
- (272) Barigelletti, F.; Flamigni, L. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 1-12.
- (273) Schlicke, B.; Belser, P.; De Cola, L.; Sabbioni, E.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4207-4214.
- (274) Furue, M.; Yoshidzumi, T.; Kinoshita, S.; Kushida, T.; Nozakura, S.; Kamachi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1632-1640.
- (275) Gholamkhash, B.; Nozaki, K.; Ohno, T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9010-9021.
- (276) Hossain, M. D.; Haga, M.; Monjushiro, H.; Gholamkhash, B.; Nozaki, K.; Ohno, T. *Chem. Lett.* **1997**, 573-574.
- (277) Heilemann, M.; Tinnefeld, P.; Mosteiro, G. S.; Parajo, M. G.; Van Hulst, N. F.; Sauer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6514-6515.
- (278) Hernando, J.; de Witte, P. A. J.; van Dijk, E.; Korterik, J.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E.; Garcia-Parajo, M. F.; van Hulst, N. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4045-4049.
- (279) Neuteboom, E. E.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3907-3918.
- (280) Johansson, L. B. A.; Langhals, H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1991**, *47*, 857-861.
- (281) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11057-11066.
- (282) Hernando, J.; van der Schaaf, M.; van Dijk, E.; Sauer, M.; Garcia-Parajo, M. F.; van Hulst, N. F. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 43-52.
- (283) Yamamura, M.; Moritani, I.; Murahashi, S. I. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, C39-C42.
- (284) Sekiya, A.; Ishikawa, N. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 349-354.

- (285) Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-523.
- (286) Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704-4734.
- (287) Hiyama, T.; Hatanaka, Y. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1471-1478.
- (288) Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979-2017.
- (289) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- (290) Watanabe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synlett* **1992**, 207-210.
- (291) Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2633-2657.
- (292) Pal, M.; Subramanian, V.; Yeleswarapu, K. R. *J. Org. Chem.* **2003**, *44*, 8221-8225.
- (293) Lopez-Deber, M. P.; Castedo, L.; Granja, J. R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2823-2826.
- (294) Bennett, C. H.; Brassard, G. Proceedings of IEEE International Conference on Computers Systems and Signal Processing, Bangalore India, 1984; p 175-179.
- (295) Bennett, C. H.; Bessette, F.; Brassard, G.; Salvail, L.; Smolin, J. *J. Cryptology* **1992**, *5*, 3-28.
- (296) Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- (297) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57-61.
- (298) Betzig, E.; Chichester, R. J. *Science* **1993**, *262*, 1422-1425.
- (299) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- (300) Förster, T. *Ann. Phys.-Berlin* **1948**, *2*, 55-75.
- (301) Förster, T. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1949**, *4*, 321-327.
- (302) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*; Plenum Press, **1986**.
- (303) van der Meer, B. W. *Reviews in Molecular Biotechnology* **2002**, *82*, 181-196.
- (304) Haas, E.; Katchalskikatzir, E.; Steinberg, I. Z. *Biochemistry* **1978**, *17*, 5064-5070.
- (305) Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107-1114.
- (306) Ford, W. A.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6373-6380.
- (307) Holtrup, F. O.; Müller, G. R. J.; Quante, H.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219-225.
- (308) Magde, D.; Brannon, J. H.; Cremers, T. L.; Olmsted, J. J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 696-699.
- (309) Ogliarus, M. A.; Romanell, M. G.; Becker, E. I. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261.
- (310) Becker, S.; *Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz)*, 2000.

12 Anhang

Einristallstrukturdaten

Die Einkristallstrukturanalyse wurde auf einem Nonius-KCCD-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bei einer Temperatur von 120 K durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleinst-Quadrat-Analysen der Winkel von mindestens 25 Reflexen mit $\theta > 20^\circ$, wobei die Datensammlung mit $\theta / 2\theta$ – Scans stattfand. Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit Hilfe des Programms Shelxs® gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome für die volle Matrix verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte mit festen isotropen Temperaturfaktoren in einem „Riding“-Modell. Folgende Programme wurden zur Lösung der Einkristallstrukturen angewandt: Ortep®, Crystals®.



a / Å	9.3797(4)
b / Å	21.4725(7)
c / Å	16.6292(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	101.564(13)
$\gamma / ^\circ$	90
V / Å ³	3281.2(4)
Z	4
D _x / g cm ⁻³	1.293
μ / mm ⁻¹	0.237
Anzahl Reflexe	48064
Anzahl Reflexe (symmetrieunabhängig)	9280
Anzahl Reflexe (beobachtet)	3646
R / %	4.968
R _w / %	4.956
R _{int} /	0.0626
Raumgruppe	P 21/c

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
Cl(1)	0.21096(7)	0.69660(3)	0.24164(3)	0.0471
Cl(2)	0.30801(9)	0.61131(3)	0.12720(5)	0.0546
O(1)	0.05279(15)	0.69009(6)	0.96242(8)	0.0241
O(2)	-0.30553(15)	0.58284(7)	0.79469(9)	0.0279
O(3)	0.86786(16)	0.32748(6)	0.39572(8)	0.0254
N(1)	-0.12476(16)	0.63552(7)	0.87880(8)	0.0136
C(1)	0.0842(2)	0.58110(8)	0.80029(11)	0.0138
C(2)	0.12823(19)	0.62476(8)	0.86338(10)	0.0142
C(3)	0.2709(2)	0.64208(9)	0.88634(12)	0.0211
C(4)	0.3760(2)	0.61698(10)	0.84700(11)	0.0199
C(5)	0.3366(2)	0.57428(9)	0.78539(11)	0.0174
C(6)	0.1898(2)	0.55412(9)	0.76008(11)	0.0153
C(7)	0.1431(2)	0.51029(9)	0.69533(11)	0.0166
C(8)	-0.0024(2)	0.49628(9)	0.67267(11)	0.0210
C(9)	-0.1068(2)	0.52299(9)	0.71220(11)	0.0190
C(10)	-0.0644(2)	0.56424(9)	0.77550(11)	0.0154
C(11)	0.0214(2)	0.65307(9)	0.90636(11)	0.0163
C(12)	-0.1769(2)	0.59340(9)	0.81510(12)	0.0166
C(13)	0.2481(2)	0.48034(9)	0.65132(12)	0.0177
C(14)	0.3742(2)	0.45073(9)	0.69354(12)	0.0192
C(15)	0.4726(2)	0.42364(8)	0.65217(11)	0.0191
C(16)	0.4508(2)	0.42494(8)	0.56666(11)	0.0163
C(17)	0.3238(2)	0.45424(9)	0.52448(12)	0.0220
C(18)	0.2252(2)	0.48079(9)	0.56599(11)	0.0189

C(19)	0.5604(2)	0.39801(8)	0.52271(12)	0.0180
C(20)	0.7037(2)	0.38855(9)	0.56300(12)	0.0219
C(21)	0.8104(2)	0.36444(10)	0.52441(12)	0.0232
C(22)	0.7729(2)	0.34975(8)	0.44076(12)	0.0195
C(23)	0.6295(2)	0.35902(9)	0.39913(12)	0.0208
C(24)	0.5263(2)	0.38229(9)	0.43912(11)	0.0195
C(25)	1.0185(2)	0.32253(10)	0.43564(12)	0.0255
C(26)	1.1020(2)	0.30132(11)	0.37269(12)	0.0299
C(27)	-0.2309(2)	0.66610(9)	0.91800(11)	0.0150
C(28)	-0.2644(2)	0.64013(9)	0.98897(11)	0.0170
C(29)	-0.3652(2)	0.67077(10)	1.02534(12)	0.0217
C(30)	-0.4284(2)	0.72567(10)	0.99320(12)	0.0223
C(31)	-0.3937(2)	0.75072(9)	0.92251(11)	0.0216
C(32)	-0.2950(2)	0.72127(9)	0.88340(11)	0.0167
C(33)	-0.1935(3)	0.57985(9)	1.02601(12)	0.0265
C(34)	-0.3079(3)	0.52783(11)	1.01531(16)	0.0560
C(35)	-0.1235(3)	0.58787(11)	1.11704(14)	0.0401
C(36)	-0.2579(2)	0.74863(9)	0.80555(11)	0.0209
C(37)	-0.1525(2)	0.80328(11)	0.82597(13)	0.0311
C(38)	-0.3934(3)	0.76716(11)	0.74332(12)	0.0332
C(41)	0.2466(3)	0.68716(11)	0.14279(13)	0.0367
H(31)	0.2984(2)	0.67140(9)	0.92944(12)	0.0264
H(41)	0.4748(2)	0.62948(10)	0.86311(11)	0.0261
H(51)	0.4092(2)	0.55742(9)	0.75925(11)	0.0223
H(81)	-0.0330(2)	0.46780(9)	0.62890(11)	0.0269
H(91)	-0.2068(2)	0.51260(9)	0.69548(11)	0.0263
H(141)	0.3930(2)	0.44969(9)	0.75183(12)	0.0211
H(151)	0.5562(2)	0.40312(8)	0.68230(11)	0.0235
H(171)	0.3056(2)	0.45611(9)	0.46624(12)	0.0269
H(181)	0.1390(2)	0.49941(9)	0.53586(11)	0.0251
H(201)	0.7301(2)	0.39907(9)	0.61953(12)	0.0282
H(211)	0.9069(2)	0.35771(10)	0.55396(12)	0.0288
H(231)	0.6032(2)	0.34898(9)	0.34245(12)	0.0266
H(241)	0.4293(2)	0.38808(9)	0.40980(11)	0.0259
H(251)	1.0535(2)	0.36198(10)	0.45676(12)	0.0337
H(252)	1.0289(2)	0.29325(10)	0.47924(12)	0.0337
H(261)	1.2023(2)	0.29755(11)	0.39687(12)	0.0373
H(262)	1.0901(2)	0.33078(11)	0.32923(12)	0.0373
H(263)	1.0655(2)	0.26203(11)	0.35172(12)	0.0373
H(291)	-0.3906(2)	0.65332(10)	1.07307(12)	0.0273
H(301)	-0.4967(2)	0.74616(10)	1.01923(12)	0.0267
H(311)	-0.4374(2)	0.78865(9)	0.90077(11)	0.0281
H(331)	-0.1200(3)	0.56820(9)	0.99704(12)	0.0333
H(341)	-0.2642(3)	0.49012(11)	1.03783(16)	0.0635
H(342)	-0.3829(3)	0.53940(11)	1.04325(16)	0.0635
H(343)	-0.3481(3)	0.52203(11)	0.95867(16)	0.0635
H(351)	-0.0806(3)	0.54968(11)	1.13840(14)	0.0508
H(352)	-0.1960(3)	0.59984(11)	1.14649(14)	0.0508
H(353)	-0.0507(3)	0.61921(11)	1.12260(14)	0.0508
H(361)	-0.2101(2)	0.71712(9)	0.78078(11)	0.0270
H(371)	-0.1294(2)	0.81939(11)	0.77692(13)	0.0425
H(372)	-0.1974(2)	0.83487(11)	0.85227(13)	0.0425
H(373)	-0.0658(2)	0.78979(11)	0.86162(13)	0.0425
H(381)	-0.3673(3)	0.78374(11)	0.69532(12)	0.0428
H(382)	-0.4443(3)	0.79787(11)	0.76760(12)	0.0428
H(383)	-0.4541(3)	0.73180(11)	0.72911(12)	0.0428
H(411)	0.3186(3)	0.71634(11)	0.13486(13)	0.0438
H(412)	0.1594(3)	0.69463(11)	0.10382(13)	0.0438

Atom	u(11)	u(22)	u(33)	u(23)	u(13)	u(12)
Cl(1)	0.0456(4)	0.0675(5)	0.0283(3)	0.0063(3)	0.0076(3)	0.0146(4)
Cl(2)	0.0598(5)	0.0526(4)	0.0495(4)	-0.0043(3)	0.0063(3)	0.0121(4)
O(1)	0.0193(8)	0.0288(9)	0.0228(7)	-0.0106(7)	0.0008(6)	0.0008(6)
O(2)	0.0137(8)	0.0354(9)	0.0344(8)	-0.0179(7)	0.0045(7)	-0.0034(7)
O(3)	0.0260(9)	0.0312(8)	0.0212(7)	-0.0024(7)	0.0104(6)	0.0056(7)
N(1)	0.0125(9)	0.0158(8)	0.0131(8)	0.0000(6)	0.0040(6)	0.0036(7)
C(1)	0.0115(10)	0.0173(10)	0.0124(9)	0.0022(8)	0.0014(7)	0.0012(8)
C(2)	0.0094(9)	0.0166(10)	0.0157(9)	0.0001(7)	0.0004(7)	0.0029(8)
C(3)	0.0188(11)	0.0244(10)	0.0192(10)	-0.0082(9)	0.0018(8)	-0.0021(9)
C(4)	0.0121(10)	0.0258(11)	0.0214(10)	-0.0041(9)	0.0024(8)	-0.0020(9)
C(5)	0.0121(10)	0.0205(10)	0.0204(9)	-0.0011(8)	0.0047(8)	0.0008(8)
C(6)	0.0161(11)	0.0136(9)	0.0160(9)	0.0010(7)	0.0032(8)	-0.0021(8)
C(7)	0.0169(11)	0.0158(9)	0.0170(9)	0.0010(8)	0.0032(8)	0.0018(8)
C(8)	0.0242(12)	0.0197(10)	0.0183(10)	-0.0063(8)	0.0020(9)	-0.0028(8)
C(9)	0.0133(10)	0.0231(11)	0.0202(10)	-0.0055(8)	0.0026(8)	-0.0007(9)
C(10)	0.0158(11)	0.0145(9)	0.0153(9)	-0.0019(8)	0.0016(8)	0.0004(8)
C(11)	0.0117(10)	0.0199(10)	0.0168(9)	0.0026(8)	0.0014(7)	0.0007(8)
C(12)	0.0170(11)	0.0159(10)	0.0177(10)	-0.0038(8)	0.0053(8)	0.0028(8)
C(13)	0.0203(11)	0.0141(9)	0.0200(10)	-0.0027(8)	0.0072(8)	-0.0011(9)
C(14)	0.0226(11)	0.0187(10)	0.0179(9)	-0.0009(8)	0.0080(9)	0.0024(9)
C(15)	0.0230(12)	0.0183(10)	0.0176(10)	0.0023(8)	0.0077(8)	0.0038(8)
C(16)	0.0197(11)	0.0123(9)	0.0194(10)	-0.0023(8)	0.0102(8)	0.0007(8)
C(17)	0.0296(12)	0.0203(11)	0.0166(10)	-0.0008(8)	0.0061(9)	0.0010(9)
C(18)	0.0164(11)	0.0206(10)	0.0186(10)	0.0006(9)	0.0006(8)	0.0018(9)
C(19)	0.0254(12)	0.0132(10)	0.0173(10)	0.0009(8)	0.0085(8)	0.0022(9)
C(20)	0.0314(12)	0.0217(10)	0.0145(9)	-0.0014(8)	0.0093(8)	0.0031(9)
C(21)	0.0265(12)	0.0237(11)	0.0207(11)	-0.0014(8)	0.0083(9)	0.0050(9)
C(22)	0.0269(12)	0.0124(9)	0.0227(10)	-0.0014(8)	0.0133(9)	0.0000(8)
C(23)	0.0249(12)	0.0204(10)	0.0185(10)	-0.0040(8)	0.0076(9)	-0.0018(9)
C(24)	0.0213(11)	0.0168(9)	0.0217(10)	-0.0025(8)	0.0075(8)	-0.0029(8)
C(25)	0.0252(12)	0.0252(11)	0.0274(11)	-0.0004(9)	0.0089(9)	0.0049(9)
C(26)	0.0285(13)	0.0347(13)	0.0302(12)	0.0075(11)	0.0144(10)	0.0063(11)
C(27)	0.0152(10)	0.0161(10)	0.0141(9)	-0.0045(8)	0.0038(7)	-0.0016(8)
C(28)	0.0185(11)	0.0164(9)	0.0163(9)	-0.0018(8)	0.0036(8)	-0.0028(8)
C(29)	0.0252(12)	0.0236(11)	0.0186(10)	-0.0031(9)	0.0100(9)	-0.0036(9)
C(30)	0.0229(12)	0.0226(11)	0.0246(11)	-0.0102(9)	0.0124(9)	0.0007(9)
C(31)	0.0221(12)	0.0184(10)	0.0248(10)	-0.0035(9)	0.0056(9)	0.0045(9)
C(32)	0.0165(10)	0.0178(9)	0.0159(9)	-0.0016(8)	0.0032(8)	-0.0003(8)
C(33)	0.0372(15)	0.0207(11)	0.0236(12)	0.0077(8)	0.0107(10)	0.0069(10)
C(34)	0.084(2)	0.0198(13)	0.0528(17)	0.0054(11)	-0.0137(15)	-0.0095(14)
C(35)	0.0449(17)	0.0356(13)	0.0343(14)	0.0132(10)	-0.0051(11)	-0.0052(12)
C(36)	0.0266(12)	0.0186(10)	0.0200(10)	0.0025(8)	0.0103(9)	0.0046(9)
C(37)	0.0247(12)	0.0353(13)	0.0327(12)	0.0127(10)	0.0043(10)	-0.0053(10)
C(38)	0.0413(15)	0.0324(13)	0.0234(11)	0.0004(10)	0.0001(10)	-0.0013(11)
C(41)	0.0420(16)	0.0418(16)	0.0248(12)	0.0033(10)	0.0034(10)	0.0037(12)

Bindungswinkel / °

C(22) - O(3) - C(25)	117.56(15)
C(11) - N(1) - C(12)	126.00(15)
C(11) - N(1) - C(27)	116.33(15)
C(12) - N(1) - C(27)	117.61(16)
C(2) - C(1) - C(6)	119.55(18)
C(2) - C(1) - C(10)	120.76(17)
C(6) - C(1) - C(10)	119.68(17)
C(1) - C(2) - C(3)	120.96(17)
C(1) - C(2) - C(11)	120.68(17)
C(3) - C(2) - C(11)	118.36(17)

C(2)	-	C(3)	-	C(4)	120.51(18)
C(3)	-	C(4)	-	C(5)	119.94(18)
C(4)	-	C(5)	-	C(6)	121.64(18)
C(1)	-	C(6)	-	C(5)	117.39(17)
C(1)	-	C(6)	-	C(7)	118.89(17)
C(5)	-	C(6)	-	C(7)	123.69(17)
C(6)	-	C(7)	-	C(8)	119.22(17)
C(6)	-	C(7)	-	C(13)	121.43(17)
C(8)	-	C(7)	-	C(13)	119.34(17)
C(7)	-	C(8)	-	C(9)	121.91(18)
C(8)	-	C(9)	-	C(10)	120.02(18)
C(1)	-	C(10)	-	C(9)	120.26(17)
C(1)	-	C(10)	-	C(12)	120.42(17)
C(9)	-	C(10)	-	C(12)	119.26(17)
O(1)	-	C(11)	-	N(1)	119.70(17)
O(1)	-	C(11)	-	C(2)	123.91(18)
N(1)	-	C(11)	-	C(2)	116.38(16)
O(2)	-	C(12)	-	N(1)	120.71(17)
O(2)	-	C(12)	-	C(10)	123.60(18)
N(1)	-	C(12)	-	C(10)	115.69(17)
C(7)	-	C(13)	-	C(14)	121.73(17)
C(7)	-	C(13)	-	C(18)	121.13(17)
C(14)	-	C(13)	-	C(18)	117.14(17)
C(13)	-	C(14)	-	C(15)	121.42(19)
C(14)	-	C(15)	-	C(16)	121.44(19)
C(15)	-	C(16)	-	C(17)	117.03(17)
C(15)	-	C(16)	-	C(19)	121.10(18)
C(17)	-	C(16)	-	C(19)	121.84(17)
C(16)	-	C(17)	-	C(18)	121.36(18)
C(13)	-	C(18)	-	C(17)	121.59(18)
C(16)	-	C(19)	-	C(20)	120.98(18)
C(16)	-	C(19)	-	C(24)	122.36(18)
C(20)	-	C(19)	-	C(24)	116.64(18)
C(19)	-	C(20)	-	C(21)	123.13(19)
C(20)	-	C(21)	-	C(22)	118.7(2)
O(3)	-	C(22)	-	C(21)	124.33(19)
O(3)	-	C(22)	-	C(23)	116.65(16)
C(21)	-	C(22)	-	C(23)	119.02(18)
C(22)	-	C(23)	-	C(24)	120.89(18)
C(19)	-	C(24)	-	C(23)	121.58(19)
O(3)	-	C(25)	-	C(26)	107.60(16)
N(1)	-	C(27)	-	C(28)	119.30(17)
N(1)	-	C(27)	-	C(32)	118.38(16)
C(28)	-	C(27)	-	C(32)	122.31(17)
C(27)	-	C(28)	-	C(29)	117.89(18)
C(27)	-	C(28)	-	C(33)	121.71(18)
C(29)	-	C(28)	-	C(33)	120.40(18)
C(28)	-	C(29)	-	C(30)	120.96(19)
C(29)	-	C(30)	-	C(31)	120.26(18)
C(30)	-	C(31)	-	C(32)	120.80(18)
C(27)	-	C(32)	-	C(31)	117.76(18)
C(27)	-	C(32)	-	C(36)	121.53(17)
C(31)	-	C(32)	-	C(36)	120.70(17)
C(28)	-	C(33)	-	C(34)	109.41(19)
C(28)	-	C(33)	-	C(35)	111.62(16)
C(34)	-	C(33)	-	C(35)	110.33(18)
C(32)	-	C(36)	-	C(37)	110.80(15)
C(32)	-	C(36)	-	C(38)	112.08(17)
C(37)	-	C(36)	-	C(38)	111.43(17)
C1(1)	-	C(41)	-	C1(2)	111.95(12)

Bindungslänge/Å

C1(1)	-	C(41)	1.754(2)
C1(2)	-	C(41)	1.764(2)
O(1)	-	C(11)	1.216(2)
O(2)	-	C(12)	1.207(2)
O(3)	-	C(22)	1.360(2)
O(3)	-	C(25)	1.440(2)
N(1)	-	C(11)	1.407(2)
N(1)	-	C(12)	1.404(2)
N(1)	-	C(27)	1.452(2)
C(1)	-	C(2)	1.406(2)
C(1)	-	C(6)	1.425(3)
C(1)	-	C(10)	1.419(3)
C(2)	-	C(3)	1.368(3)
C(2)	-	C(11)	1.474(3)
C(3)	-	C(4)	1.396(3)
C(4)	-	C(5)	1.369(3)
C(5)	-	C(6)	1.424(3)
C(6)	-	C(7)	1.431(2)
C(7)	-	C(8)	1.374(3)
C(7)	-	C(13)	1.486(3)
C(8)	-	C(9)	1.406(3)
C(9)	-	C(10)	1.372(3)
C(10)	-	C(12)	1.489(3)
C(13)	-	C(14)	1.401(3)
C(13)	-	C(18)	1.392(2)
C(14)	-	C(15)	1.385(3)
C(15)	-	C(16)	1.396(2)
C(16)	-	C(17)	1.404(3)
C(16)	-	C(19)	1.493(3)
C(17)	-	C(18)	1.383(3)
C(19)	-	C(20)	1.392(3)
C(19)	-	C(24)	1.404(2)
C(20)	-	C(21)	1.392(3)
C(21)	-	C(22)	1.401(3)
C(22)	-	C(23)	1.398(3)
C(23)	-	C(24)	1.374(3)
C(25)	-	C(26)	1.498(3)
C(27)	-	C(28)	1.397(3)
C(27)	-	C(32)	1.399(3)
C(28)	-	C(29)	1.387(3)
C(28)	-	C(33)	1.527(3)
C(29)	-	C(30)	1.378(3)
C(30)	-	C(31)	1.389(3)
C(31)	-	C(32)	1.386(3)
C(32)	-	C(36)	1.524(3)
C(33)	-	C(34)	1.534(3)
C(33)	-	C(35)	1.534(3)
C(36)	-	C(37)	1.528(3)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen recht herzlich bedanken, die zu der Erstellung dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Klaus Müllen dafür, dass er mir die Möglichkeit zu einer Promotion gegeben und das nötige Vertrauen entgegengebracht hat. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Arthur H. Schmidt von der Europa-Fachhochschule Fresenius in Idstein bedanken, der durch sein Engagement und seine Zuversicht den Weg für diese Promotion geebnet hat.

Die Ergebnisse dieser Arbeit entstanden zu einem großen Teil in Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern. Dabei gilt mein besonderer Dank:

- Dr. Cristina Flors, Prof. Dr. Frans De Schryver, Prof. Dr. Johan Hofkens sowie allen anderen Mitarbeitern dieser Arbeitsgruppe vom Institut für Physikalische Chemie in Leuven (Belgien) für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Einzelmolekülspektroskopie und der Einzelphotonenemitter.
- Dr. Hans-Peter Josel und Dr. Rupert Herrmann von Roche Diagnostics GmbH für die Zusammenarbeit und die fruchtbaren Diskussionen bezüglich wasserlöslicher, dendritischer Fluoreszenzsonden.
- Burkhard Fückel und Prof. Dr. Thomas Basché von der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz für die Aufnahme der einzelmolekülspektroskopischen Daten der PDI-TDI-Diade.
- Dr. Gabriel Sánchez-Mosteiro und Prof. Dr. Niek van Hulst von der Universität Twente in Enschede (Niederlande) für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des molekularen Drahtes sowie die Aufnahme der einzelmolekülspektroskopischen Daten der hintereinander gereihten PDI-Chromophore.
- Dr. Chris Addicott und Prof. Dr. Peter Stang von der Universität Utah (USA) für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie.
- Dr. Andreas Haeuseler für die Kooperation auf dem Gebiet der homologen Reihe hintereinander gereihter PDI-Chromophore und Dr. Chris Clark für die FCS-Messungen der wasserlöslichen Multichromophore.
- dem Farbenlabor der BASF AG für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Perylenmonoimid und -diimidprodukte.

Meinen Projektleitern Dr. Martin Baumgarten und Dr. Andreas Herrmann danke ich für die fachliche Unterstützung sowie zahlreiche unterschriebene Formulare.

Für das Messen zahlreicher Proben danke ich:

Ali Rouhanipour und Stephan Türk für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren, Sandra Seywald für die Durchführung der präparativen GPC, Dr. Volker Enkelmann für die Einkristallstrukturanalyse sowie Petra Kindervater, Stefan Spang und Dr. Manfred Wagner für das Messen zahlreicher NMR-Spektren. Letzterem danke ich außerdem für die Diskussionen mehrerer schwieriger NMR-spektroskopische Fragestellungen.

Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei allen Kollegen des Institutes, insbesondere jedoch den alten und derzeitigen Mitgliedern der „Perylengruppe“ sowie des Büros 0.508 Dr. Yuri Avlasevich, Dr. Chris Clark („have fun!“), Thomas Fiedler, Christian Geubert, Dr. Andreas Haeuseler, Dr. Christopher Kohl, Chen Li, Dr. Zhihong Liu, Dr. Sibylle Müller („sau eklig“), Matthias Nau, Fabian Nolde (Glück auf!), Kalina Peneva, Dr. Neil Pschirer („Mahlzeit“), Larissa Puhl, Dr. Jianjiang Qu (is Qu there?), Dr. Erik Reuther, Dr. Juan Rodriguez-Hernandez, Mirko Rüggeberg, Tobias Schnitzler (DJ) und Dr. Guido Vandermeulen, für ihre Unterstützung und die freundliche Atmosphäre bedanken. Dr. Roland Bauer und Dr. Sibylle Müller danke ich für die gute Zeit in der „Oase“ des Containers.

Für unterhaltsame Stunden während des Mittagessens und bei Unternehmungen außerhalb des Institutes danke ich Roland Bauer, Chris Clark, Frank Dierschke, Lileta Gherghel, Andreas Haeuseler, Andreas Herrmann, Sibylle Müller, Fabian Nolde, Neil Pschirer, Larissa Puhl, Tobias Schnitzler und Stefan Spang.

Allen Fußballern gilt der Dank für faire Spiele bei Wind und Wetter und den Kickern des AK-Müllen für die Plätze 1, 2 und 3 während der alljährlichen Sommerturniere.

Dank gilt auch meinen Kochstudenten Thomas Bier und Jan-Peter Kramb, die ich in die „Geheimnisse“ der Rylen- und Dendrimersynthese einweihen durfte.

Für das Korrekturlesen des Manuskriptes bzw. Teilen davon danke ich Kirstin Woite, Marianne Oesterling und Dr. Sibylle Müller.

Meinen Freunden und dort besonders Michael und Tobias dafür, dass sie die Freundschaft zu mir nie in Frage gestellt haben, obwohl ich gemeinsamen Aktivitäten gerade in der Phase des Zusammenschreibens ein ums andere Mal eine Absage erteilen musste.

Zu guter Letzt danke ich Kirstin und meiner Familie, deren Unterstützung, Beistand und nötigen Tritt in den Hintern ich während meines Studiums und meiner Promotion immer gewiss sein konnte.

∞ DANKE! ∞