



# Design und Synthese maßgeschneiderter funktioneller Rylenfarbstoffe

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich  
Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg–Universität  
in Mainz

vorgelegt von  
Tobias Schnitzler  
geboren in Landau in der Pfalz

Mainz, Januar 2011



Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Januar 2011

*D77 (Dissertation Universität Mainz)*

[REDACTED]

[REDACTED]



[REDACTED]

## Abkürzungsverzeichnis

$\delta$ (NMR-Spektrum)	chemische Verschiebung in ppm
$\epsilon$ (UV/Vis-Spektrum)	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
$\lambda$ (UV/Vis-Spektrum)	Wellenlänge / nm
$\phi$ (Fluoreszenzspek.)	Fluoreszenzquantenausbeute
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic/scanning force microscopy)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
ber.	berechnet
bs (NMR-Spektrum)	breites Singulett
d (NMR-Spektrum)	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
ESI	Elektrospray-Ionisation
FET	Feldeffekttransistor
FCS	Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (fluorescence correlation spectroscopy)
FD	Feld-Desorption
gef.	gefunden
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HBC	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
IR	Infrarot
J (NMR-Spektrum)	Kopplungskonstante / Hz
konz.	konzentriert
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)



m (NMR-Spektrum)	Multiplett
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization- Time of Flight
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladung
N	Äquivalentkonzentration
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
PDI	Perylentetracarbonsäurediimid
POM	Polarisationsmikroskopie
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance)
PE	niedrig siedender Petrolether
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s (NMR-Spektrum)	Singulett
t (NMR-Spektrum)	Triplett
<i>t</i>	tertiär
UV-Vis	Ultraviolett-sichtbares Licht
TBAF · H <sub>2</sub> O	Tetrabutylammoniumfluorid-Monohydrat
TDI	Terrylentetracarbonsäurediimid
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl-
TMS	Trimethylsilyl-
WFM	Weitfeldmikroskopie



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Farben . . . . .	1
1.1.1	Die Anfänge der modernen Farbstoffchemie . . . . .	2
1.1.2	Funktionelle Farbmittel . . . . .	3
1.2	Rylenfarbmittel . . . . .	4
1.2.1	Perylenfarbmittel . . . . .	5
1.2.2	Höhere Rylenfarbmittel . . . . .	9
1.3	Literaturverzeichnis . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten</b>	<b>21</b>
3.1	Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten . . . . .	22
3.1.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	24
3.1.2	Synthesestrategie . . . . .	27
3.1.3	Synthese und Charakterisierung . . . . .	27
3.1.4	Aggregation in Lösung . . . . .	36
3.1.5	Oberflächenuntersuchungen von BPF-PDI und HBC-C <sub>12</sub> . . . . .	45
3.1.6	Röntgendiffraktometrische Messungen . . . . .	51
3.1.7	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	55
3.2	Perylendiimid mit verzweigten Alkoxyketten . . . . .	57
3.2.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	58
3.2.2	Synthesestrategie . . . . .	58
3.2.3	Synthese und Charakterisierung . . . . .	60
3.2.4	Kooperative Molekülbewegungen innerhalb eines flüssig-kristallinen molekularen Drahtes . . . . .	62
3.2.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	68

3.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	69
3.4	Literaturverzeichnis . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Multichromophore auf Basis ethinylverbrückter Perylendiimide</b>	<b>77</b>
4.1	Einleitung . . . . .	77
4.1.1	Dendrimere . . . . .	78
4.1.2	Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung . . . . .	83
4.1.3	Multichromophore Systeme . . . . .	86
4.1.4	Perylendendrimere als Einzelphotonenquellen . . . . .	88
4.2	Motivation und Zielsetzung . . . . .	95
4.3	Neue ethinylverbrückte PDI-Dendrimere . . . . .	96
4.3.1	Darstellung und Charakterisierung von <b>8PDI 76</b> . . . . .	96
4.3.2	Darstellung und Charakterisierung eines G2-Dendrimers .	104
4.3.3	Darstellung und Charakterisierung eines G1-Dendrimers mit PDI Kern (5PDI) . . . . .	116
4.3.4	Darstellung geeigneter Modellchromophore . . . . .	118
4.3.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	121
4.4	Hochverzweigte Polymere auf Basis von PDI-Monomeren . . . . .	124
4.4.1	Darstellung und Charakterisierung des <i>inversen</i> AB <sub>2</sub> -Baustein <b>116</b> . . . . .	125
4.4.2	Darstellung und Charakterisierung einer Modellverbin- dung mit Carboxylankergruppe . . . . .	129
4.4.3	Polymerisation von <b>99</b> und <b>116</b> . . . . .	132
4.4.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	137
4.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	138
4.6	Literaturverzeichnis . . . . .	139
<b>5</b>	<b>Styrolfunktionalisierte Perylendiimide - Synthese und Anwendung</b>	<b>145</b>
5.1	Einleitung . . . . .	145
5.1.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	146
5.1.2	Synthesestrategie . . . . .	147
5.2	Synthese und Charakterisierung . . . . .	148
5.3	Radikalischen Polymerisation von Styrol und Einzelmolekülspek- troskopie . . . . .	152

5.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	157
5.5	Literaturverzeichnis . . . . .	158
<b>6</b>	<b>Neue fluorierte Materialien für organische FET</b>	<b>161</b>
6.1	Organische Feldeffekttransistoren . . . . .	162
6.2	1,7-Perfluorphenylperylendiimide - Synthese, Eigenschaften, Anwendung . . . . .	163
6.2.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	163
6.2.2	Synthesestrategie . . . . .	164
6.2.3	Synthese und Charakterisierung . . . . .	165
6.2.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	172
6.3	Die Ullmann-Kupplung – Ein neuer Zugang zu Dibenzocoronendiimiden? . . . . .	174
6.3.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	174
6.3.2	Synthesestrategie . . . . .	175
6.3.3	Synthese . . . . .	175
6.3.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	181
6.4	Literaturverzeichnis . . . . .	182
<b>7</b>	<b>Neue in der Imidstruktur alkylsubstituierte Perylendiimide</b>	<b>185</b>
7.1	Einleitung . . . . .	185
7.1.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	186
7.1.2	Synthesestrategie . . . . .	187
7.2	Synthese und Charakterisierung . . . . .	187
7.2.1	Synthese . . . . .	187
7.2.2	Charakterisierung . . . . .	188
7.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	195
7.4	Literaturverzeichnis . . . . .	196
<b>8</b>	<b>Rylendiimide als Fluoreszenzmarker für biologische Systeme</b>	<b>199</b>
8.1	Einleitung . . . . .	199
8.2	Motivation und Zielsetzung . . . . .	201
8.3	Darstellung und Charakterisierung . . . . .	202
8.3.1	Darstellung und Charakterisierung des amphiphilen PDI <b>165</b> . . . . .	202

8.3.2	Darstellung und Charakterisierung der TDI-Farbstoffe <b>166</b> und <b>167</b> . . . . .	209
8.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	213
8.5	Literaturverzeichnis . . . . .	215
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>217</b>
<b>10</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>223</b>
10.1	Instrumentelle Analytik . . . . .	223
10.2	Allgemeine experimentelle Bedingungen . . . . .	225
10.3	Synthesen . . . . .	226
10.3.1	Synthesen zu Kapitel 3 . . . . .	226
10.3.2	Synthesen zu Kapitel 4 . . . . .	236
10.3.3	Synthesen zu Kapitel 5 . . . . .	273
10.3.4	Synthesen zu Kapitel 6 . . . . .	277
10.3.5	Synthesen zu Kapitel 7 . . . . .	283
10.3.6	Synthesen zu Kapitel 8 . . . . .	287
10.4	Literaturverzeichnis . . . . .	293

# 1 Einleitung

Farbe ist

“diejenige Gesichtsempfindung eines dem Auge des Menschen strukturlos erscheinenden Teiles des Gesichtsfeldes, durch die sich dieser Teil bei einäugiger Beobachtung mit unbewegtem Auge von einem gleichzeitig gesehenen, ebenfalls strukturlosen angrenzenden Bezirk allein unterscheiden kann.“

(Definition nach DIN 5033)

## 1.1 Farben

Von farbenprächtigen Clownfischen bis zu den beeindruckenden Farbkompositionen der alten Meister – Farben faszinieren. Schon in frühen Zivilisationen waren Farbstoffe und Farbpigmente begehrte und geschätzte Güter. Erdfarben waren zu allen Zeiten leicht erhältlich und fanden bereits in der Steinzeit in den Höhlenmalereien von Lascaux Verwendung (17.000-15.000 vor Christus). Aber was ist mit bunten Farben, wie zum Beispiel Blau? In der Natur sind blaue Pigmente sehr selten und konnten im Altertum nur mit großem Aufwand gewonnen werden (zum Beispiel aus Lapis Lazuli, das im heutigen Afghanistan abgebaut wurde).<sup>[1]</sup> Neben Lapis Lazuli war auch Azurit bekannt, ein basisches Kupfercarbonat, sowie verschiedene Cobaltminerale, die zur Blaufärbung von Kacheln und Gläsern verwendet wurden. Aus unterschiedlichen Gründen konnten diese Pigmente nicht breit angewendet werden, was offensichtlich der Auslöser war, sich auf die Suche nach neuen Methoden und Wegen zu machen, ein haltbares blaues Farbmittel herzustellen.

## 1 Einleitung

---

Die Ägypter schufen bereits in prädynastischer Zeit (vor über 5200 Jahren) ein blaues Pigment. Das sogenannte Ägyptisch Blau (eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) trat seinen Siegeszug über Ägypten bis in die griechischen und römischen Kulturkreise an, wo es sogar in Fabriken hergestellt wurde. Dieses Beispiel soll verdeutlichen, dass es bei Farben um mehr geht. Der Drang des Menschen nach Schönheit, Eleganz und kreativer Entfaltung hat bereits in vorchristlicher Zeit eine Entwicklung in Gang gesetzt, die ein hohes Maß an Kreativität und wissenschaftlicher Zielstrebigkeit erforderte. Farben haben der modernen Chemie den Weg geebnet.

Nach DIN 55943 ist Farbmittel die Sammelbezeichnung für alle farbgebenden Stoffe. Man unterscheidet zwischen anorganischen und organischen Farbmitteln. Während es sich bei anorganischen Farbmitteln fast ausschließlich um Pigmente handelt, werden die organischen Farbmittel nach ihrer Löslichkeit im Anwendungsmedium in unlösliche Pigmente und lösliche Farbstoffe unterteilt. Je nachdem wie sich ein Farbmittel in einem bestimmten Lösungsmittel verhält, kann es entweder Farbstoff oder Pigment sein. Die in ihrem Anwendungsmedium unlöslichen Pigmente verdanken ihren Farbeindruck vornehmlich der Packung der Moleküle im Kristall, während die Farbigkeit von Farbstoffen auf der Wechselwirkung einzelner Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung beruht.<sup>[2]</sup>

### 1.1.1 Die Anfänge der modernen Farbstoffchemie

William H. Perkin gilt als Vater der modernen Farbstoffchemie. Im Jahr 1856 versuchte Perkin im Alter von 18 Jahren durch Oxidation von Alkyltoluidin mit Kaliumdichromat Chinin herzustellen. Der Versuch scheiterte, aber das Interesse war geweckt. Perkin forschte weiter an aus Steinkohlenteer gewonnenen Basen. So erhielt er aus einer Mischung aus Anilin und Toluidinderivaten einen blauen Farbstoff, der sich hervorragend zum Färben von Seide eignete – das Mauvein (1) (siehe Abbildung 1.1). Es folgten in den frühen 1860er Jahren rasch der erste Azofarbstoff Bismarckbraun (3) und später Anilingelb (2). Die synthetische Darstellung des wichtigen Textilfarbstoffs Indigo (4) gelang 1878 erstmals Adolf von Baeyer. Nach der Weiterentwicklung zur Heumann-Pfleger-Synthese durch



BASF und Hoechst, brachte der Farbstoff den beiden Firmen enorme Gewinne ein, die den Weg der Unternehmen an die Weltspitze ebneten. Die Farbstoffchemie wirkte wie ein Initialzündler für die chemische Industrie in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts und verhalf deutschen Unternehmen und Wissenschaftlern zu Weltruf und internationaler Anerkennung.

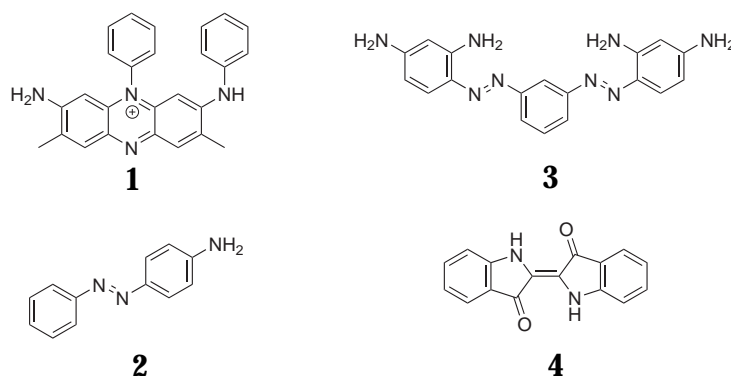


Abbildung 1.1: Strukturformeln von Mauvein (1), Anilingelb (2), Bismarckbraun (3) und Indigo (4).

### 1.1.2 Funktionelle Farbmittel

Farbstoffe sind bei weitem nicht nur bunt! Neben ihrem ästhetischen Wert erfüllen Farbmittel in vielen Fällen eine Funktion. So gibt  $\beta$ -Carotin (5) (Provitamin A) als Lebensmittelfarbstoff Fanta<sup>TM</sup>-Limonade nicht nur ihre charakteristische gelbe Farbe, sondern wird auch in Vitamin A (6) umgewandelt und ist essentiell für den menschlichen Stoffwechsel. In Pflanzen sind Carotinoide maßgeblich an der Photosynthese beteiligt und schützen die Pflanzen vor den schädlichen Auswirkungen der UV-Strahlung. Der Begriff Farbstoff soll hier weiter gefasst werden. Geht die Funktion eines Farbstoffes über die reine Farbgebung hinaus, sprechen wir von einem „funktionellen Farbstoff“.<sup>[3]</sup> Diese Farbstoffe können durch elektromagnetische Strahlung in einem Bereich von 200-1500 nm, also auch außerhalb des für den Menschen wahrnehmbaren Bereichs, zu Elektronenübergängen angeregt werden. Je nach Anwendung können verschiedene Eigenschaften der Farbstoffe wie Absorption, Fluoreszenz, lichtinduzierte Polarisation, photochemische Aktivität oder (photo)-elektrische Aktivität von In-

## 1 Einleitung

---

teresse sein.<sup>[4]</sup> Die Spanne der Anwendungen reicht von der optischen Datenspeicherung mit Hilfe von IR-Farbstoffen<sup>[5]</sup> bis zur Markierung einzelner Proteine in einer Zelle.<sup>[6]</sup> Funktionelle Farbstoffe spielen zudem eine Schlüsselrolle in der organischen Elektronik. Das Design und die Synthese neuer Materialien für Solarzellen und Transistoren, deren halbleitende Eigenschaften nicht mehr auf Silicium, sondern auf organischen Materialien beruhen, sind eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts.<sup>[7,8]</sup> Einfach zugängliche Materialien, leichte Prozessierbarkeit und geringe Kosten sind die Schlagworte, welche die Entwicklung in diesem Bereich prägen.

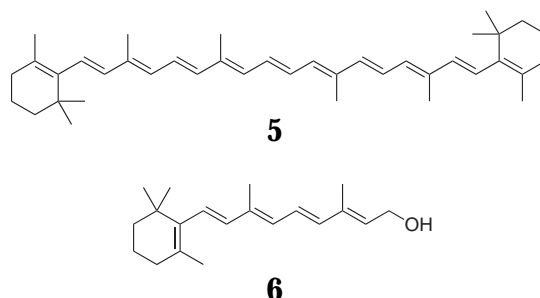


Abbildung 1.2: Strukturformeln von Carotin (5) und Vitamin A (6).

## 1.2 Rylenfarbstoffe

Man bezeichnet Farbstoffe und Pigmente, deren chromogenes System aus *peri*-verknüpften Naphthalineinheiten bestehen, als Rylenfarbstoffe. Das niedrigste Homologe ( $n = 0$ ) und der zugleich am weitesten verbreitete Vertreter der Rylene ist das Perylen (8). Abbildung 1.3 zeigt die allgemeine Formel der Rylene als Oligo(*peri*-naphthalen) (7) und am Beispiel des Perylens (8) die Nummerierung der funktionalisierbaren Positionen des Perylengerüsts.

Man verwendet das Präfix *peri* bei Zweifachsubstitution in der 1,8-Position des Naphthalins, der sogenannten *peri*-Position. Die *cis*-Butadien analogen Anordnungen im Perylen werden *bay*-Positionen genannt.<sup>[9]</sup>

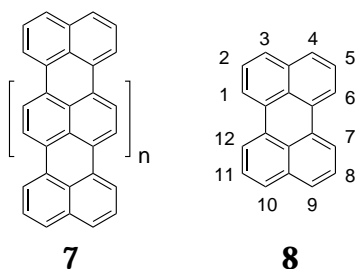


Abbildung 1.3: Allgemeine Struktur der Rylene.

### 1.2.1 Perylenfarbstoffe

Das Perylen ist sicher der bekannteste und technologisch bedeutsamste Vertreter der Rylene. Perylen und seine Derivate heben sich durch ihre herausragenden Eigenschaften von anderen Farbstoffen ab. Die hohe chemische -, die Photo- sowie die Temperaturstabilität und auch die einfache Derivatisierbarkeit machen Perylen und insbesondere die Perylendiimide zu wertvollen Synthesebausteinen in den modernen Materialwissenschaften.<sup>[10]</sup>

M. Kardos patentierte im Jahr 1913 das Verfahren zur technischen Herstellung von Perylen.<sup>[11]</sup> Wie aus Abbildung 1.4 ersichtlich, beginnt die Synthese mit der  $V_2O_5$ -katalysierten Oxidation von Acenaphten (9) zu 1,8-Naphtalindicarbonsäureanhydrid (10). Im Anschluss erfolgt die Kondensation mit Ammoniak zum Naphtalsäurediimid 11. Durch die oxidative Kupplung von 11 in alkalischer Schmelze und anschließender Lufoxidation, erhält man Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (12). Das Dianhydrid 13 wird durch Hydrolyse von 12 in konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Durch Decarboxylierung wird das Perylen (8) erhalten. Setzt man das Dianhydrid 13 mit aliphatischen oder aromatischen Aminen um, erhält man *N,N'*-dialkyl oder *N,N'*-diarylsubstituierte Perylendiimide.<sup>[12-14]</sup>

Der Substituent in der Imidstruktur hat maßgeblichen Einfluss auf Löslichkeit und, im Festkörper, auf die Packung sowie Farbe der Perylendiimide. Die Absorption der *N,N'*-Dialkylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide in Lösung wird nicht von den Substituenten beeinflusst. Analysen der Kristallstruktur von Perylendiimiden haben gezeigt, dass die Überlappung der aromatischen  $\pi$ -Systeme bei roten Pigmenten schwächer ist als bei



so die Stapelung der aromatischen Systeme effektiv unterdrückt.<sup>[19-21]</sup> Des Weiteren erhöht dieser Substituent massiv die Verseifungsstabilität. Durch die sterisch anspruchsvollen Diisopropylreste wird die Imidgruppe abgeschirmt und die basische Verseifung zum Anhydrid erheblich erschwert.

Lösungen von Perylendiimiden (PDI) in organischen Lösungsmitteln sind von intensiv orangener Farbe und zeichnen sich durch starke Fluoreszenz mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 99% aus.<sup>[14]</sup> Die starke Fluoreszenz der PDI wurde, wegen der geringen Löslichkeit ihrer ersten Vertreter, erst ein halbes Jahrhundert nach der ersten Synthese von *Geissler* und *Remy* im Jahr 1959 beschrieben. Die Perylendiimide haben zwischen 510 und 530 nm ein Absorptionsmaximum mit hohen Extinktionskoeffizienten zwischen 50000 und 100000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.

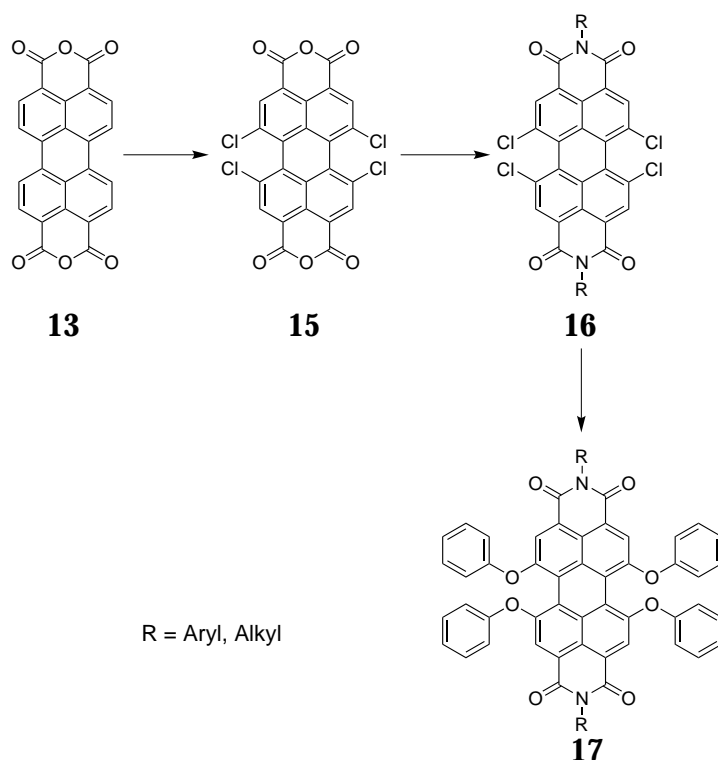


Abbildung 1.5: Darstellung von Tetraphenoxyperylendiimiden.

Eine weitere Möglichkeit, die Löslichkeit zu erhöhen und einen

Weg hin zu neuen Perylenderivaten zu öffnen, ist die Chlorierung von Perylendianhydrid **13** (PDA) mit Chlorgas in konzentrierter Schwefelsäure (siehe Abbildung 1.5).<sup>[22,23]</sup> Dabei wird das PDA in den Positionen 1, 6, 7 und 12 chloriert. Das vierfach chlorierte PDA **15** ist nicht mehr planar, da die sterisch anspruchsvollen Chlorsubstituenten eine Verdrillung des Perylengrundkörpers bewirken. Diese Verzerrung des Perylengerüsts verhindert eine ausgeprägte  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Perylengrundkörpern und macht eine effektive Stapelung unmöglich. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln steigt deutlich. 1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**15**) lässt sich durch Imidisierung mit aliphatischen oder aromatischen Aminen in die entsprechenden 1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide (**16**) überführen. Die Chlorsubstituenten in **16** sind sehr reaktiv und lassen sich insbesondere in  $S_N$ -Reaktionen leicht umsetzen. Von besonderer Bedeutung sind Reaktionen mit Phenol und seinen Derivaten zu 1,6,7,12-Tetraphenoxy-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden (**17**).<sup>[21,24]</sup> Man spricht in diesem Zusammenhang von Phenoxylierung. Neben der Steigerung der Löslichkeit, führt das Einführen der Phenoxygruppen zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima um ca. 60 nm.<sup>[21]</sup> Es ist ebenfalls der Verlust der Feinstruktur im Absorptions- und Emissionsspektrum zu beobachten (siehe Abbildung 1.6). Im Bereich von 450 nm ist eine für das phenoxylierte PDI charakteristische Bande erkennbar, die dem  $S_0$ - $S_2$ -Übergang zu zuordnen ist.

Perylendianhydrid **13** lässt sich in Schwefelsäure zum Dibromperylene-dianhydrid bromieren (siehe Abbildung 1.7, Seite 10).<sup>[23,26]</sup> Es hängt hierbei stark von den Reaktionsbedingungen ab, ob und in welchem Ausmaß das meist unerwünschte 1,6 Isomer **19** entsteht.<sup>[27]</sup> Durch Imidisierung und anschließende Phenoxylierung des 1,7-Isomers (**18**) sind zum Beispiel 1,7-Diphenoxyperylendiimide **21** zugänglich. Setzt man der Schwefelsäure Oleum zu, ist auch das Tetrabromperylene-dianhydrid **20** erhältlich.<sup>[28]</sup>

Perylencarbonsäuremonoimide (PMI) **22** (siehe Abbildung 1.8, Seite 11) sind durch selektive Monodecarboxylierung von **13** zugänglich. Durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Amine,<sup>[29]</sup> bildet sich intermediär ein Monoimidmonoanhydrid, das wesentlich schneller decarboxyliert als das Dianhydrid.<sup>[26]</sup>

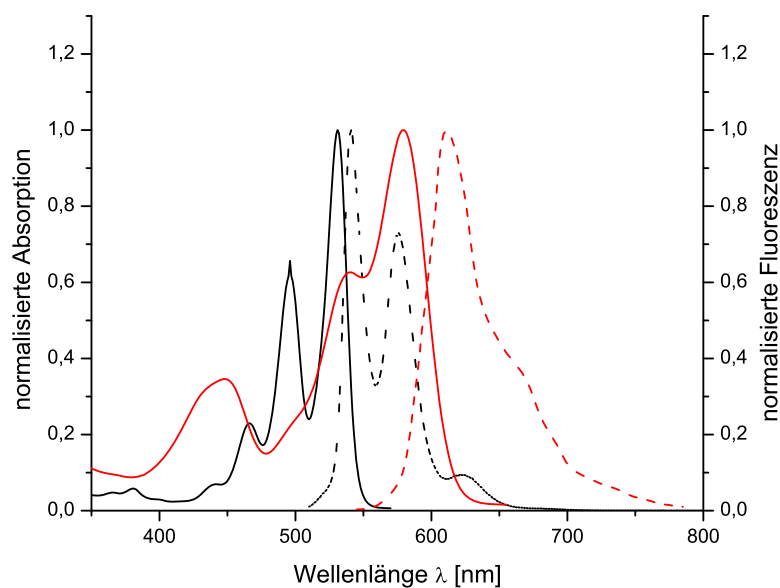


Abbildung 1.6: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektren (gestrichelt) des unsubstituierten Perylendiimids (schwarz) sowie des vierfach phenoxylierten Perylendiimids (rot).<sup>[25]</sup>

Auf diese Weise ist das Monoimid in hohen Ausbeuten erhältlich. Die Monoimide können, abhängig von den Reaktionsbedingungen, entweder selektiv in der 9-Position (**24**)<sup>[30]</sup> oder in den 1, 6 und 9-Positionen (**23**) bromiert werden (siehe Abbildung 1.8).<sup>[31,32]</sup> Sie spielen eine Schlüsselrolle in der Synthese der höheren Rylene (siehe Abbildung 1.10, Seite 12).

### 1.2.2 Höhere Rylenfarbmittel

Dem Perylen folgen in der homologen Reihe der Rylene das Terrylen (**25**,  $n=1$ ) und das Quatterrylen (**25**,  $n=2$ ) (siehe Abbildung 1.9). Sie wurden bereits im Jahr 1956 von *Clar* beschrieben.<sup>[33]</sup> Durch die Einführung von *tert.*-Butylgruppen konnte die Löslichkeit gesteigert werden und die Rylene bis hin zum Pentarylen (**26**,  $n = 3$ ) synthetisiert werden.<sup>[34]</sup>

Wie beim Perylen sind auch bei den höheren Rylenen die Carbonsäurediimide von besonderer Bedeutung. Durch geeignete Substituenten lässt sich die Lös-

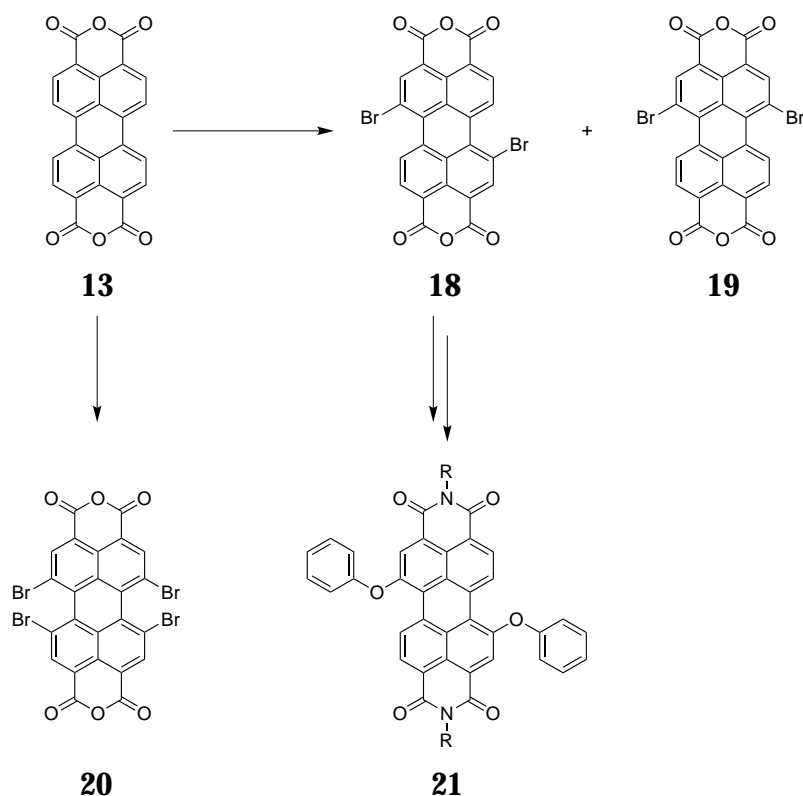


Abbildung 1.7: Bromierung von Perylendianhydrid (13).

lichkeit massiv steigern. Des Weiteren nimmt die Photostabilität deutlich zu. Der Arbeitsgruppe Müllen gelang in den 90er Jahren die Synthese von Terrylentetracarbonsäurediimid (TDI)<sup>[35]</sup> und Quaterrylentetracarbonsäurediimid (QDI)<sup>[36]</sup> durch die Kupplung eines PMI mit einem Naphtalinmonoimid **28** bzw. der Homokupplung zweier PMIs. Wie das Perylen, weisen die höheren Rylene eine hohe chemische, thermische und photochemische Stabilität auf. Ein großer Schritt nach vorne war die Darstellung der Boronsäurederivate der Rylenefarbstoffe (zum Beispiel von **27**). So konnten die bisher über die Stille-Kupplung dargestellten höheren Rylene, unter wesentlich günstigeren Suzuki-Bedingungen (höhere Ausbeuten, geringere Toxizität der Reagenzien) synthetisiert werden.<sup>[37]</sup>

Auf diese Weise waren nun auch Pentarylentetracarbonsäurediimid (5DI) und Hexarylentetracarbonsäurediimid (HDI) zugänglich.<sup>[38,39]</sup> Die Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystems um je eine Naphtalineinheit, führt zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption und zu einem nahezu linearen Anstieg des Extink-



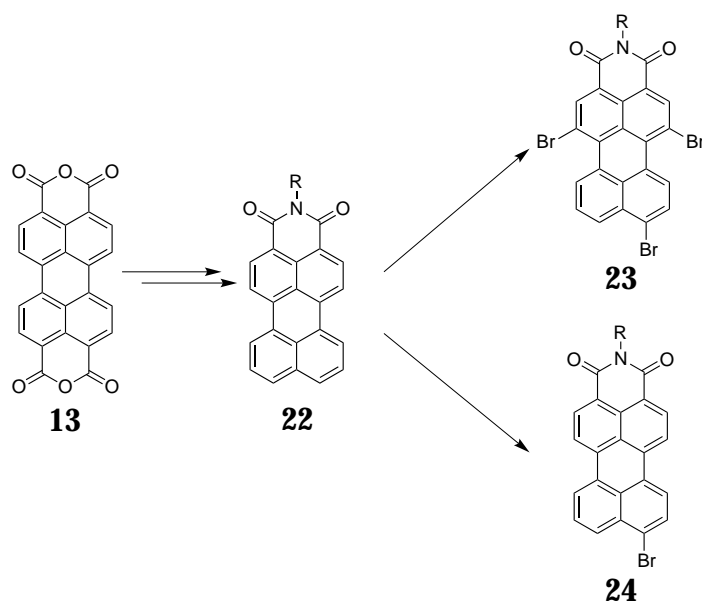


Abbildung 1.8: Darstellung der Brom-substituierten Perylenmonoimide **23** und **24**.

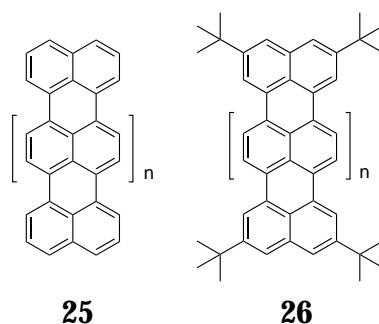


Abbildung 1.9: Allgemeine Struktur der höheren Rylene.

tionskoeffizienten innerhalb der Reihe (siehe Abbildung 1.11).<sup>[10]</sup>

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Photostabilität eignen sich TDIs exzellent als Fluoreszenzfarbstoffe für das Biolabeling in Zellen.<sup>[40]</sup> Neben dem PDI ist das TDI inzwischen zu einem wichtigen Farbstoff für einzelmolekülspektroskopische Studien geworden.<sup>[41,42]</sup> *Fabian Nolde* gelang die Synthese von Multichromophoren, in denen verschiedene Rylenfarbstoffe mit definierten Abständen zu einander angeordnet sind. Mit diesen Modellsystemen gelang beispielsweise die Visualisierung des Förster-Energietransfer.<sup>[43,44]</sup>

Die stark bathochrome Verschiebung der Absorption, macht die höheren Ry-

## 1 Einleitung

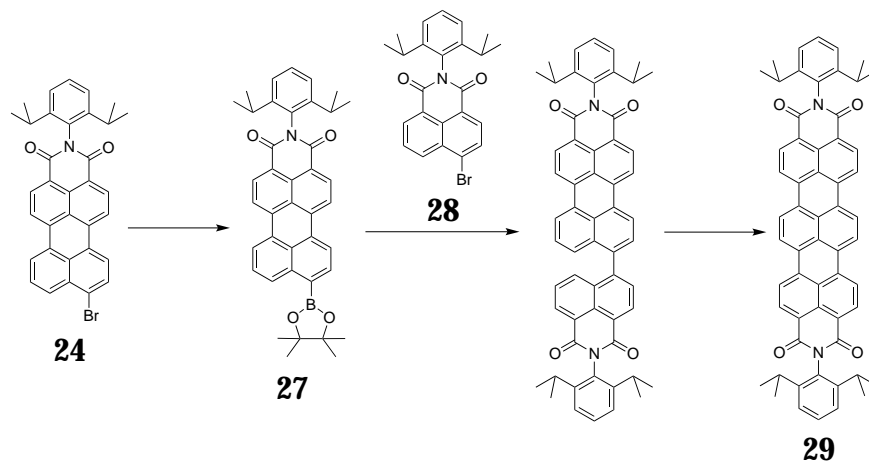


Abbildung 1.10: Darstellung von TDI (29).

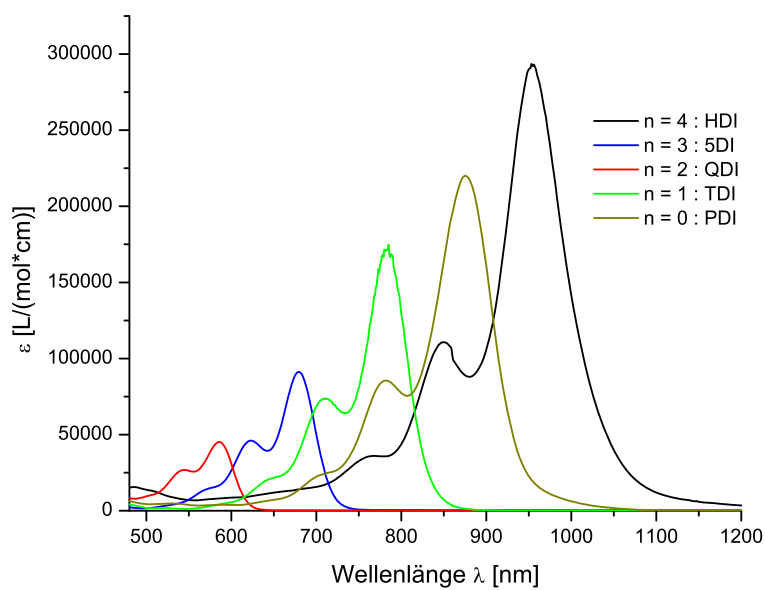


Abbildung 1.11: Absorptionsspektren der homologen Reihe der Rylene.<sup>[25]</sup>

lene zu interessanten Kandidaten im wachsenden Feld der NIR-Absorber. Sie können zum Beispiel in Prozessen wie Laserschweißen<sup>[45]</sup> und der optischen Datenspeicherung<sup>[46]</sup> Anwendung finden.

## 1.3 Literaturverzeichnis

- [1] Berke, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2483–2487.
- [2] Zollinger, H. *Color Chemistry*; Wiley VCH, Weinheim, 2003.
- [3] Griffiths, J. *Chimia* **1991**, *45*, 304–307.
- [4] Griffiths, J. *Chem Unserer Zeit* **1993**, *27*, 21–31.
- [5] Feringa, B. L.; Jager, W. F.; Delange, B. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267–8310.
- [6] Peneva, K.; Mihov, G.; Nolde, F.; Rocha, S.; Hotta, J.; Braeckmans, K.; Hofkens, J.; Uji-I, H.; Herrmann, A.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3372–3375.
- [7] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 145–153.
- [8] Witte, G.; Woll, C. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1889–1916.
- [9] Zander, M. *Polycyclische Aromaten - Kohlenwasserstoffe und Fullerene*; Teubner Verlag, Stuttgart, 1995.
- [10] Herrmann, A.; Müllen, K. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1–12.
- [11] Kardos, M. Patent DE 276357, 1913.
- [12] Graser, F. Patent DE 2139688, 1973.
- [13] Nagao, Y.; Misono, T. *Dyes Pigm.* **1984**, *5*, 171–188.
- [14] Rademacher, A.; Märkle, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927–2934.
- [15] Hadicke, E.; Graser, F. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 189–195.
- [16] Klebe, G.; Graser, F.; Hadicke, E.; Berndt, J. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1989**, *45*, 69–77.
- [17] Graser, F.; Hadicke, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1994–2011.
- [18] Graser, F.; Hadicke, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 483–494.
- [19] Demmig, S.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225–230.

## 1 Literaturverzeichnis

---

- [20] Langhals, H. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641–4645.
- [21] Seybold, G.; Wagenblast, G. *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303–317.
- [22] Henning, G.; Hahn, E.; Hauser, P.; Patsch, M. Patent DE 3631678 C2, 1986.
- [23] Rogovik, V. I.; Gutnik, L. F. *Zh. Org. Khim.* **1988**, *24*, 635–639.
- [24] Seybold, G.; Iden, R. Patent DE 3434059, 1985.
- [25] Oesterling, I. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- [26] Böhm, A.; Arms, H.; Henning, G.; Blaschka, P. Patent DE 19547209, 1997.
- [27] Würthner, F.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Saha-Moller, C. R.; Kocher, N.; Stalke, D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 79–33–7939.
- [28] Qiu, W.; Chen, S.; Sun, X.; Liu, Y.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 867–870.
- [29] Feiler, L.; Langhals, H.; Polborn, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1229–1244.
- [30] Nagao, Y.; Abe, Y.; Misono, T. *Dyes Pigm.* **1991**, *16*, 19–25.
- [31] Schlichting, P.; Duchscherer, B.; Seisenberger, G.; Basché, T.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388–2395.
- [32] Quante, H. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1994.
- [33] Clar, E.; Kelly, W.; Laird, R. M. *Monatsh. Chem.* **1956**, *87*, 391–8.
- [34] Koch, K. H.; Müllen, K. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2091–2100.
- [35] Holtrup, F. O.; Müller, G. R.; Quante, H.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219–225.
- [36] Quante, H.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1323–1325.
- [37] Nolde, F.; Qu, J.; Kohl, C.; Pschirer, N. G.; Reuther, E.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959–3967.
- [38] Pschirer, N. G.; Kohl, C.; Nolde, F.; Qu, J.; Müllen, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1429–1432.

- [39] Pschirer, N. G.; Kohl, C.; Nolde, F.; Qu, J.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1401–1404.
- [40] Jung, C.; Müller, B.; Lamb, D.; Nolde, F.; Müllen, K.; Bräuchle, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5283–5291.
- [41] Kummer, S.; Basché, T.; Bräuchle, C. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 309–316.
- [42] Kulzer, F.; Koberling, F.; Christ, T.; Mews, A.; Basché, T. *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 23–34.
- [43] Weil, T.; Reuther, E.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1900–1904.
- [44] Hübner, C. G.; Ksenofontov, V.; Nolde, F.; Müllen, K.; Basché, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10867–10870.
- [45] Ebert, T. *Kunststoffe* **1999**, *89*, 58–60.
- [46] Hunger, K. *Industrial dyes*; Wiley VCH, Weinheim, 2003.



## 2 Motivation und Zielsetzung

*Der, die, das,  
wer, wie, was,  
wieso, weshalb, warum,  
wer nicht fragt bleibt dumm.*

Neben dem Ziel der klassischen Farbstoffforschung, der Synthese von Chromophoren hoher Brillanz und Stabilität, steht im zunehmenden Maße die Funktion neuer Farbstoffe im Fokus des Interesses von Industrie- und Hochschulforschung. In diesem Zusammenhang geht die Funktion der Chromophore weit über die Farbgebung hinaus, vielmehr steht die Anwendung in neuen Hightech-Materialien und biologischen Systemen im Mittelpunkt der Anstrengungen.

Rylendiimide verfügen, wie bereits in der Einleitung dargelegt, über außergewöhnliche Eigenschaften, die sie zu den Materialien der Wahl für eine große Zahl von Anwendungen machen. Die chemische und thermische Stabilität der Rylencarbonsäurediimide, macht diese Farbstoffklasse nicht nur zu ausgezeichneten Farbmitteln, die sich durch ihre hohe Brillanz auszeichnen, sondern auch zu vielversprechenden Materialien im Bereich neuer funktioneller Materialien. Des Weiteren machen die hohe Photostabilität, sowie die exzellenten Fluoreszenzquantenausbeuten, die Rylendiimide als funktionelle Farbstoffe für die photophysikalische Grundlagenforschung und die Anwendung in funktionellen Lichtsammelsystemen (zum Beispiel Einzelphotonenquellen) attraktiv. Ein weiterer Vorteil dieser Farbstoffklasse liegt in ihrer einfachen und breit gefächerten Funktionalisierbarkeit in der Bay- und Imidstruktur. Auf diese Weise sind eine Vielzahl maßgeschneiderter Rylenderivate mit unterschiedlichen Substituenten und Eigenschaften

zugänglich.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der supramolekularen Organisation von Perylendiimiden. Es ist bereits bekannt, dass Perylendiimide mit verzweigten Alkylketten in der Imidstruktur sowohl in Reinsubstanz als auch in der Mischung mit HBC kolumnare Anordnungen bilden. Diese Kolumnen sind als Leiter für Ladungsträger, zum Beispiel in organischen Solarzellen, von großer Bedeutung. Wenn es gelingt, nanophasenseparierte Bereiche von kolumnaren PDI und HBC zu erzeugen, kann die Effizienz von organischen bulk-heterojunction-Solarzellen erheblich gesteigert werden. Durch das Einführen fluorierter und hydrophiler verzweigter Seitenketten in die Imidstruktur von Perylendiimid, sollen deren Einfluss auf die supramolekulare Ordnung untersucht und die resultierenden Erkenntnisse im Hinblick auf die Anwendung in der organischen Elektronik diskutiert und bewertet werden.

Der erste Teil von Kapitel 4 dreht sich um die Darstellung multichromophorer Systeme auf der Basis dendritischer Strukturen. Multichromophore sind wichtige Systeme zur einzelmolekülspektroskopischen Untersuchung photophysikalischer Fragestellungen. Wie in natürlichen Lichtsammelsystemen hängen die optischen und elektronischen Eigenschaften stark von der räumlichen Orientierung der Farbstoffe zueinander ab. Durch die Verwendung formpersistenter ethinylverbrückter Dendrimere sind Nanoteilchen mit einer definierten Anzahl von Farbstoffen in einer festgelegten räumlichen Anordnung zugänglich. Da die Farbstoffe selbst als Verzweigungsbausteine dienen, verfügen ethinylverbrückte Dendrimere über einen hohen Photonenabsorptionsquerschnitt, was ihnen im Hinblick auf eine Anwendung als Einzelphotonenquellen Bedeutung verleiht.

Der zweite Abschnitt des Kapitels soll sich mit der Darstellung von hochverzweigten Perylendiimidpolymeren beschäftigen. Da die Synthese von dendritischen Multichromophoren mit einem hohen Aufwand verbunden ist, soll nach neuen einfachen Wegen gesucht werden, multichromophore Systeme darzustellen. Diese Polymere sind zwar nicht monodispers aber dafür einfach und schnell darzustellen. Sie können beispielsweise als Lichtsammelsysteme in photoelektrochemischen Farbstoff-Solarzellen oder als einfach zugängliche



---

Einzelphotonenquellen Anwendung finden.

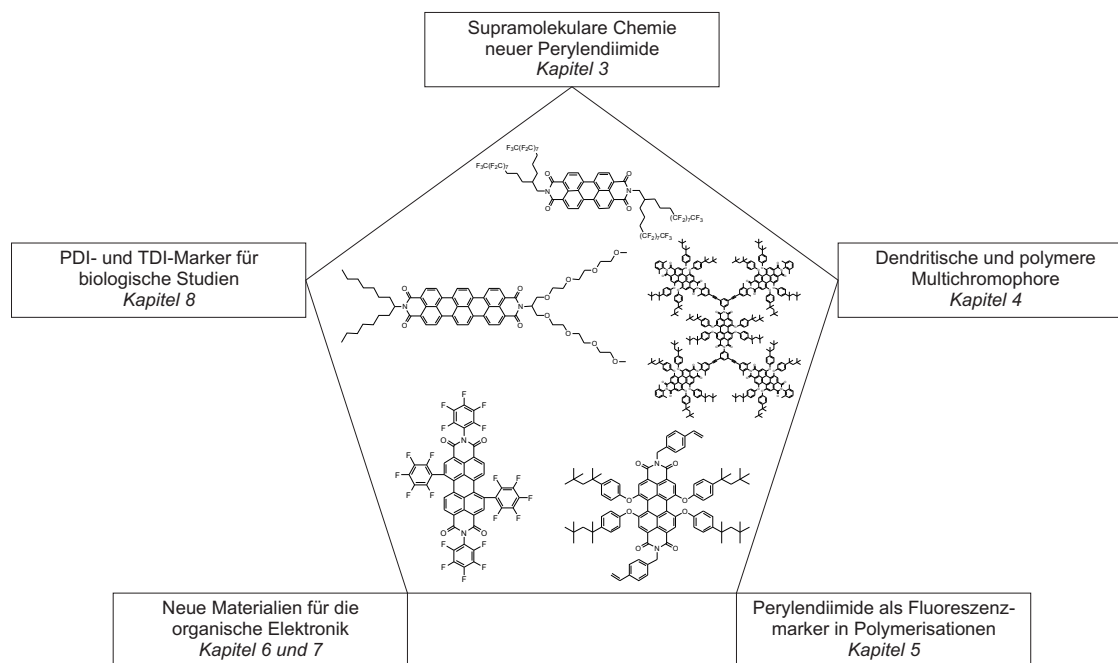


Abbildung 2.1: Die Themengebiete der Arbeit und ausgewählte Zielverbindungen.

Detaillierte Kenntnisse, von den bei Polymerisationen ablaufenden Vorgängen, sind von immenser Bedeutung, um Produkteigenschaften und Produktionsprozesse von Polymeren zu optimieren. Darum beschäftigt sich Kapitel 5 mit der Darstellung neuer styrolfunktionalisierter Perylendiimide, die als Fluoreszenzmarker in einer radikalischen Polymerisation dienen. Mit diesen funktionellen Farbstoffen ist es möglich, radikalische Polymerisationen mittels Einzelmolekülspektroskopie *in situ* zu verfolgen, lokale Heterogenitäten während des Polymerisationsprozesses zu visualisieren und so zu einem tieferen Verständnis der radikalischen Polymerisation beizutragen.

Die organische Elektronik: Schaltungen und Solarzellen auf Basis organischer Moleküle, erhält von industrieller Seite mehr und mehr Beachtung, da sie gegenüber konventionellen, auf metallischen Halbleitern basierenden Bauteilen, zahlreiche Vorteile aufweist. Kapitel 6 und 7

beschäftigen sich daher mit der Darstellung und Charakterisierung von neuen, auf Perylendiimiden basierenden, Farbstoffen zur Verwendung in organischen Feldeffekttransistoren und Solarzellen. Während der Fokus von Kapitel 6 auf der Einführung perfluorierter Phenylsubstituenten in der Bay-Position liegt, beschäftigt sich Kapitel 7 mit der Variation aliphatischer Imidsubstituenten. Der Einfluss der Imid- und Baysubstitution auf die Leistungsfähigkeit in elektronischen Bauteilen soll untersucht und bewertet werden.

Die Fluoreszenzmikroskopie hat sich als mächtiges Werkzeug bei der Aufklärung biologischer Prozesse auf zellulärer Ebene etabliert. Kapitel 8 beschäftigt sich daher mit der Darstellung und Untersuchung von Perylen- und Terrylendiimiden mit verzweigten Tetraethylenglycolketten in der Imidstruktur. Aufgrund ihrer stark hydrophilen Substituenten haben diese Verbindungen großes Potential als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen und sind daher von großer Bedeutung für Wissenschaft und Industrie.

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

„We are used to the great impact scientific discoveries have on our ways of thinking. This year's Nobel Prize in Chemistry is no exception. What we have been taught about plastic is that it is a good insulator - otherwise we should not use it as insulation in electric wires. But now the time has come when we have to change our views. Plastic can indeed, under certain circumstances, be made to behave very like a metal - a discovery for which Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa are to receive the Nobel Prize in Chemistry 2000.“

Presseerklärung des Nobelkomitees vom 10.10.2000

Die Entdeckung, dass auch organische Polymere und Moleküle in der Lage sind, Strom zu leiten, war nicht weniger als ein Paradigmenwechsel und wurde zu Recht mit dem Nobelpreis bedacht. Ein neues Feld in den Materialwissenschaften war eröffnet. Eine Flut neuer Materialien, Verarbeitungsprozesse und Produkte wurde in Folge der bahnbrechenden Forschungen von *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* etabliert. Neben konjugierten Polymeren zeigen auch niedermolekulare Verbindungen wie Perylene Eigenschaften, die sie zu vielversprechenden Materialien für organische Halbleiter machen.

## 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

Der zunehmende Verbrauch fossiler Energieträger und eine sich abzeichnende Energielücke machen die Erschließung neuer regenerativer Energiequellen unumgänglich. Neben Wind- und Wasserkraft steht besonders die Stromerzeugung durch Photovoltaik im Fokus der Öffentlichkeit.

Während bis dato Solarzellen auf Siliciumbasis die Entwicklung dominierten, gewinnen Konzepte auf Basis organischer Halbleiter mehr und mehr an Bedeutung. Die Effizienz der organischen Solarzellen liegt noch weit unter der konventioneller, auf anorganischen Halbleitermaterialien basierenden Zellen. Nichtsdestotrotz bieten organische Solarzellen eine ganze Reihe an Vorteilen, wie geringe Produktionskosten und der Zugang zu flexiblen, großflächigen Einheiten.

Die Funktion einer organischen Solarzelle basiert auf einem Heteroübergang (auch Heterostruktur, engl. *heterojunction*), der sich aus dem Kontakt eines Donors (D) und eines Akzeptors (A) ergibt. Die Absorption eines Photons führt zur Bildung eines sogenannten Exziton (engl. *exciton*). Hierbei handelt es sich um ein durch Coulombkräfte gebundenes Paar aus einem Elektron und einem Loch. Diese Exzitone diffundieren zur Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor, wo sie durch ein elektrisches Feld in freie Ladungsträger (Elektronen und Löcher) getrennt werden. Von dort können die separierten Ladungsträger zu den Elektroden wandern.

Ein Donor/Akzeptor-Heteroübergang kann in zwei verschiedenen Architekturen realisiert werden. Zum einen in einer sogenannten *bilayer heterojunction*- und zum anderen in einer *bulk heterojunction solar cell* (siehe Abbildung 3.1).

Die Herstellung einer bilayer-heterojunction-Solarzelle durch Tang im Jahr 1986 war ein Meilenstein in der Entwicklung organischer Solarzellen.<sup>[1]</sup> Bilayer-heterojunction-Solarzellen sind noch immer wichtige Forschungsobjekte im Hinblick auf die Entwicklung neuer Materialien.<sup>[2,3]</sup> Ihre Leistungsfähigkeit ist allerdings durch die kurze mittlere Diffusionslänge der Exzitone in

### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

---

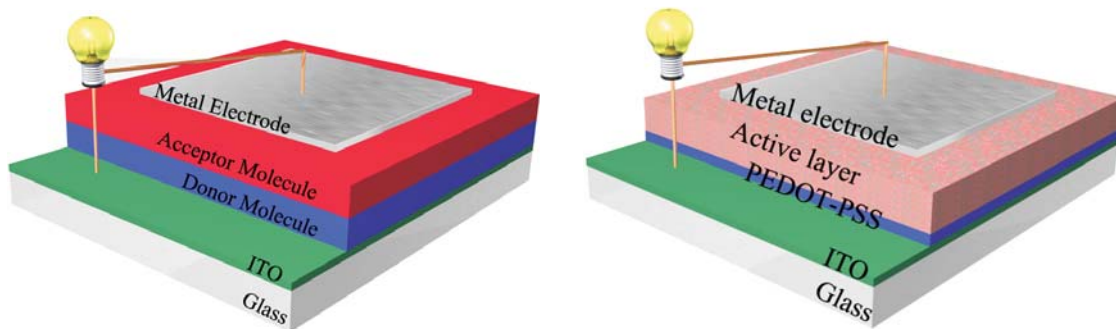


Abbildung 3.1: bilayer-heterojunction-Solarzelle (links), bulk-heterojunction-Solarzelle (rechts).

organischen Materialien beschränkt (10-20 nm). Da die Dissoziation von Exzitonen in freie Ladungsträger an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche stattfindet, haben nur Exzitonen, deren Abstand von der Grenzfläche dem Maximum ihrer Diffusionslänge entspricht, auch eine Chance diese zu erreichen. Somit stellt die maximale Diffusionslänge der Exzitonen ein limitierenden Faktor für die Dicke der aktiven Schicht dar.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, sind interpenetrierende Netzwerke von Donor- und Akzeptormaterialien. Da in solchen *bulk-heterojunctions* die Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptorbereichen stark erhöht ist, haben mehr Exzitonen die Möglichkeit, diese zu erreichen und in freie Ladungsträger gespalten zu werden.<sup>[4]</sup> Dies führt zu einer erhöhten Effizienz von bulk-heterojunction-Solarzellen.

Ein großer Vorteil dieser Anordnungen ist, dass sie vergleichsweise einfach aus Lösung verarbeitet werden können. Dies ermöglicht die Darstellung flexibler, günstiger und großflächiger Einheiten.

Der Kontrolle über die Phasenseparation in Zweikomponenten-Filmen kommt deshalb eine besondere Bedeutung, im Hinblick auf die Herstellung organischer Solarzellen, zu.<sup>[5-7]</sup> Ziel ist die Bildung von Donor- und Akzeptordomänen von geeigneten Dimensionen im Hinblick auf die Diffusionslänge der Exzitonen. Gleichzeitig muss aber ein weitgehend ungehinderter Transport von Elektronen und Löchern in der jeweiligen Phase möglich sein.

Es gibt bisher mehrere Ansätze, um eine Phasenseparation zwischen Donor und Akzeptor zu erreichen. Es wurden bereits Bi- und Multikomponentenarchitekturen mit einer Phasenseparation bis die auf Nanometerebene dargestellt und untersucht. Beispiele für solche Systeme sind Blockcopolymer, <sup>[8,9]</sup> monomolekulare Diaden <sup>[10–15]</sup> sowie Mischungen aus zwei unterschiedlichen Materialien. Der Nachteil der bisher hergestellten und untersuchten Systeme liegt in einem oft hohen synthetischen Aufwand oder Phasenseparation auf einer nicht favorisierten Größenordnung.

Nanographene <sup>[16,17]</sup> (und hier besonders die Hexa-*peri*-hexabenzocoronene) haben sich wegen ihrer hohen Ladungsträgermobilitäten und supramolekularen Eigenschaften, als molekulare Bausteine (p-Leiter) in organischen Solarzellen etabliert. <sup>[18–23]</sup> Perylendiimide <sup>[24–28]</sup> finden ihrerseits als n-Leiter in organischen Feldeffekttransistoren. <sup>[29–31]</sup> und Solarzellen Verwendung <sup>[32–34]</sup>

Bei bisherigen Untersuchungen an Donor/Akzeptor-Mischungen aus Hexakis-dodecyl-hexabenzocoronene **58** (HBC-C<sub>12</sub>) <sup>[12,35]</sup> und Perylendiimiden mit verzweigten Alkylketten <sup>[36,37]</sup> konnte durch Weitwinkelröntgendiffraktometrie die Bildung kolumnarer Strukturen mit einer periodischen Abfolge von Donor- und Akzeptormolekülen ADADAD beobachtet werden (siehe Abbildung 3.2). <sup>[38,39]</sup> *Schmidt-Mende et al.* konnten für ein weiteres System aus PDI und HBC eine Makrophasenseparation auf der Mikrometerskala zeigen. <sup>[23]</sup>

#### 3.1.1 Motivation und Zielsetzung

Wie oben beschrieben, ist die Kontrolle über die Phasenseparation von Zweikomponentenfilmen auf nanoskopischer Ebene von enormer Bedeutung bei der Herstellung von bulk-heterojunction-Solarzellen. Perylendiimide (Akzeptoren) und Hexa-*peri*-benzocoronene (Donoren) sind etablierte diskotische Bausteine für die organische Elektronik. Es ist bekannt, dass Diskoten zur Bildung 1-dimensionaler kolumnarer Strukturen fähig sind, welche als Leitungen für Ladungsträger dienen können. <sup>[40–42]</sup>

Für die Anwendung in bulk-heterojunction-Solarzellen sind

### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

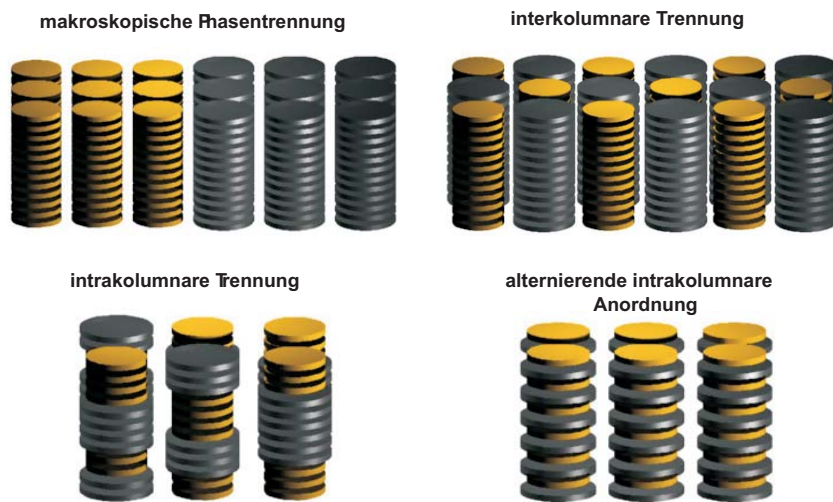


Abbildung 3.2: Mögliche supramolekulare Organisationen in einem Gemisch aus zwei diskotischen Verbindungen.<sup>[38]</sup>

nanophasenseparierte kolumnare Strukturen wünschenswert, deren Kolumnen entweder aus PDI *oder* HBC bestehen. Mit einer solchen Anordnung wären zwei Voraussetzungen für eine hohe Effizienz der Solarzelle erfüllt: zum einen eine große Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptordomänen, und zum anderen ein effizienter Ladungstransport über kolumnare Leiter.

Es wurde bereits dargelegt, dass bisherige Experimente an PDI/HBC-Mischungen entweder zu einer alternierenden intrakolumnaren Anordnung oder einer Mikrophasenseparation zwischen PDI und HBC geführt haben. Wie aber lässt sich ein System aus zwei so vielversprechenden Einzelkomponenten in eine nanophasenseparierte supramolekulare Anordnung bringen?

Fluorierte Alkylketten können das Phasenverhalten von entsprechend substituierten Verbindungen maßgeblich beeinflussen und sogar Flüssigkristallinität induzieren.<sup>[43]</sup> Als Hauptgrund gilt besonders der sogenannte *fluorophobe Effekt*, der die abstoßende Wechselwirkung zwischen fluorierten und nichtfluorierten Kohlenwasserstoffen bezeichnet. Fluorierte Kohlenwasserstoffketten haben einige besondere Eigenschaften, die ihr Aggregationsverhalten grundlegend beeinflussen. So hat eine perfluorierte

Alkylkette eine Querschnittsfläche von 27-35 Å<sup>2</sup>, während eine nichtfluorierte Alkylkette lediglich eine Querschnittsfläche von ca. 20 Å<sup>2</sup> aufweist. Des Weiteren sind Perfluoralkylketten wesentlich starrer als nichtfluorierte Alkylketten.<sup>[43-45]</sup>

Ein Perylendiimid mit Perfluoralkylketten in der Imidstruktur hätte einen stark amphiphilen Charakter, auf der einen Seite den aromatischen Perylenkern und auf der anderen die fluorophile Peripherie.

Es stellt sich die Frage was passiert, wenn ein solches fluoriertes PDI mit einem HBC mit Alkylketten in der Peripherie gemischt wird. Sind die abstoßenden Kräfte zwischen fluorierten und nichtfluorierten Alkylketten so groß, dass sich getrennte Kolumnen aus PDI (AAAAA) und HBC (DDDDD) bilden? Oder dominiert die anziehende Wechselwirkung zwischen den aromatischen Kernen von Donor- und Akzeptormolekülen, was zu der bereits beobachteten<sup>[46]</sup> alternierenden intrakolumnaren Anordnung nach dem Muster ADADAD führen würde? Und wenn es zur Phasenseparation zwischen PDI und HBC kommt, auf welcher Größenordnung findet sie statt?

Um diese Fragen zu untersuchen, soll ein Perylenderivat mit verzweigten fluorierten Alkylketten in der Imidstruktur synthetisiert werden.

Perylenderivate mit unterschiedlich langen linearen Perfluoralkylketten sind zwar literaturbekannt aber in organischen Lösungsmitteln nicht löslich, was die Verarbeitung der Materialien in lösungsbasierten Prozessen ausschließt. Durch die Verwendung verzweigter fluorierter Alkylketten, soll die Löslichkeit erhöht und so eine Prozessierung aus Lösung ermöglicht werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verwendung verzweigter fluorierter Alkylketten ist, dass bei Bildung kolumnarer Strukturen die PDI-Kolumnen mit einem dichten Mantel relativ starrer fluorierter Alkylketten umgeben werden. Dieser soll in Mischungen mit alkylsubstituierten HBC die Neigung zur Bildung phasenseparierter Domänen erhöhen.

Durch eingehende Untersuchung der supramolekularen Eigenschaften, soll geklärt werden, ob das Konzept der verzweigten fluorierten Seitenketten in Perylendiimiden einen Beitrag bei der Herstellung von bulk-heterojunction-Solarzellen leisten kann.



#### 3.1.2 Synthesestrategie

Die geplante Syntheseroute für ein Perylendiimid mit verzweigten Perfluoral-  
kylketten BPF-PDI **37** (*branchedperfluoroalkyl*-PDI) ist in Abbildung 3.3 darge-  
stellt.

Die Synthese der Monosäure **33** wurde von *Verlhac et al.* beschrieben. Zu-  
nächst wird in einer nucleophilen Substitution, Malonsäurediethylester (**30**) mit  
Perfluor-1-iodooctan zum Diester **31** umgesetzt. Durch Verseifung des Diesters er-  
hält man die Disäure **32**, welche durch thermische Decarboxylierung in die Mo-  
nosäure **33** überführt wird.<sup>[47,48]</sup> Die Monosäure wird mit  $\text{BH}_3$ -THF-Komplex  
zum Alkohol reduziert und im Anschluss unter *Mitsunobu*-Bedingungen zum  
Phthalimid **35** umgesetzt.<sup>[49]</sup> Durch anschließende Hydrazinolyse erhält man  
das Amin **36**. Es folgt die Imidisierung von Perylentetracarbonsäuredianhydrid  
(**13**) mit **36** zum BPF-PDI **37**.

#### 3.1.3 Synthese und Charakterisierung

##### Synthese

Zunächst wird Natriumhydrid in wasserfreiem Dimethylformamid (*DMF*)  
suspendiert. Nach Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  im Eisbad wird unter Rühren das in  
*DMF* gelöste Diethylmalonat (**30**) zugetropft. Nach dem Abklingen der  
Wasserstoffentwicklung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur  
gerührt und anschließend Perfluor-1-iodooctan, gelöst in *DMF*, langsam  
zugetropft. Es hat sich in mehreren Versuchen gezeigt, dass eine zu  
schnelle Zugabe des Iodids verstärkt zu Nebenreaktionen und einer starken  
Braunfärbung der Reaktionsmischung führt. Die bei zu schneller Zugabe  
entstehenden Nebenprodukte lassen sich nur schwer abtrennen und stören  
besonders bei der Reinigung der Disäure **32** und der Monosäure **33**. Man  
erwärmt über Nacht auf  $80^\circ\text{C}$ . Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird  
der Diester **31** in Perfluorhexan aufgenommen und ohne weitere Reinigung  
umgesetzt (95% Ausbeute).

Die Verseifung zur Disäure **32** erfolgt unter stark basischen Bedingungen  
mit Kaliumhydroxid in einer Mischung aus Ethanol/Wasser (1:1) bei  $80^\circ\text{C}$

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

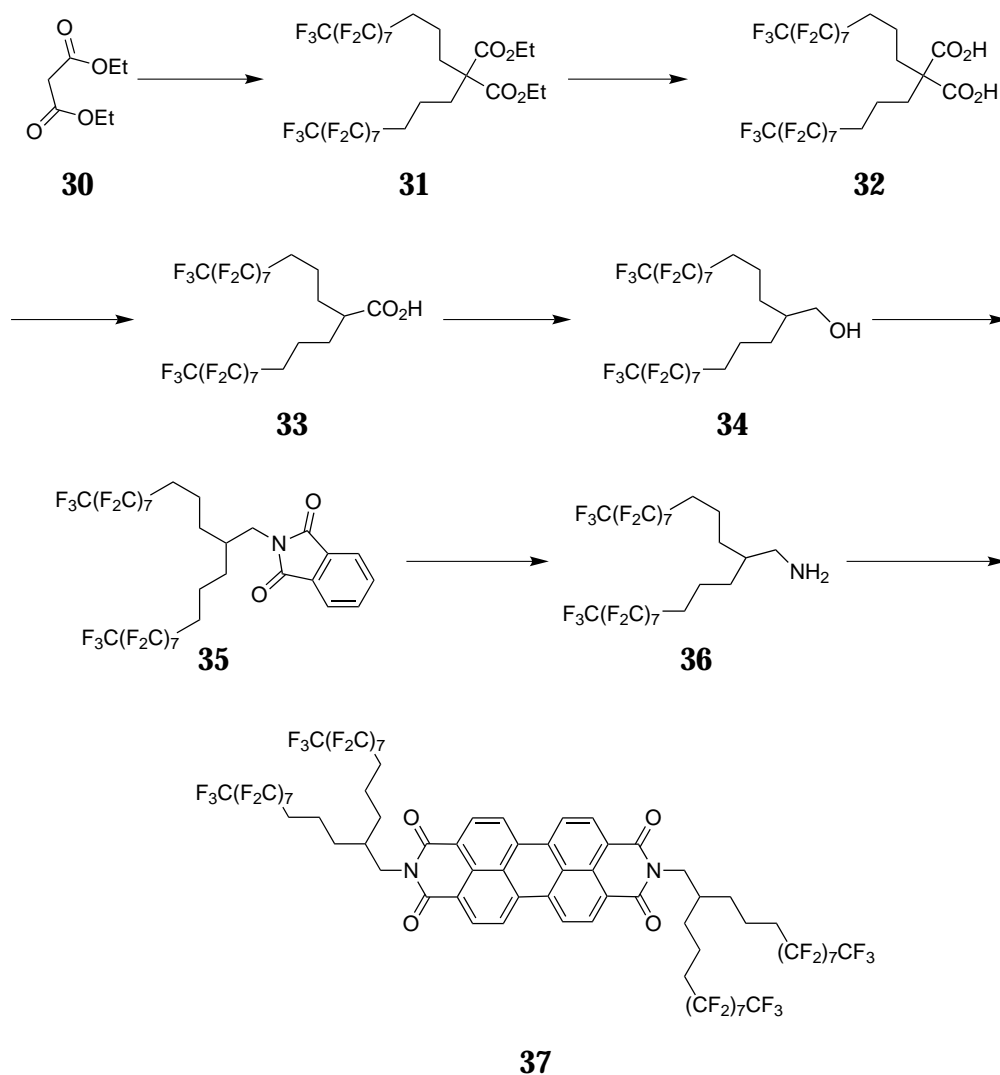


Abbildung 3.3: Syntheseroute von BPF-PDI 37.

über Nacht. Durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure wird das Produkt aus der Reaktionslösung ausgefällt. Umkristallisieren aus Toluol führt zu einem braun-beigen Feststoff in guter Ausbeute (70% der Theorie).

Die sich anschließende Decarboxylierung zur Monosäure **33** erfolgt durch Erwärmen auf 180°C. Die Reaktion wird nach Ende der CO<sub>2</sub>-Entwicklung abgebrochen (ca. 30 Minuten). Das wachsartige Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt, man erhält die Monosäure als gelblichen

Feststoff (85% der Theorie).

Die anschließende Reduktion zum Alkohol **34** hat sich als schwierig erwiesen. Erste Versuche mit Lithiumaluminiumhydrid und Natriumborhydrid in THF scheiterten. In der Reaktionsmischung bildeten sich bei der Aufarbeitung Emulsionen, aus denen kein Produkt isoliert werden konnte. Erst der  $\text{BH}_3$ -THF-Komplex in THF erwies sich als geeignetes Reduktionsmittel zur Darstellung von **34**.

Man refluxiert dazu die Monosäure mit einem Überschuss des Reduktionsmittels. Nach Abkühlen wird der Boranüberschuss durch vorsichtige Zugabe von Salzsäure vernichtet und das Produkt ausgefällt. Das Produkt wird in einer sehr guten Ausbeute von 95% erhalten. Der Alkohol ist so rein, dass er ohne weitere Reinigung weiter verwendet werden kann.

Man überführt im Anschluss den Alkohol **34** unter Mitsunobu-Bedingungen in das Phthalimid **35** (siehe Abbildung 3.4).

Dazu wird **34** zusammen mit Triphenylphosphin und Phthalimid in THF gelöst. Es wird Diethylazodicarboxylat *DEAD* (**39**) zugetropft und die Reaktionsmischung für 72 Stunden gerührt. Nach der Zugabe von Wasser wird mit Essigsäureethylester extrahiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent Toluol/Ethylacetat 1:1). Man erhält das Produkt in einer guten Ausbeute von 82% der Theorie.

**Mechanismus der Phthalimidsynthese** <sup>[50]</sup> Durch Angriff des freien Elektronenpaares des Triphenylphosphins (**38**) an einen Stickstoff des Diethylazodicarboxylat (**39**) entsteht das Ylid **40**. Das Imidproton des Phthalimid (**41**) wird durch das Ylid abstrahiert, und es entsteht das oxophile Teilchen **42**. Der Sauerstoff des Alkohols **34** greift am oxophilen Phosphor von **42** an und bildet das Intermediat **43**. Dieses zerfällt in **44**, welches mit einem Proton abreagiert und das alkylierte Phosphinoxid **45** bildet. Diese Zwischenstufe reagiert mit dem Phthalat **46**, unter Verlust der Abgangsgruppe Triphenylphosphinoxid, zum gewünschten Produkt **35**.

Das Phthalimid **35** wird einer Hydrazinolyse unterzogen. Die Reaktion

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

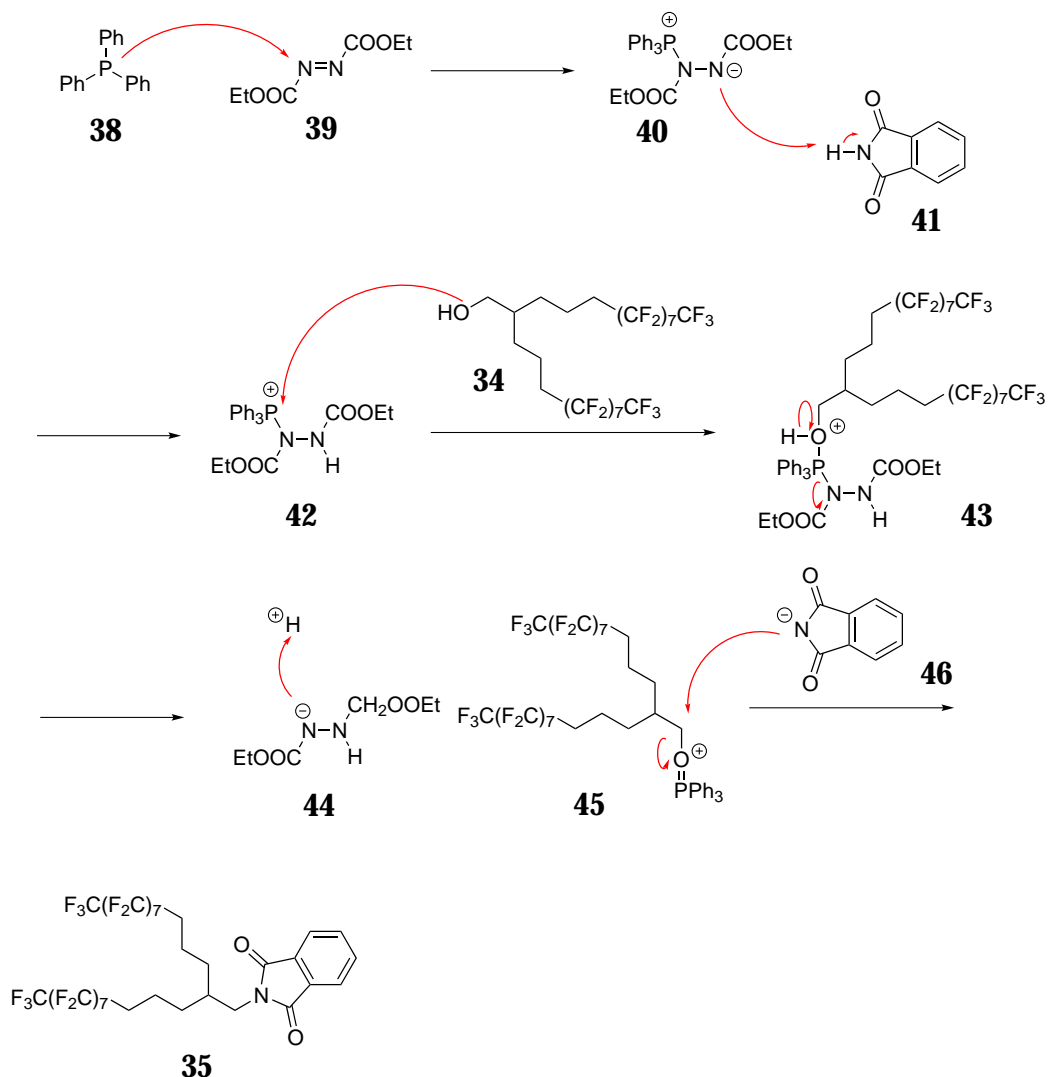


Abbildung 3.4: Reaktionsmechanismus zur Bildung des Phthalimids **35** unter Mitsunobu-Bedingungen.

wird klassisch mit Hydrazinhydrat in Ethanol durchgeführt, um für eine ausreichende Löslichkeit des Phthalimids zu sorgen wird der Reaktionsmischung 20% THF zugesetzt. Man refluxiert über Nacht, gibt Wasser zu und extrahiert mit Essigsäureethylester. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält das Amin als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 90% der Theorie.

### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

---

Die Imidisierung von PDA **13** und Amin **36** zum Perylendiimid **37** erfolgt unter „klassischen“ Bedingungen<sup>[51]</sup> in NMP, unter Zusatz von Essigsäure. Nach Rühren über Nacht bei 150°C erhält man das Rohprodukt als orangenen Feststoff. Aufgrund der ausgesprochen schlechten Löslichkeit von **37** können die meisten Verunreinigungen durch exzessives Waschen mit Ethylacetat und THF entfernt werden. Den finalen Reinigungsschritt stellt die Umkristallisation aus Chloroform dar. Das BPF-PDI **37** wird als orangener Feststoff in einer Ausbeute von 63% der Theorie erhalten.

Während der Synthese des Amins **36** hat besonders die schlechte Löslichkeit der fluorierten Verbindungen zu Problemen geführt. Da löslichkeitsbedingt keine Säulenchromatographie, mit Ausnahme des Phthalimids **35**, möglich war, konnten die Produkte nur durch Umkristallisation gereinigt werden. Dies war aufgrund großer Lösungsmittelmengen und der „Zähigkeit“ einiger Nebenprodukte mit großen Herausforderungen verbunden.

Wie bereits angemerkt, erschwerten besonders Nebenprodukte aus der ersten Stufe die Aufreinigung. Wenn diese, durch fehlerhafte Reaktionsführung (siehe oben), in großen Mengen anfallen, fällt die Disäure **32** in der nächsten Stufe beim Ansäuern nicht kristallin aus. Der entstehende braune schlammartige Niederschlag aus Disäure und Verunreinigungen lässt sich nicht mehr umkristallisieren, und der Ansatz ist verloren. Auch nach der Decarboxylierung zur Monoäure **33** stören diese Nebenprodukte bereits in niedrigen Konzentrationen und verhindern die Kristallisation.

**Weitere Ansätze zur Synthese verzweigter Perfluoralkylamine** Neben dem oben beschriebenen Weg wurden zwei weitere Routen zur Synthese eines verzweigten Perfluoralkylamins entworfen, die aber letztendlich nicht erfolgreich waren.

**Route 1** (siehe Abbildung 3.5, Seite 32)

Die Synthese des Alkohols **49** wurde von *Reeves et al.* beschrieben.<sup>[52]</sup> Dazu wurde **47** mit Magnesium in das Grignardreagenz überführt und mit Ameisensäureethylester (**48**) zum Alkohol **49** umgesetzt. Im Anschluss sollte der Alkohol in einer Mitsunobu-analogen Reaktion in das Phthalimid **50** überführt werden.

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

Dies gelang leider nicht. Der Alkohol war, aufgrund seines großen Fluoranteils, in den gängigen organischen Lösungsmitteln, die für die Mitsunobureaktion geeignet sind, nicht mehr löslich. Auch eine Variation der Reaktionsbedingungen (erhöhte Reaktionstemperatur etc.) und die Verwendung von Lösungsmittelgemischen aus fluorierten und nichtfluorierten Lösungsmitteln führten nicht zum Erfolg. Der Alkohol konnte zwar in einer Mischung aus THF und  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluortoluol gelöst werden, eine Umsetzung zum Phthalimid fand aber nicht statt.

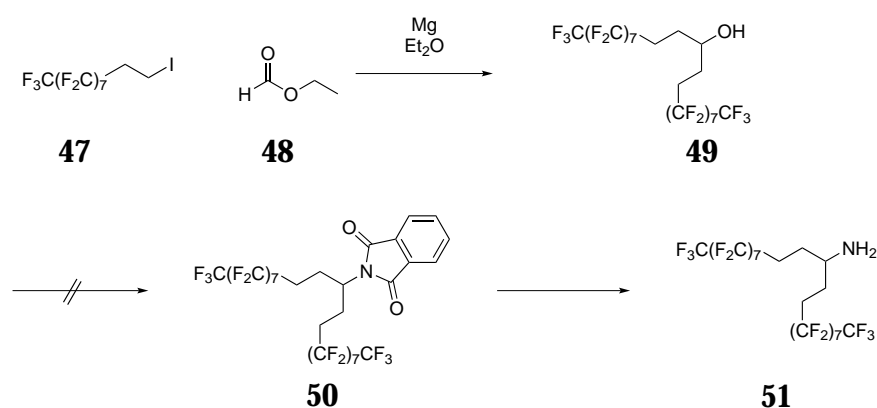


Abbildung 3.5: Alternative Synthese eines verzweigten Perfluoralkylamin **51**, Route 1.

#### Route 2 (siehe Abbildung 3.6, Seite 33)

*Rabolt et al.* beschreiben die Synthese von Triblockverbindungen des Typs  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ .<sup>[53]</sup> Dazu wurden  $\alpha, \omega$ -Diene in einer radikalischen Reaktion (AIBN als Initiator) mit 1-Iodperfluoralkanen umgesetzt. Die resultierenden iodierten Triblocke wurden mit Zink/HCl<sub>g</sub> reduziert.

In Analogie sollte das Phthalimid **53** mit 1-Iodperfluorheptan zum iodierten Phthalimid **54** umgesetzt und im Anschluss zu **55** reduziert werden. Wie in Abbildung 3.6 gezeigt ist, reagiert das substituierte 1,7-Heptadien **53** nicht zum gewünschten Produkt mit verzweigten perfluorierten Alkylketten **55** sondern bildet einen Fünfring **57** (die Struktur wurde mittels <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Cosy-NMR-Spektroskopie bestätigt).

### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

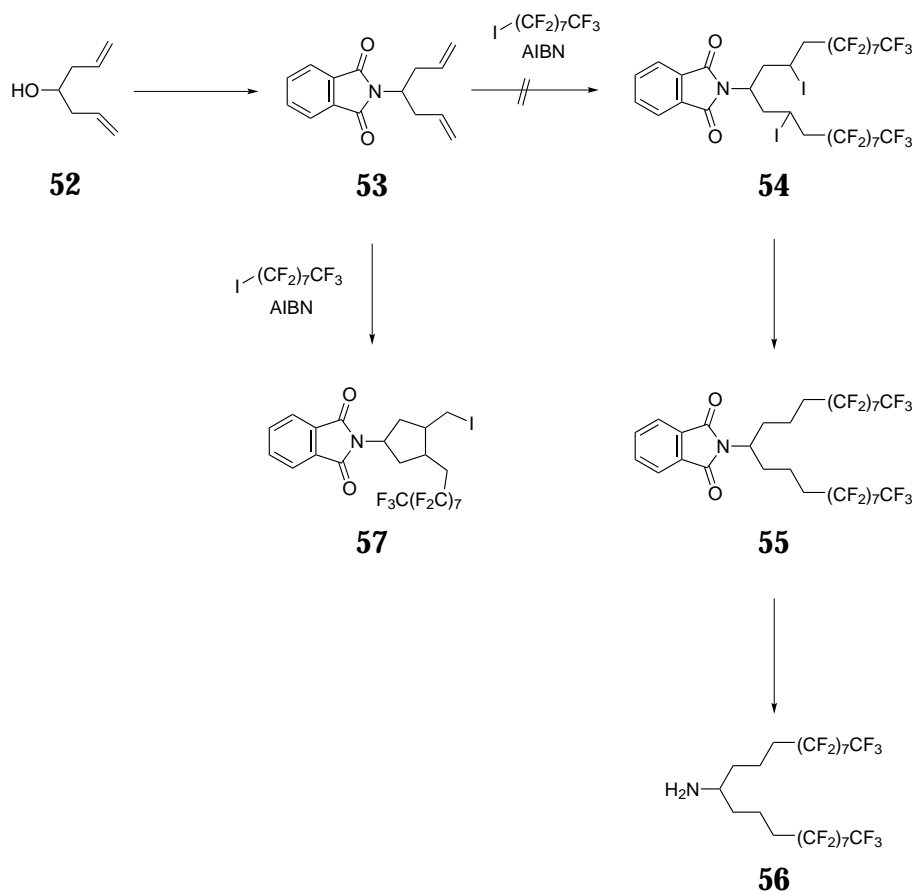


Abbildung 3.6: Alternative Synthese eines verzweigten Perfluoralkylamin **56**, Route 2.

#### Charakterisierung von BPF-PDI

Abbildung 3.7 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **37** in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  bei 398 K. Im aromatischen Bereich sieht man das typische Muster der Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  eines im Kern unsubstituierten Perylens (zwei Dubletts). Bei 4.19 ppm erscheint das charakteristische Dublett der direkt an den Imidstickstoffatomen liegenden Methylenprotonen  $\text{H}_c$ . Das Methinproton  $\text{H}_d$  fällt, wie H-H-COSY Messungen ergeben haben, mit den Methylenprotonen  $\text{H}_g$  bei 2.19 ppm zusammen. Da die Methylenprotonen  $\text{H}_e$  je nach dem, in welchem Strang des verzweigten Perfluoralkylsubstituenten sie sich befinden, eine unterschiedliche chemische Umgebung haben, erscheinen zwei Signale bei 1.78 und 1.72 ppm. Die Protonen  $\text{H}_f$  kommen als Multipllett bei 1.53 ppm.

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

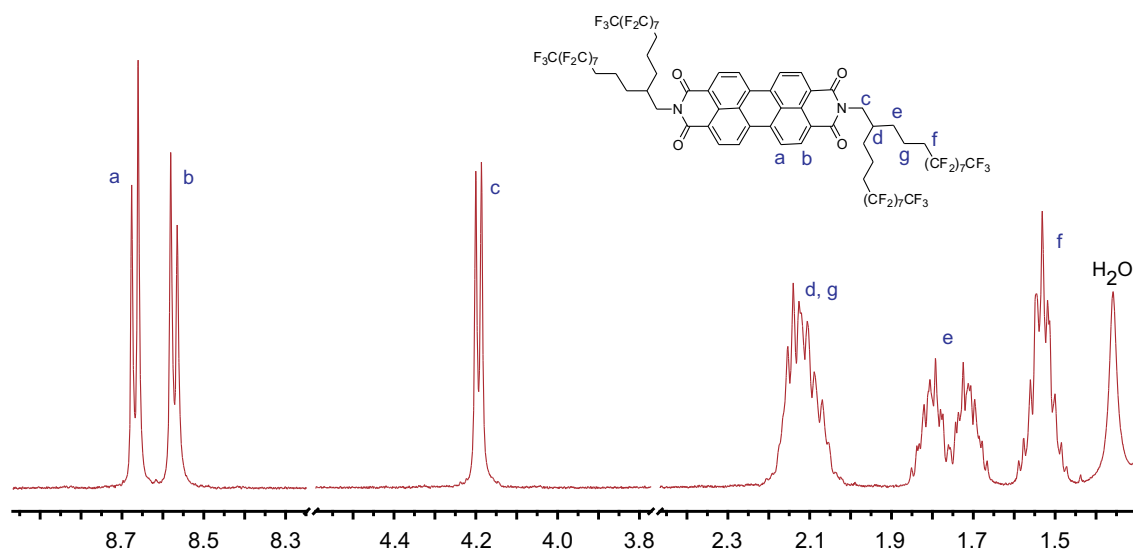


Abbildung 3.7: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 398 K) von BPF-PDI 37.

Abbildung 3.8 zeigt das MALDI-TOF Massenspektrum von 37. Das Spektrum zeigt deutlich die Fragmentierung des Moleküls während der Messung. Das Signal bei 2287 entspricht dem unfragmentierten Produkt. Bei 1826 ist ein kleiner Peak sichtbar, der der Masse des Restmoleküls nach Abspaltung eines C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Rests entspricht (in der Abbildung violett dargestellt). Das Signal bei 1351 entspricht einem Molekülrest nach Abspaltung der violett- und grüngefärbten Ketten, das bei 1339 einem Molekülfragment nach Abspaltung eines kompletten Imidsubstituenten (violett, grün und rot).

Zur Bestimmung der Phasenübergänge wurde das BPF-PDI mittels Differentialkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) untersucht. Dabei wird die Wärmetönung von Phasenumwandlungen im Vergleich zu einem Standard vermessen. Dazu werden ein verschlossener Tiegel mit der Probe und ein vergleichbarer leerer Tiegel dem gleichen Temperaturprogramm unterworfen. Infolge der Wärmekapazität der Probe sowie exo- und endothermer Prozesse (Phasenumwandlungen) kommt es zu einer Temperaturdifferenz  $\delta T$  zwischen Probe und Referenz. Aus der so erhaltenen Temperaturkurve lassen sich Rückschlüsse auf das thermische Verhalten der Probe ziehen.

Das BPF-PDI zeigt einen Phasenübergang bei 160°C. Das Material geht direkt von der kristallinen in die isotrope Phase über, ohne eine Mesophase zu bilden (siehe POM-Bilder in Abbildung 3.10).



### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

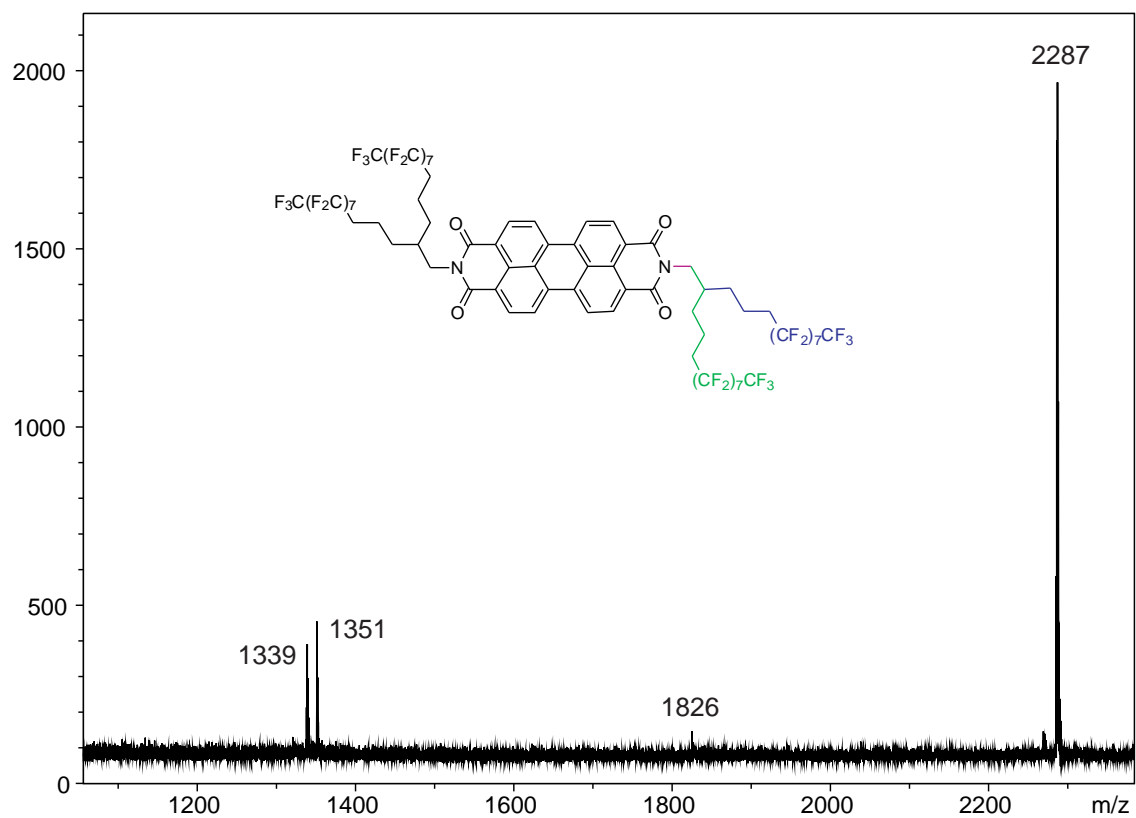


Abbildung 3.8: MALDI-TOF Massenspektrum von BPF-PDI **37**.

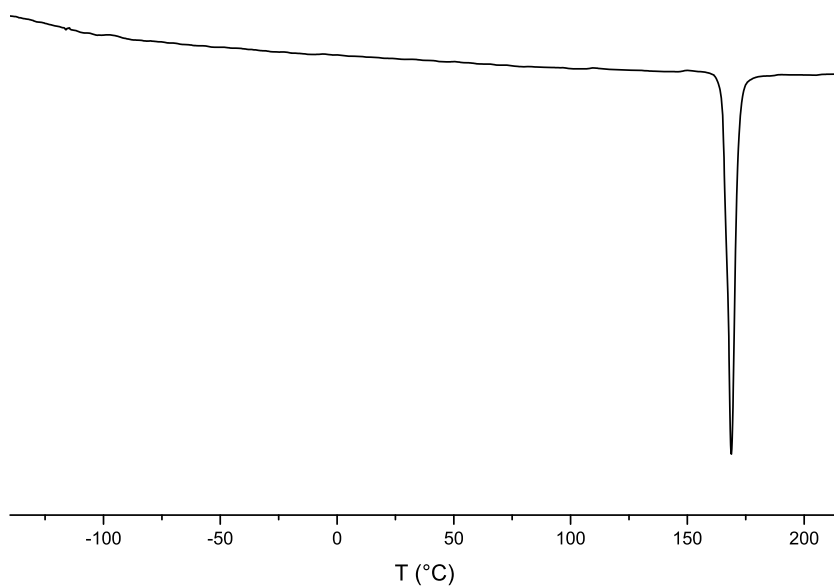


Abbildung 3.9: DSC-Diagramm von **37** (10 K/min).

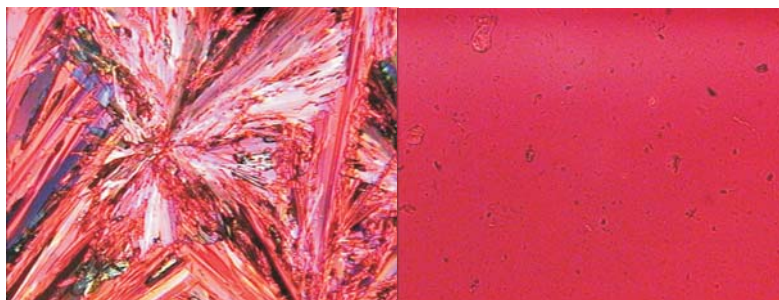


Abbildung 3.10: POM-Aufnahmen von **37**, links: kristalline Phase nach dem Abkühlen aus der Schmelze, rechts: isotrope Schmelze.

Neben  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie wurde die Struktur des Perylendiimid **37** mittels  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt.

#### 3.1.4 Aggregation in Lösung

Die folgenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit *G. de Luca* aus der Arbeitsgruppe von *P. Samorì* durchgeführt.

Die Substitution mit verzweigten Perfluoralkylketten führt nur zu einer eingeschränkten Löslichkeit des BPF-PDI **37** in organischen Lösungsmitteln. Die damit verbundenen Aggregationsphänomene wurden mit Hilfe des *Beerschen Gesetz* untersucht. Wie in Abbildung 3.13a (siehe Seite 38) zusehen ist, zeigt **37** bis zu einer Konzentration von  $70\ \mu\text{mol}$  ein Verhalten, das dem Beerschen Gesetz entspricht. Die Absorption nimmt linear mit der Farbstoffkonzentration zu. Durch lineare Regression erhält man einen Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon=64000\ \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , was gut mit den literaturbekannten Werten vergleichbarer in der Bay unsubstituierter Perylendiimide übereinstimmt.<sup>[54]</sup> Man beobachtet einen plötzlichen Einbruch der Absorption und das Auftreten von fibrillaren Aggregaten bei Konzentrationen über  $70\ \mu\text{mol/L}$  (rote Punkte in Abbildung 3.13a) sowie das Auftauchen einer neuen kleinen Bande bei  $550\ \text{nm}$  (siehe Pfeil in Abbildung 3.13b). Diese Beobachtungen lassen auf die Existenz einer kritischen Aggregationskonzentration schließen.

Betrachtet man Lösungen von **37** mit Hexabenzocoronon HBC- $\text{C}_{12}$  **58** in Chlo-

### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

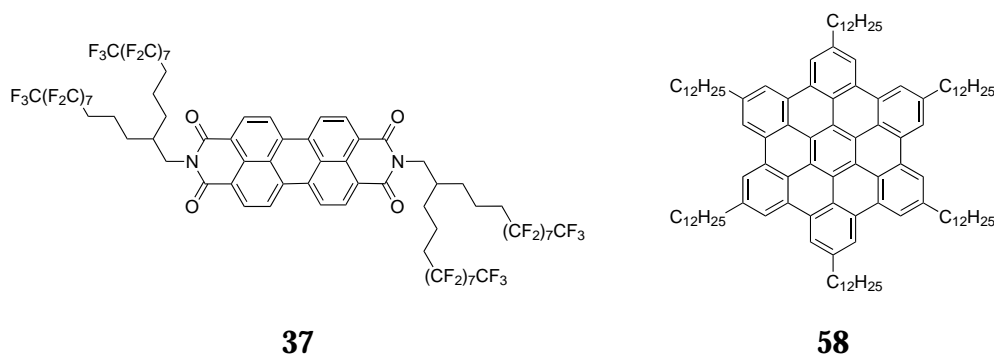


Abbildung 3.11: BPF-PDI **37** und HBC-C<sub>12</sub> **58**.

roform, ist das für **37** beschriebene Aggregationsverhalten auch bei Konzentrationen von einem mmol je Komponente nicht zu beobachten. Bei Mischung der beiden Komponenten wird umgehend ein markanter Farbumschlag beobachtet (siehe Abbildung 3.12).



Abbildung 3.12: Von links nach rechts: BPF-PDI **37** (50 μM), HBC-C<sub>12</sub> **58** (50 μM), 1:1 Mischung aus **37** und **58** (100 μM Farbstoff), in Chloroform.

Während BPF-PDI **37** in Lösung von leuchtend orangener Farbe ist, liegt HBC-C<sub>12</sub> **58** in Lösung leicht gelblich vor. Werden nun gleiche Mengen von 100 μM-Lösungen (in Chloroform) gemischt, erhält man eine magentafarbene Lösung (siehe Abbildung 3.12). Diese Beobachtung weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen **37** und **58** in Lösung hin, die bei Perylendiimiden mit nichtfluorierten Alkylketten in der Imidstruktur nicht beobachtet wurde.

Die Neigung von **37** und **58**, einen Donor/Akzeptor-Komplex zu bilden,

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

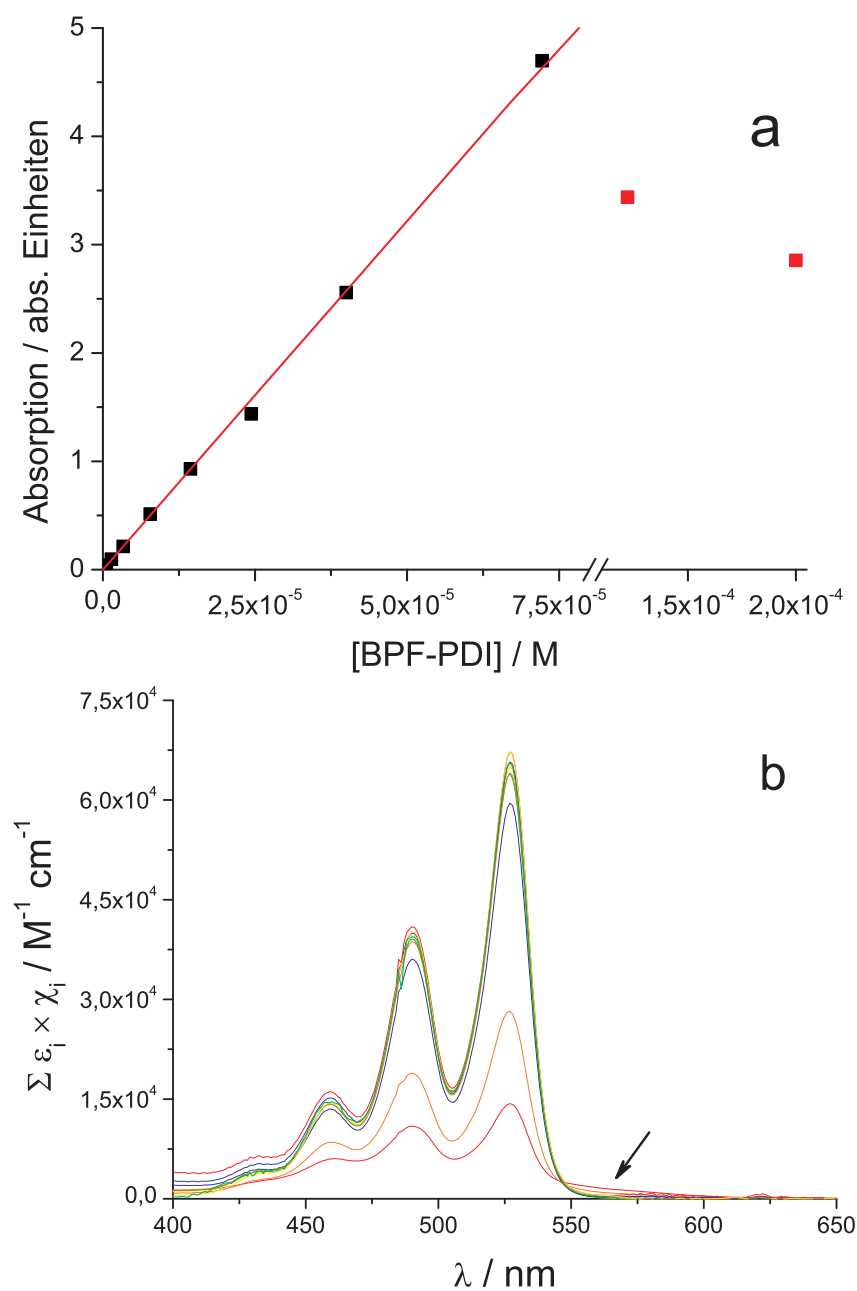


Abbildung 3.13: (a) Auftragung der Absorption von **37** gegen die Konzentration bei  $\lambda=527$  nm, durchgezogene Linie: Beersches Gesetz, rote Punkte: Lösungen die starke Aggregationsphänomene zeigen (b) Normalisierte Absorptionsspektren relativ zu (a).

### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

wurde durch ein *Job-Experiment* (Job's continuous variation experiment) untersucht.<sup>[55]</sup> Dabei werden Lösungen mit verschiedenen molaren Verhältnissen von **37** und **58** hergestellt, wobei die Molalität konstant bei 50  $\mu\text{M}$  gehalten wird. Trägt man die Funktion<sup>[56]</sup>:

$$Y_i = \text{Abs}_{i,\lambda} - \epsilon_{\lambda(\text{BPF-PDI})} \cdot [\text{BPF-PDI}]_i - \epsilon_{\lambda(\text{HBC-C}_{12})} \cdot [\text{HBC-C}_{12}]_i \quad (3.1)$$

gegen den Molenbruch  $\chi_i$  einer der Komponenten:

$$\chi_i = [\text{BPF-PDI}]_i / ([\text{BPF-PDI}]_i + [\text{HBC-C}_{12}]_i) \quad (3.2)$$

auf und fittet diese Daten mit einer quadratischen Gleichung, findet man den Scheitelpunkt der zugehörigen Parabel (siehe rote Linie in Abbildung 3.14) bei  $\chi_{\text{BPF-PDI}} = 0.5$ . Diesen Wert erwartet man bei einem Verhältnis von 1:1 in einem Komplex. Es beweist die Annahme, dass in Chloroform ein Donor/Akzeptor-Komplex mit einer 1:1 Stöchiometrie vorliegt.

Um die Donor/Akzeptor-Komplexe intensiver zu untersuchen, wurden Verdünnungsexperimente an konzentrierten äquimolaren Lösungen von **37** und **58** durchgeführt. Auf diese Weise soll das Gleichgewicht zwischen den isolierten Spezies und dem Heterodimer untersucht und die Assoziationskonstante  $K_{\text{ass}}$  bestimmt werden:



Abbildung 3.15a zeigt die spektralen Veränderungen des normalisierten UV/Vis-Spektrums einer Lösung von je 800  $\mu\text{M}$  **37** und **58**. Das Absorptionsspektrum der unverdünnten Lösung (siehe rote Linie in Abbildung 3.15b) zeigt breite Banden, sowohl in der für das HBC typischen Region (275-425 nm) als auch im Absorptionsbereich des PDI (425-600 nm). Die bei 543 nm lokalisierte Bande verschwindet bei der Verdünnung von 800  $\mu\text{M}$  auf 1  $\mu\text{M}$  (siehe Abbildung 3.15a). Des Weiteren bilden sich mit zunehmender Verdünnung scharfe, für PDI typische Banden heraus. Deren Maxima sind mit zunehmender Verdünnung leicht hypsochrom verschoben, und die Extinktionskoeffizienten nehmen zu (Hyperchromie, siehe blaue Linie

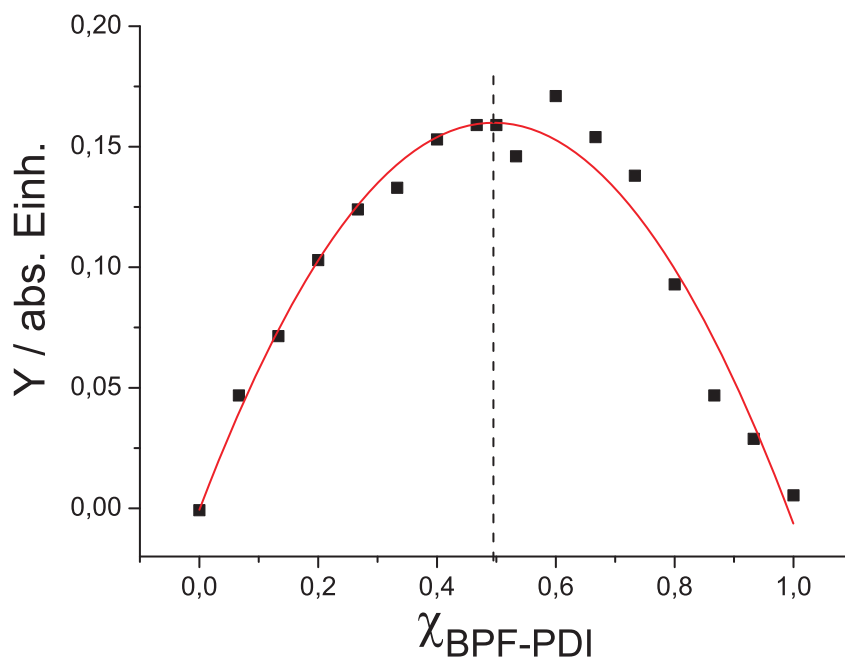


Abbildung 3.14: Job-Experiment, der molare Anteil an BPF-PDI wird variiert während die Gesamtkonzentration von HBC-C<sub>12</sub> und BPF-PDI konstant gehalten wird (50 μM). Die Punkte entsprechen Änderungen der Absorption bei 552 nm.

in Abbildung 3.15b).

Die am höchsten verdünnte Lösung kann gut mit den Spektren der Einzelkomponenten beschrieben werden (siehe grüne Linie in Abbildung 3.15b), was eine Dissoziation der Dimere bei hoher Verdünnung nahe legt.

Wertet man die Änderungen der Absorption bei 527 nm aus (siehe Punkte in Abbildung 3.16), kann auf Grundlage des Modells der Heterodimere (siehe Gleichung 3.3), eine theoretische Kurve (rote Linie in Abbildung 3.16) durch ein mittleres quadratisches Fitting erhalten werden. Die Auswertung ergibt einen Extinktionskoeffizienten von  $12000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  für das Dimer bei 527 nm und eine Gleichgewichtskonstante für die Dimerbildung  $K_{\text{ass}} = 2.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ .

Betrachtet man die Fluoreszenzspektren von HBC-C<sub>12</sub> **58** und BPF-PDI **37** bei Konzentrationen von 10 μM in Chloroform, entsprechen diese vergleichbaren

### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

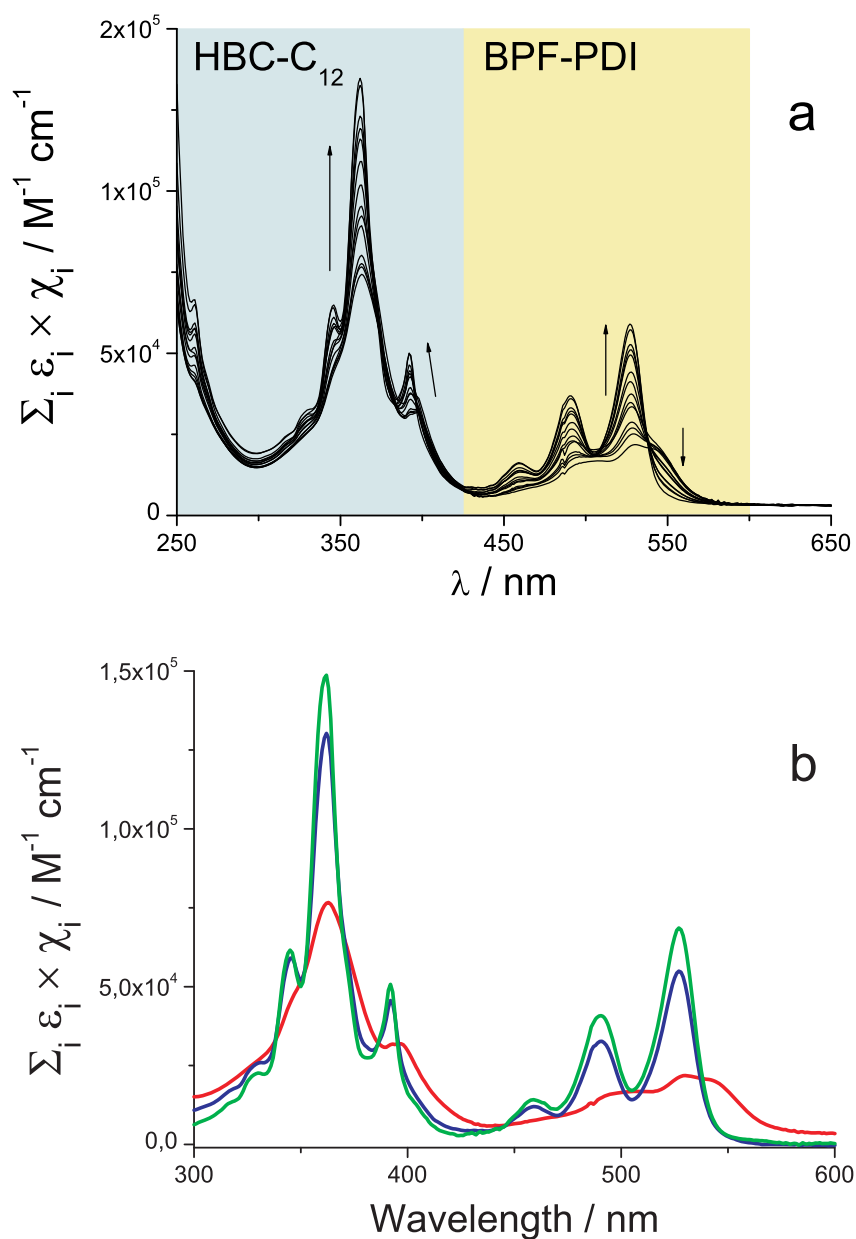


Abbildung 3.15: (a) Änderung des UV/Vis-Spektrums bei Verdünnung einer HBC-C<sub>12</sub>/BPF-PDI-Lösung (1:1) (b) normalisiertes UV/Vis-Spektrum für die konzentrierteste Lösung (rot), die verdünnteste Lösung (blau) und die Summe der Spektren der Einzelkomponenten (grün).

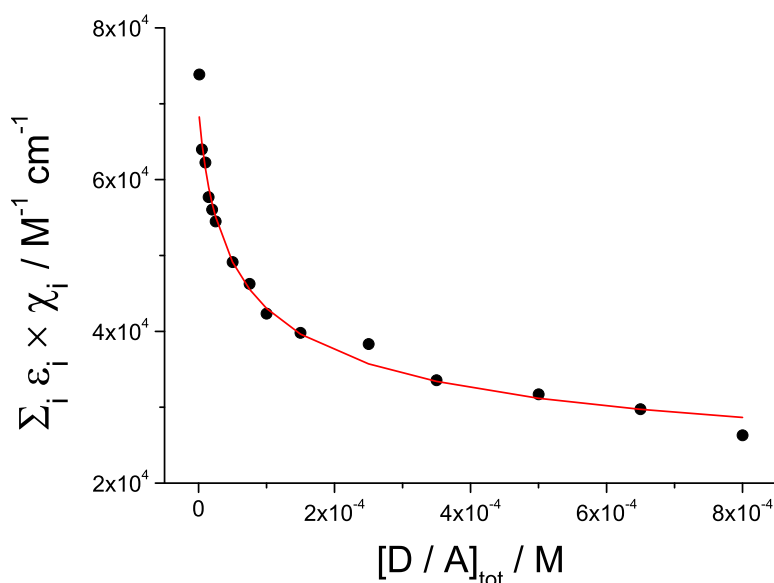


Abbildung 3.16: Normalisierte Absorption bei 527 nm gegen die Gesamtkonzentration des Heterodimers, die durchgezogene Linie entspricht der theoretischen Kurve.

literaturbekannten Verbindungen (siehe Abbildung 3.17a, schwarze Linie HBC-12, rote Linie BPF-PDI).<sup>[54,57]</sup> In beiden Fällen hängt die Fluoreszenz nicht von der Anregungswellenlänge ab, was auf nur eine emittierende Spezies hinweist.

Wird eine 1:1 Lösung aus beiden Molekülen (10  $\mu\text{M}$ ) mit einer Wellenlänge angeregt, die von beiden Komponenten absorbiert wird ( $\lambda < 420 \text{ nm}$ ), erscheint das Fluoreszenzspektrum (siehe Abbildung 3.17a, blaue Linie) als Summe zweier nicht abhängiger Komponenten. Die Banden bei 470 und 491 nm entsprechen jenen des HBC-C<sub>12</sub>, die Banden bei 536, 576 und 623 nm der Perylenemission. Diese Interpretation wird von den Fluoreszenzanregungsspektren gestützt. Betrachtet man das Anregungsspektrum für die Emission bei 576 nm (siehe Abbildung 3.17b, blaue gestrichelte Linie), stimmt dessen Profil sowohl mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum als auch mit dem UV/Vis-Absorptionsspektrum von BPF-PDI **37** überein (siehe Abbildung 3.17b, rote gestrichelte Linie bzw. Abbildung 3.13b). Ein Beitrag der Absorption von HBC-C<sub>12</sub> ist nicht erkennbar, was ebenfalls auf das Fehlen eines Energietransfers zwischen den beiden Molekülen unter diesen Bedingungen



hinweist.

Betrachtet man eine konzentrierte, äquimolare Mischung von BPF-PDI und HBC-C<sub>12</sub> in Chloroform (800 µM Gesamtkonzentration), in der das Gleichgewicht auf der Seite des Heterodimers liegt, entspricht das Fluoreszenzspektrum weitgehend dem der verdünnten Lösung (siehe Abbildung 3.17a, grüne Linie). Selbst wenn man im Absorptionsmaximum des Dimers bei 550 nm anregt beobachtet man keine Änderung (siehe eingeschobener Graph in Abbildung 3.17a). Auch die Anregungsspektren für diese Lösung (siehe Abbildung 3.17b, grüne Linie) weisen nur auf Beiträge der freien Monomere hin. Die Lumineszenz des Perylens zeigt keinen Beitrag durch die Anregung von HBC-C<sub>12</sub> Molekülen. All dies legt nahe, dass das BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub>-Dimer nicht fluoreszent ist und die Fluoreszenz der konzentrierten Lösung von den im Gleichgewicht mit dem Dimer vorliegenden Monomeren herrührt.

Die spektroskopischen Untersuchungen weisen deutlich auf eine hohe Affinität des BPF-PDI zu HBC-C<sub>12</sub> und auf die Bildung eines stabilen Heterodimers in Lösung hin. Zur Beschreibung der starken Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor in Lösung müssen zahlreiche Faktoren einbezogen werden. Da PDI/HBC-Systeme ohne fluorierte Seitenketten ein deutlich abweichendes Verhalten zeigen, scheint offensichtlich, dass fluorbedingte Wechselwirkungen maßgeblich die supramolekulare Anordnung beeinflussen. Die starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorkern kann nicht allein die Bildung des Dimers in Lösung erklären. Vielmehr müssen weitere attraktive Wechselwirkungen zwischen den Fluorketten des BPF-PDI und dem HBC-C<sub>12</sub>-Molekül berücksichtigt werden.

Die Literatur beschreibt zahlreiche mögliche Wechselwirkungen zwischen fluorierten und nichtfluorierten Molekülen und Molekülteilen. Neben den supramolekularen Wechselwirkungen durch C-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen (in Analogie zu O-H...F-Bindungen)<sup>[58-61]</sup> müssen weitere mögliche Wechselwirkungen berücksichtigt werden. So spielt die Interaktion zwischen den aromatischen Kernen,<sup>[62]</sup> C<sub>alkyl</sub>-H...F,<sup>[62]</sup>

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

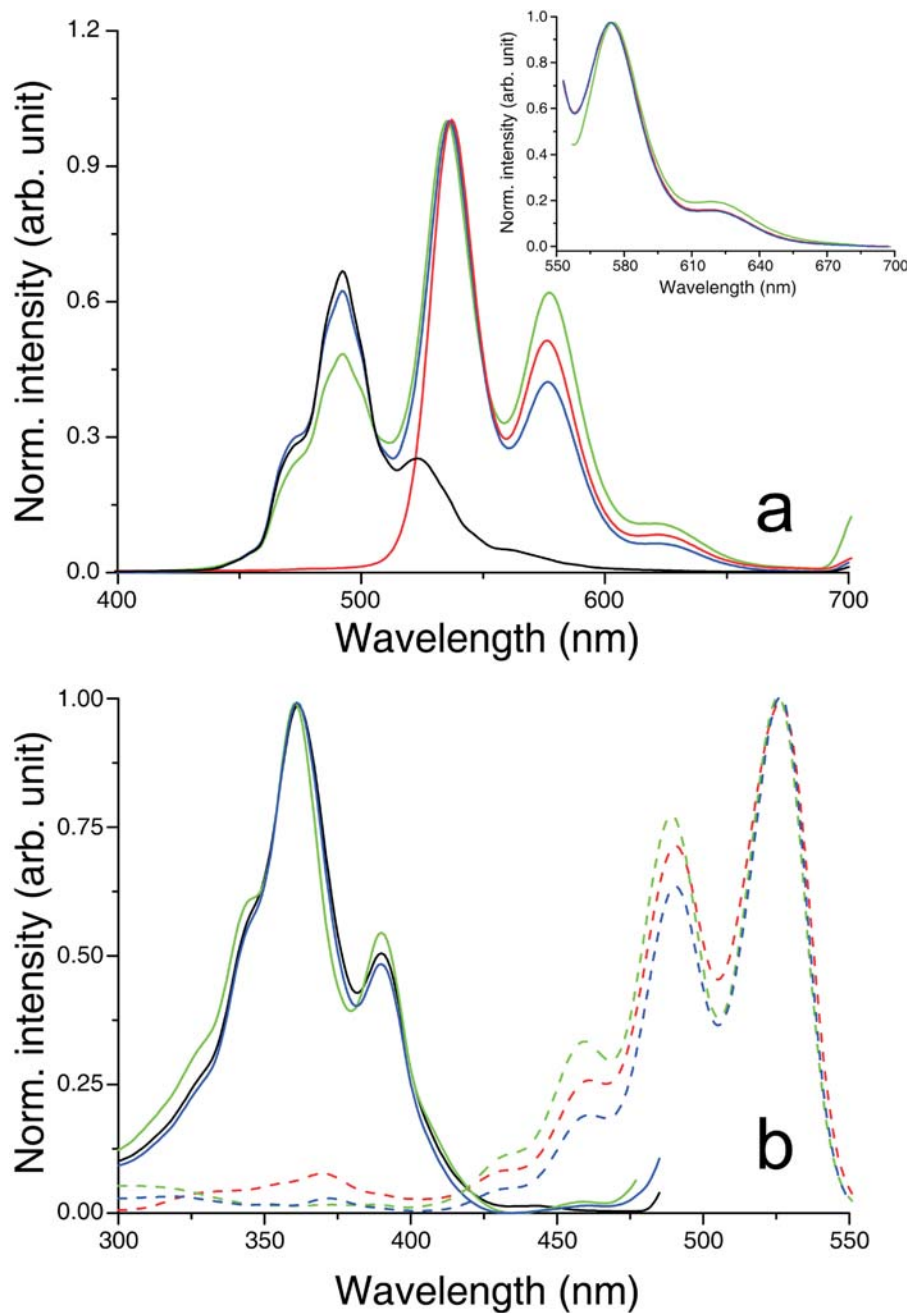


Abbildung 3.17: Normalisierte Fluoreszenzemission- (a) und Fluoreszenzanregungsspektren (b); schwarz: 10  $\mu$ M HBC-C<sub>12</sub>, rot: 10  $\mu$ M BPF-PDI, grün: Mischung aus 400  $\mu$ M HBC-C<sub>12</sub> und 400  $\mu$ M BPF-PDI; blau: Mischung aus 5  $\mu$ M HBC-C<sub>12</sub> und 5  $\mu$ M BPF-PDI. (a) Anregungswellenlängen: 352 nm (Hauptfenster) und 550 nm (Einschub), (b) Emissionswellenlängen: 491 nm (durchgezogene Linien) und 576 nm (gestrichelte Linien).

$C_{\text{arom}}-\text{H}\cdots\text{F}$ -<sup>[63]</sup> und  $C_{\text{alkyl}}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wechselwirkungen<sup>[64]</sup> eine Rolle.

Aufgrund der großen Bewegungsfreiheit der Alkylsubstituenten sind besonders Wechselwirkungen zwischen den  $\text{CF}_2$ -Einheiten des BPF-PDI und den  $\text{CH}_2$ -Einheiten des HBC- $\text{C}_{12}$  zu erwarten. Die typische Länge einer  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ -Bindung beträgt, wie man aus Röntgenstreuungsexperimenten weiss, ca. 2.7-2.9 Å; zählt man die Bindungslängen der C-H bzw. der C-F-Bindung hinzu (~1.4 bzw. ~1.1 Å),<sup>[65]</sup> beträgt der Abstand zwischen den beiden Alkylketten von BPF-BDI und HBC- $\text{C}_{12}$  5.2-5.4 Å. Dieser Abstand ist größer als der typische  $\pi$ - $\pi$ -Abstand zwischen zwei aromatischen Kernen (~3.3 Å).<sup>[66]</sup> Auch wenn sie wesentlich schwächer als eine „klassische“ Wasserstoffbrückenbindung ist,<sup>[67]</sup> kann die  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$ -Bindung die Kristallpackung und den Schmelzpunkt deutlich beeinflussen.<sup>[62,64]</sup> Die große Anzahl an C-H- (150) und C-F-Bindungen (68) ermöglicht, gepaart mit der hohen Flexibilität der Seitenketten, eine hohe Anzahl möglicher  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$ -Bindungen. In Verbindung mit der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorkern kann dies die starke Wechselwirkung von BPF-PDI und HBC- $\text{C}_{12}$  erklären.

#### 3.1.5 Oberflächenuntersuchungen von BPF-PDI und HBC- $\text{C}_{12}$

##### Abscheidung von BPF-PDI auf Oberflächen

Um die Aggregation von BPF-PDI-Filmen zu untersuchen, wurde BPF-PDI durch *spin-coating* und *drop-casting* auf Si/SiO<sub>2</sub>-Oberflächen aufgebracht und die Filme mit AFM (*atomic force microscopy*) und optischer Mikroskopie eingehend untersucht. Das Verhalten von BPF-PDI wurde mit dem der bereits bekannten PDI2 (1-Ethyl-propyl-Substituenten in der Imidstruktur) und PDI7 (1-Heptyl-octyl-Substituenten) verglichen.<sup>[68,69]</sup> Dazu wurden Lösungen hergestellt (500 µM) und erwärmt, bis keine Aggregate mehr erkennbar waren.

AFM-Untersuchungen von durch *spin-coating* erzeugten BPF-PDI-Filmen zeigen eine Mehrlagenstruktur (*multilayered structure*) mit einer Lagenhöhe von  $2.1\pm 0.2$  nm (siehe Abbildung 3.18). Diese Ergebnisse sind mit den Werten für PDI mit herkömmlichen Seitenketten (zum Beispiel PDI7<sup>[69]</sup>) vergleichbar. Die

BPF-PDI-Filme weisen eine körnige Substruktur auf, was zu einer reduzierten Oberflächenflachheit verglichen mit PDI7 führt. Dazu wurde die sogenannte *root-mean-square roughness* ( $R_{\text{RMS}}$ ) an Bildern mit einer Scanlänge von einem  $\mu\text{m}$  gemessen. Für BPF-PDI ergibt sich eine  $R_{\text{RMS}}$  von  $0.41 \pm 0.04$  nm, für PDI7 beträgt die  $R_{\text{RMS}} = 0.18 \pm 0.02$  nm.

Eine mögliche Ursache für die erhöhte Rauigkeit der BPF-PDI-Oberfläche ist, dass die fluorierten Seitenketten in **37** aufgrund ihrer Länge einen höheren Freiheitsgrad haben als jene in PDI7, was zu einer weniger geordneten Struktur führt. Eine andere Ursache ist, dass die fluorierten Seitenketten eventuell globulare oder micellare Aggregate bilden, die dann zu den beobachteten Multilagen führen können.<sup>[70,71]</sup> Diese Faktoren können auch die unterschiedliche Höhe der Multilagenstruktur von BPF-PDI und PDI7 erklären.

Durch *solvent vapor annealing* (SVA) kann der Ordnungsgrad der BPF-PDI-Filme erhöht werden. Dazu wurden die durch spin-coating erzeugten Proben drei Tage bei Raumtemperatur einer mit Chloroform gesättigten Atmosphäre ausgesetzt. Es ist bekannt, dass durch spin-coating kinetisch gehinderte Aggregate entstehen können, was durch die schnelle Verdampfung des Lösungsmittels verursacht wird. Das Tempern in einer gesättigten Lösungsmittelatmosphäre führt zu einer höheren Mobilität der abgeschiedenen Moleküle und ermöglicht die Bildung thermodynamisch bevorzugter Strukturen. Durch das SVA bilden die Moleküle der Mehrschichtanordnung regelmäßige Strukturen auf der Siliciumoberfläche. Die Objekte verfügen über eine hohe Streckung und scharf definierte Kanten. Die Länge variiert zwischen 1-4  $\mu\text{m}$ , die Breite beträgt 100 bis 250 nm (siehe Abbildung 3.19a), wobei sich die Objekte manchmal in Bündeln anordnen (weißer Pfeil in Abbildung 3.19a). Die Auswertung des Höhenhistogramms (siehe Abbildung 3.19c-d) zeigt eine relativ gleichmäßige Höhenverteilung der faserartigen Objekte. Viele der Fasern haben eine Höhe von  $6.4 \pm 0.5$  nm, höhere Fasern wachsen in regelmäßigen Abständen von  $2.1 \pm 0.2$  nm. Dieser Abstand stimmt mit der Schichtdicke der Multischichtanordnung vor dem SVA überein. Obwohl die Zahl der Schichten abnimmt, nimmt die Ordnung im Ganzen zu. Des Weiteren weist das 3:1 Verhältnis von der ersten Schicht zu den weiteren Schichten darauf hin, dass die Grundsicht drei Moleküle dick ist und die weiteren jeweils eins.

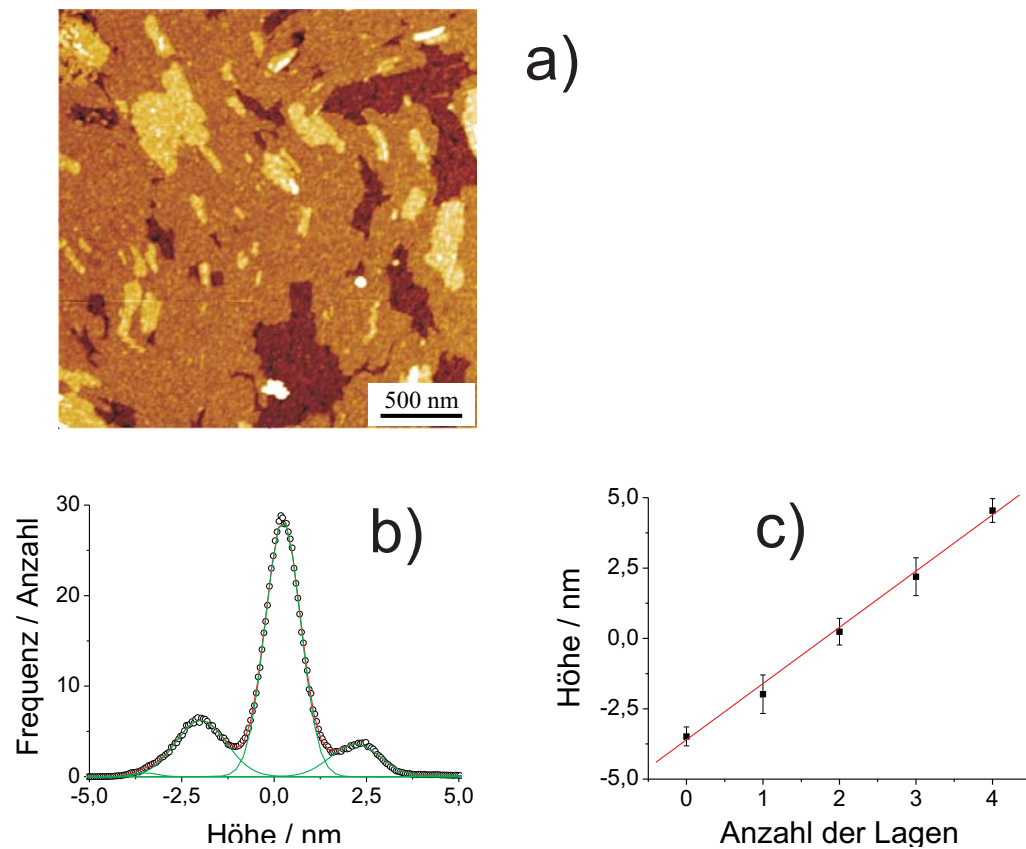


Abbildung 3.18: (a) AFM Topographie von **37** auf einer  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche, man erkennt deutlich die Multilagenstruktur; (b) Höhenhistogramm; (c) zeigt die einheitliche Höhe der einzelnen Schichten.

BPF-PDI Proben, die durch drop-casting statt über spin-coating auf eine  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche aufgebracht werden, unterscheiden sich deutlich in ihrer Morphologie. Werden  $40 \mu\text{L}$  einer warmen BPF-PDI-Lösung ( $500 \mu\text{M}$  in Chloroform) auf eine Siliciumoberfläche aufgebracht, entsteht ein sehr dichtes verschlungenes Netzwerk aus aggregierten Fasern (siehe Abbildung 3.20). Mittels AFM lässt sich zeigen, dass die BPF-PDI-Fasern sich stark überlagern und die gesamte  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche bedecken (siehe Abbildung 3.20e). Die durch drop-casting erzeugten Proben zeigen keine signifikante Änderung der Morphologie durch SVA.

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

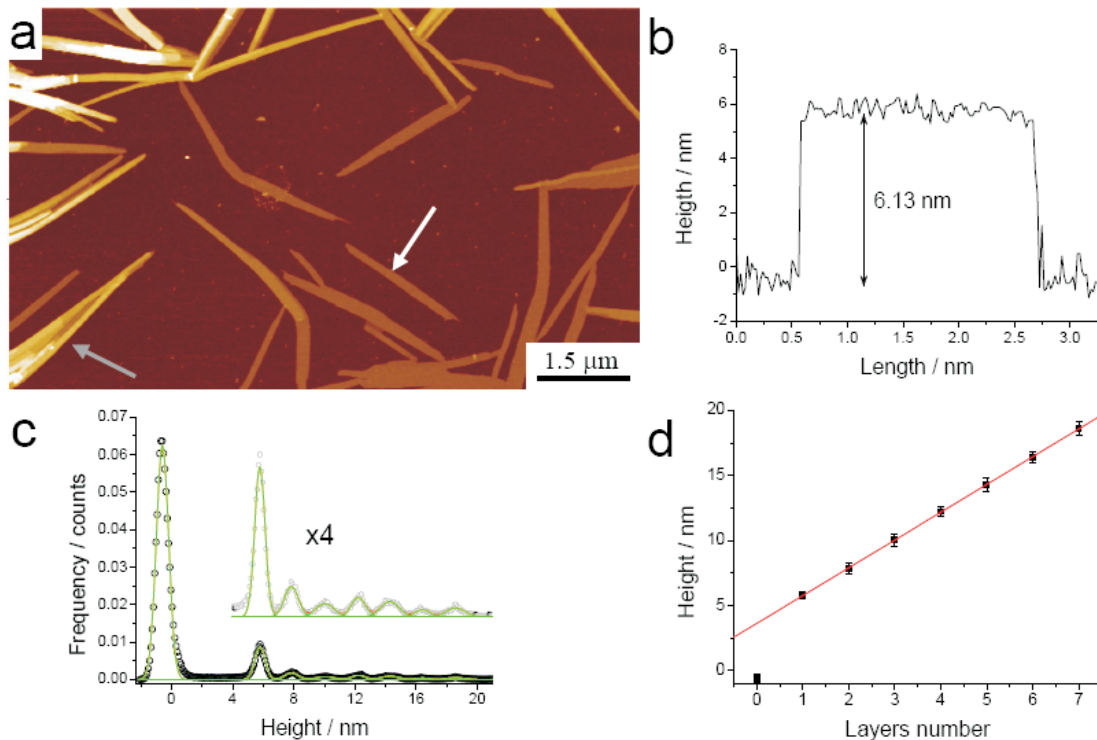


Abbildung 3.19: (a) AFM-Topographie einer durch Rotationsbeschichtung verarbeiteten BPF-PDI-Lösung auf einer  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche nach drei Tagen SVA; (b) Höhenprofil über die Längsachse der Faser (weißer Pfeil in (a)); Höhenhistogramm der Topographieaufnahme; (d) zeigt die regelmäßige Zunahme der Faserdicke um jeweils  $2.1 \pm 0.1$  nm.

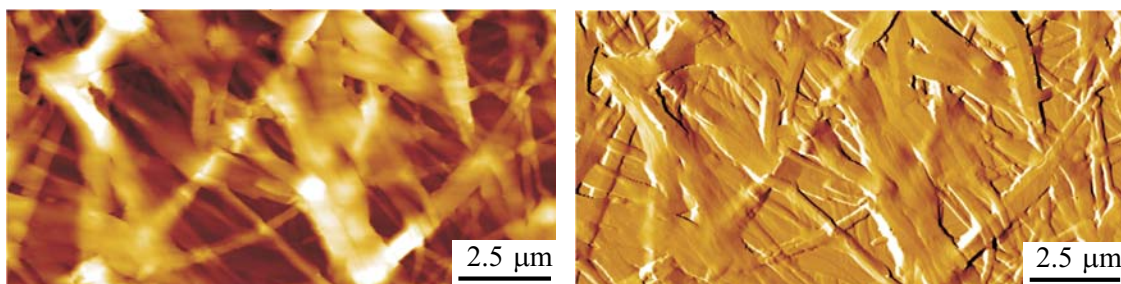


Abbildung 3.20: (a,b) AFM-Topographie und x-Gradientbild einer durch drop-casting prozessierten Lösung von BPF-PDI ( $500 \mu\text{M}$ ) auf  $\text{SiO}_x$ , man erkennt ein membranartiges dichtgepacktes Fasernetzwerk.



Abbildung 3.21: Mikroskopische Aufnahmen einer durch drop-casting prozessierten Lösung von BPF-PDI auf  $\text{SiO}_x$ , (a-c) 520-471  $\mu\text{m}$ .

#### Abscheidung von Zweikomponenten Filmen auf Oberflächen

Wie bereits erwähnt, wurden Mischungen aus BPF-PDI und HBC- $\text{C}_{12}$  deshalb hergestellt, um eine Nanophasenseparation zwischen Donoren und Akzeptoren in einem einfachen, einstufigen Prozess zu erreichen.

Bringt man eine äquimolare Lösung aus BPF-PDI und HBC- $\text{C}_{12}$  (500  $\mu\text{M}$  Gesamtfarbstoffkonzentration) durch spin-coating auf eine  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche auf, bildet sich ein doppelagiges Netzwerk aus unstrukturierten Einheiten, das die Oberfläche bedeckt (siehe Abbildung 3.22). Die obere Lage erhebt sich ca. 1.6 nm über die untere. Die untere Lage bedeckt die Grundfläche zu 94%, weist gleichzeitig aber kleine Leerstellen von ca. 120  $\text{nm}^2$  Fläche auf. Bei der oberen Schicht handelt es sich um ein weniger dichtes Netzwerk mit Mulden von bis zu 600  $\text{nm}^2$  Größe und einer Oberflächenbedeckung von ca. 30%. Diese Morphologie unterscheidet sich deutlich von jenen durch spin-coating erzeugten Morphologien der Einzelkomponenten BPF-PDI und HBC- $\text{C}_{12}$  auf  $\text{SiO}_x$ .<sup>[69]</sup>

Da spin-coating, wie bereits erwähnt, zu kinetisch gehinderten Morphologien führen kann, ist nicht auszuschließen, dass aus diesem Grund die Phasenseparation ausbleibt. Deshalb soll die Mischung auch durch drop-casting prozessiert werden. Da unter diesen experimentellen Bedingungen das System eher einer thermodynamischen Kontrolle unterliegt,<sup>[72]</sup> ist es möglich, dass in diesem Fall eine Phasenseparation stattfindet. Nach dem drop-casting zeigen Untersuchungen mit AFM und optischer Mikroskopie, dass sich längliche Objekte mit einer Länge zwischen 10-80  $\mu\text{m}$ , einer Breite von



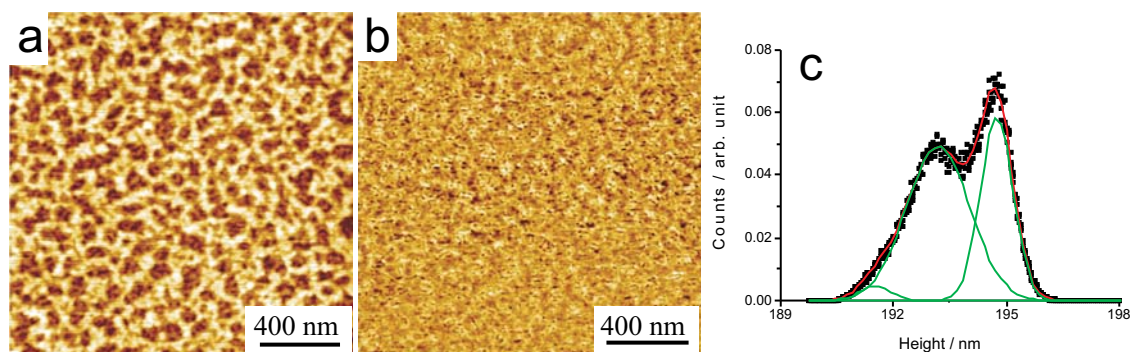


Abbildung 3.22: (a,b) AFM Topographie und Phasenbild einer BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub>-Mischung spincoatet auf SiO<sub>x</sub> (500 µM in Chloroform).

2-5 µm und einer Höhe von etwa 100 nm bilden (siehe Abbildung 3.23). Die Objekte zeigen keinerlei Biegung in der Längsachse, scharfe Kanten und eine einheitliche Oberflächenstruktur, was auf eine kristalline Beschaffenheit der Objekte hindeutet. Die Oberfläche um die nadelförmigen Aggregate ist von einer Doppelschicht aus unstrukturierten Anordnungen umgeben (siehe Abbildung 3.23b). Die Morphologie des aus zwei Komponenten bestehenden Films unterscheidet sich deutlich von den durch drop-casting erzeugten Filmen der Einzelkomponenten und zeigt keinerlei Anzeichen von Phasenseparation, was die hohe Affinität von BPF-PDI und HBC-C<sub>12</sub>, wie sie in Lösung beobachtet wurde, zu bestätigen scheint.

Die durch spin-coating und drop-casting erzeugten Filme der Mischung wurden beide einem SVA in einer Chloroformatmosphäre für drei Tage unterzogen. Bei der durch spin-coating erzeugten Probe bilden sich, wie die AFM-Bilder zeigen (siehe Abbildung 3.24), auf der Oberfläche längliche Objekte von  $150 \pm 70$  nm Länge,  $35 \pm 15$  nm Breite und einer Höhe von 4 nm (siehe Abbildung 3.24b). In der Nähe von Defektstellen (zum Beispiel Kratzer oder Lösungsmitteltropfen) bilden sich längere fiberartige Strukturen aus ( $\sim 20$  nm, siehe Abbildung 3.24c). Bei den durch drop-casting erzeugten Filmen (siehe Abbildung 3.24d) sind die Effekte nur gering. Man erkennt Bündel von Fasern auf einer Mikrometerebene.

Letztendlich zeigen beide Systeme Änderungen durch SVA. Die Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptormolekülen scheint groß genug, um eine Phasenseparation auf mikroskopischer Ebene, wie sie für



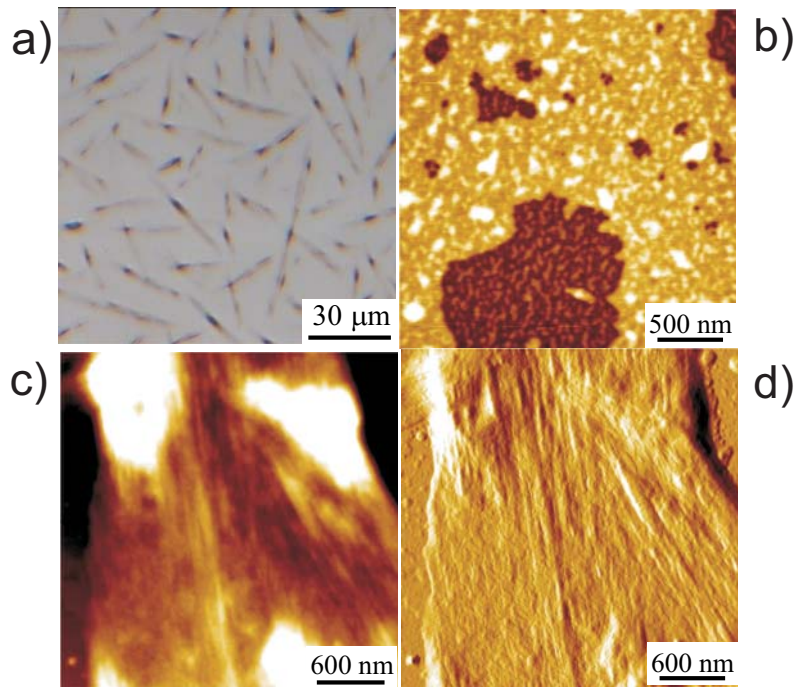


Abbildung 3.23: (a) Optische Mikroskopie und (b-d) AFM Bilder einer BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub>-Mischung (1:1) dropcastet auf SiO<sub>x</sub> (500 µM in Chloroform).

andere Donor/Akzeptor-Systeme beobachtet wurde zu unterbinden.<sup>[23,72-74]</sup>

#### 3.1.6 Röntgendiffraktometrische Messungen

Die folgenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit *W. Pisula* aus der Arbeitsgruppe von *K. Müllen* durchgeführt.

Um die Organisation der BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub>-Mischung detaillierter zu verstehen, wurden die Filme mittels Röntgenstreuung untersucht (siehe Abbildung 3.25). Das Diffraktogramm eines frischen Films (drop-casting) der Mischung (schwarze Linie) zeigt hauptsächlich Reflexe des HBC-C<sub>12</sub> (grüne Linie), aber keine Signale des BPF-PDI. Durch Tempern des Films treten die Reflexe deutlicher zu Tage (rote Linie), was auf eine erhöhte Ordnung schließen lässt.

Da für eine homogene Mischung zwischen PDI und HBC neue Streuintensitäten zu erwarten wären,<sup>[75]</sup> deuten die Streumuster auf eine

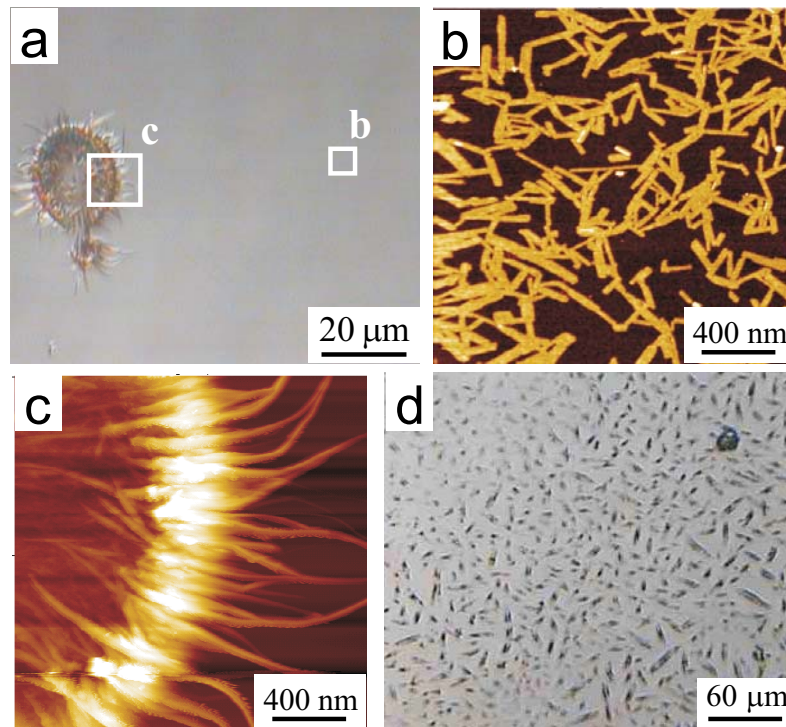


Abbildung 3.24: (a) Optische Mikroskopie und (b,c) AFM Topographie einer durch Rotationsbeschichtung verarbeiteten BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub>-Mischung auf SiO<sub>x</sub> (500 µM in Chloroform) nach drei Tagen SVA; (d) drop-cast Probe nach drei Tagen SVA.

Phasenseparation zwischen Donor und Akzeptor hin.

Um die Systeme eingehender zu untersuchen, wurden BPF-PDI **37** und seine Mischung mit HBC-C<sub>12</sub> **58** mittels zweidimensionaler Weitwinkelröntgendiffraktometrie (2D-WWRD) vermessen.

Die Proben wurden durch Faserextrusion mit einem Miniextruder hergestellt (siehe Abbildung 3.26a). Dabei erwärmt man das Material auf eine Temperatur, bei der es formbar wird, und extrudiert es mit einer gleichmäßigen Bewegung des Pistils. Während dieses Vorgangs kommt es zu einer Orientierung der kolumnaren Strukturen entlang der Faserachse.

Abbildung 3.26 zeigt schematisch die Durchführung eines 2D-WWRD Experiments. Dabei wird die Probe rechtwinklig zum Röntgenstrahl orientiert. Durch

### 3.1 Perylendiimid mit verzweigten perfluorierten Alkylketten

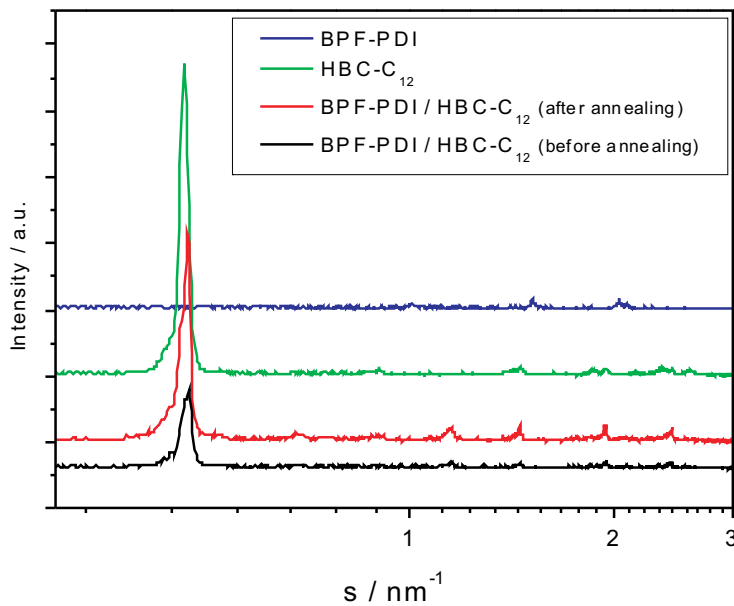


Abbildung 3.25: Röntgenstreuung an Filmen (drop-casting) von BPF-PDI (blau), HBC-C<sub>12</sub> (grün), BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub>-Mischung (rot, schwarz).

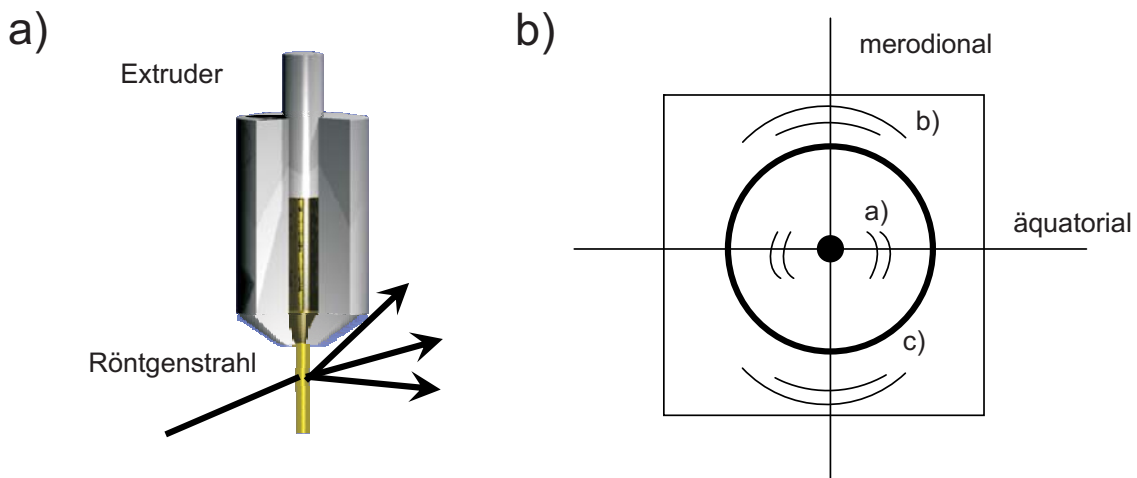


Abbildung 3.26: (a) Schematische Darstellung des verwendeten Extruders; (b) Beispielhafte Darstellung eines 2D-WWRD Beugungsmusters.

die Anordnung der Reflexionen im 2D-WWRD Beugungsmuster lassen sich Rückschlüsse auf die molekulare Überstruktur und die Fernordnung in der untersuchten Phase ziehen. Die inter- und auch die intrakolumnare supramolekulare Ordnung der Kolumnen kann aus dem Beugungsmuster abgeleitet werden.

Da die extrudierte Faser vertikal bezüglich des einfallenden Röntgenstrahls orientiert ist, geben die meridionalen Reflexe Aufschluss über die intrakolumnare Ordnung, während die äquatorialen Reflexe Rückschlüsse auf die interkolumnare Anordnung geben.<sup>[38,76]</sup>

In Abbildung 3.27a ist das Beugungsmuster von HBC-C<sub>12</sub> zu sehen. Es zeigt das typische Muster für eine kristalline Ordnung mit gekippten Molekülen in einer kolumnaren Anordnung.<sup>[77]</sup>

Abbildung 3.27b zeigt das 2D-WWRD Beugungsmuster von BPF-PDI. Das bei 30°C aufgenommene Beugungsmuster zeigt deutlich das charakteristische Streumuster einer diskotisch kolumnaren Anordnung. Die Auswertung der äquatorialen Reflexe weist auf eine Anordnung der Kolumnen in einer hexagonalen Elementarzelle mit einem Gitterparameter von 2.1 nm hin. Die meridionalen Reflexe im Weitwinkelbereich zeigen einen  $\pi$ - $\pi$ -Abstand von 0.35 nm. Die zusätzlichen schwachen off-meridionalen Reflexe entsprechen einem Ebenenabstand von 0.7 nm. Dies impliziert eine rechtwinklige Anordnung benachbarter PDI Grundkörper, wie es schon für andere Rylene<sup>[78]</sup> und Diskoten<sup>[79]</sup> beobachtet wurde.

In der durch drop-casting hergestellten Mischung sind nur schwach ausgeprägte Streumuster von geringer Intensität erkennbar (siehe Abbildung 3.27c).

Eine Erhöhung der Ordnung in den Domänen von HBC und PDI konnte durch Tempern bei 135°C erreicht werden. Zum einen nimmt die Intensität der Reflexionen der getemperten Filme zu (siehe Abbildung 3.25), und zum anderen können in der 2D-WWRD-Messung die Reflexe der Einzelkomponenten (ausschließlich!) beobachtet werden (siehe Abbildung 3.26d). Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen der Messung an den Filmen (siehe Abbildung 3.25) und deuten auf eine Phasenseparation zwischen BPF-PDI und HBC-C<sub>12</sub> hin.

Es stellt sich die Frage, warum das System aus BPF-PDI und HBC-C<sub>12</sub> in Lösung DA-Dimere bildet und im Film zur Phasenseparation neigt. Aufgrund der DA-Vororientierung in Lösung wäre eher eine alternierende intrakolumnare Stapelung nach dem ADADAD-Muster zu erwarten gewesen.

Eine mögliche Erklärung sind die starken Löslichkeitsunterschiede zwischen BPF-PDI und HBC-C<sub>12</sub> in Chloroform. So ist es denkbar, dass aufgrund seiner

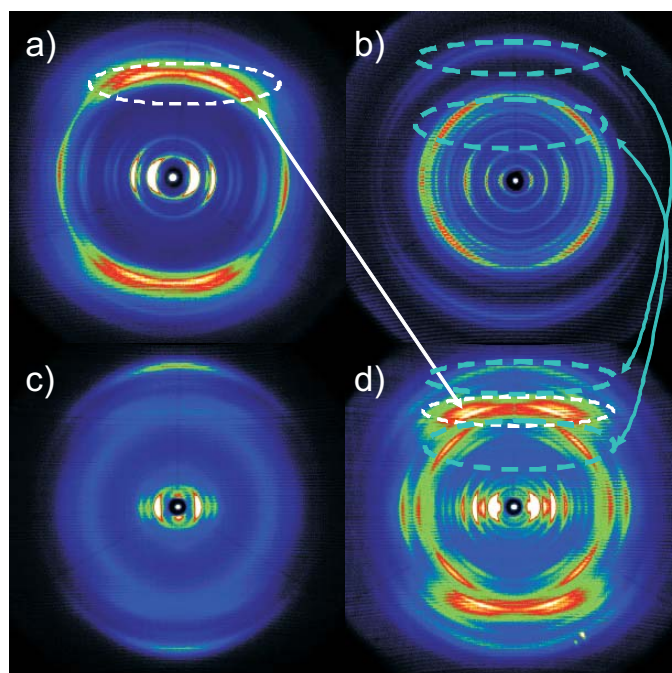


Abbildung 3.27: 2D-WWRD Beugungsmuster von: (a) HBC-C<sub>12</sub>, (b) BPF-PDI, (c) HBC-C<sub>12</sub>/BPF-PDI 1:1 vor dem Tempern, (d) HBC-C<sub>12</sub>/BPF-PDI 1:1 nach dem Tempern.

geringen Löslichkeit, BPF-PDI, das im Gleichgewicht mit dem Dimer auch als Monomer vorliegt, beim Verdunsten des Lösungsmittels schnell ausfällt, das Gleichgewicht verschiebt und es so zur Phasenseparation zwischen Donor und Akzeptor kommt.

*Wang et al.* beschreiben ein ähnliches Phänomen. Sie konnten zeigen, dass die Phasenseparation zwischen verschiedenen Truxenderivaten von der Löslichkeit der Komponenten und der relativen Konzentration von Donor und Akzeptor abhängt.<sup>[75]</sup>

#### 3.1.7 Ergebnisse und Diskussion

Mit der Synthese von BPF-PDI ist die Darstellung eines neuen Perylenderivats mit außergewöhnlichen Eigenschaften gelungen. Durch Einführen der verzweigten Perfluoralkylketten unterscheidet sich das Molekül in seinen supramolekularen Eigenschaften deutlich von bisher bekannten Perylendiimiden mit

verzweigten Alkylketten.

Die Bildung eines stabilen Donor/Akzeptor-Paars in Lösung überrascht und kann nur durch den Einfluss der Perfluoralkylketten des BPF-PDI erklärt werden. Neben den starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit attraktive C-H $\cdots$ F-C-Wechselwirkungen für die Bildung und Stabilisierung des Dimers verantwortlich.

Durch 2D-WWRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass das System BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub> im Film, im Gegensatz zu einem System aus PDI7 und HBC-C<sub>12</sub>, keine alternierende intrakolumnare Anordnung nach dem Muster ADADAD bildet, sondern phasensepariert. Die Größenordnung dieser Phasenseparation lässt sich nicht eindeutig bestimmen, liegt aber unter jener die von *Schmidt-Mende et al.* beobachtet wurde<sup>[23]</sup> (eine Visualisierung mittels AFM ist nicht möglich).

Dass die Phasenseparation in der festen Phase aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen fluorierten und nichtfluorierten Alkylketten zustande kommt, scheint angesichts der Dimerbildung in Lösung unwahrscheinlich. Vielmehr sind starke Löslichkeitsunterschiede zwischen BPF-PDI und HBC-C<sub>12</sub> für die Phasenseparation verantwortlich zu machen.

Die beobachtete Phasenseparation macht das System BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub> zu einem interessanten Kandidaten für die aktive Schicht in *bulk-heterojunction-Solarzellen*. Die dadurch entstehenden Grenzflächen zwischen Donor- und Akzeptorbereichen sollten zu einer deutlich erhöhten Effizienz der Zellen führen, zumal die Phasenseparation auf einer kleinen Größenordnung stattfindet, die mit optischer und Rasterkraftmikroskopie nicht mehr auflösen ist. Andere Systeme aus PDI und HBC zeigen entweder keine Phasenseparation<sup>[38,39]</sup> oder in einer Größenordnung, die mit Rasterkraftmikroskopie visualisierbar ist.<sup>[23]</sup>

## 3.2 Perylendiimid mit verzweigten Alkoxyketten

Diskotische Flüssigkristalle sind vielversprechende Materialien für die organische Elektronik.<sup>[80]</sup> Bestehend aus einem aromatischen Kern und ungeordneten Alkyl- und Alkoxy substituenten in der Peripherie, neigen diese Verbindungen, aufgrund von Nanophasenseparation und Wechselwirkung der aromatischen Kerne, zur Selbstorganisation in kolumnaren supramolekularen Strukturen und sind deshalb im Hinblick auf die Entwicklung *molekularer Drähte* von großem Interesse.<sup>[18,81]</sup> Des Weiteren wird durch die flüssigkristalline Phase die Verarbeitung erleichtert und die Selbstheilung beschädigter Strukturen ermöglicht.<sup>[37,82]</sup>

Die Selbstorganisation von Perylendiimiden hat in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfahren. Durch die Wahl geeigneter Seitengruppen, Anbindung an ein helikales Rückgrat oder durch Strukturänderung des Kerns kann die supramolekulare Organisation bis hin zur Bildung helikaler kolumnarer Strukturen gesteuert werden.<sup>[83,84]</sup> Perylen und die höheren Rylene bilden helikale Strukturen unterschiedlicher Periodizität, was sich in unterschiedlichen Rotationswinkeln  $\alpha$  zwischen benachbarten Molekülen manifestiert.<sup>[37,85]</sup> Insbesondere für einen Rotationswinkel von  $\alpha = 90^\circ$  erwartet man eine starke Wechselwirkung zwischen den aromatischen Kernen, vorausgesetzt ist die Ausbildung stabiler kolumnarer Strukturen.

Dem geneigten Betrachter stellt sich natürlich die Frage, ob diese Korrelation in der flüssigkristallinen Phase fortbesteht, obwohl die Moleküle hier einer schnellen axialen Rotation auf der  $\mu\text{s}$ -Zeitskala unterworfen sind. Die Rotation von PDI kann, im Gegensatz zu Diskoten mit höherer Symmetrie, nicht als einfacher lokaler Prozess stattfinden. Es bedarf vielmehr einer kooperativen Bewegung innerhalb einer Kolumne, wie dies bereits für Dipol-substituierte HBC gezeigt wurde.<sup>[86]</sup> Axiale Bewegungen mit geringer Winkelauslenkung können im Festkörper aber als lokale Ereignisse angesehen werden.

Es ist davon auszugehen, dass all diese Bewegungsarten einen Einfluss auf die Prozessierbarkeit und die Fähigkeit zur Selbstheilung beschädigter kolumnarer Strukturen haben.

#### 3.2.1 Motivation und Zielsetzung

Ziel ist die Synthese eines Perylenderivats, das eine flüssigkristalline Phase aufweist. Da weder das Perylenderivat mit verzweigten Alkylketten (*PDI7*) noch das mit verzweigten Perfluoralkylketten (*BPF-PDI*) eine Mesophase aufweist, soll ein Perylen mit verzweigten Alkoxyketten synthetisiert und bei entsprechenden Substanzeigenschaften auf sein supramolekulares Verhalten hin untersucht werden.

Durch Fortschritte in der Festkörper-NMR-Spektroskopie<sup>[87-89]</sup> wird es möglich, Struktur und Dynamik eines solchen Systems durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopiemethoden in ihrer natürlichen Häufigkeit zu bestimmen.

Zur Analyse sollen dabei

- <sup>13</sup>C–<sup>1</sup>H-Dipol-Dipol-Kopplungen (DDC) (zeigen das Bewegungsverhalten der C-H-Bindungsrichtung in der Molekülebene), sowie
- die *Anisotropie der chemischen Verschiebung* (CSA) der aromatischen <sup>13</sup>C-NMR-Signale (deren Tensorhauptachse steht senkrecht auf der Molekülebene)

herangezogen werden. Da die Dynamik, unter Zuhilfenahme zweier orthogonaler Tensororientierungen, aufgeklärt wird, erhält man einzigartige Informationen über die lokale Packung und die Geometrie von Rotationsbewegungen.<sup>[90-92]</sup>

Mit Hilfe dieser NMR-Techniken und zweidimensionaler Weitwinkelröntgendiffraktometrie (*2D-WWRD*) soll das Perylendiimid mit verzweigten Alkoxy-substituenten (*branchedtetraethyleneglycol-PDI*, BTEG-PDI) untersucht werden.

#### 3.2.2 Synthesestrategie

Die Darstellung des Perylendiimid mit verzweigten Alkoxy-substituenten **60** in der Imidstruktur erfolgt durch Imidisierung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**13**) mit dem Amin **59** (siehe Abbildung 3.28).



### 3.2 Perylendiimid mit verzweigten Alkoxyketten

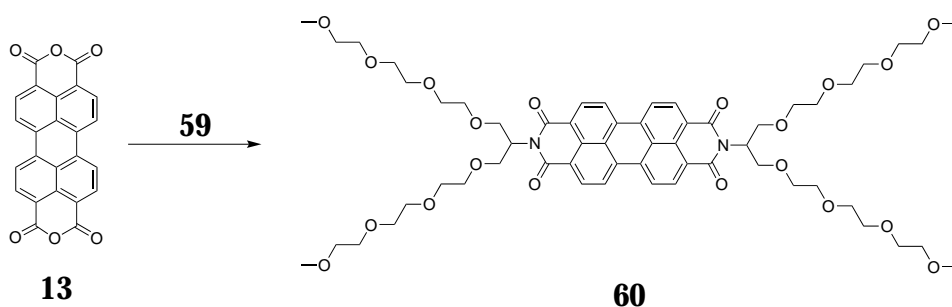


Abbildung 3.28: Darstellung von BTEG-PDI **60**.

Die Synthese des verzweigtenamins mit verzweigten Alkoxyketten **59** beruht auf der Synthese von *Mattern et al.* für ein kürzeres Homologes (siehe Abbildung 3.29).<sup>[93]</sup>

Zunächst wird Serinol (**61**) mit Benzylchlorid (**62**) zu 2-(*N,N*-Dibenzylamino)-1,3-propandiol (**63**) umgesetzt. Durch die Reaktion von Triethylglycolmethylether (**64**) mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**65**) erhält man den aktivierten Ester **66**. Dieser wird mit **63** zum Benzyl-geschützten Amin **67** umgesetzt. Durch Reduktion von **67** erhält man das Amin **59**.

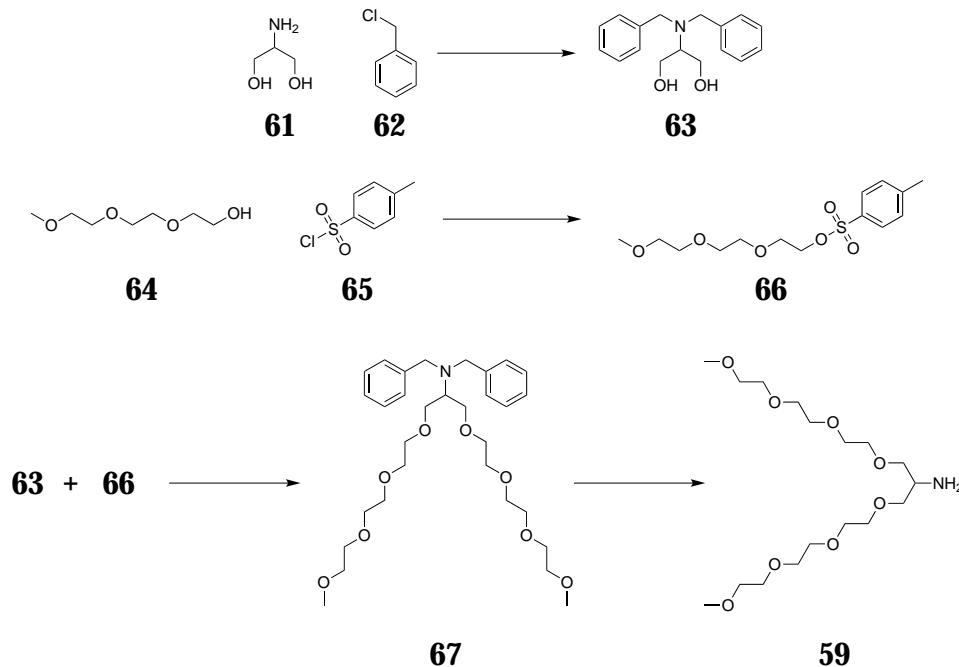


Abbildung 3.29: Darstellung des Amin **59**.

### 3.2.3 Synthese und Charakterisierung

#### Synthese

Zunächst wird Serinol (**61**) zusammen mit einer Base in Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Benzylchlorid rührt man weiter, wobei in einer S<sub>N</sub>-Reaktion **63** gebildet wird.

Um den Triethylenglycolmethylether (**64**) einführen zu können, muss dieser erst aktiviert werden. Man erreicht dies am einfachsten, indem man ihn mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in das Tosylat **66** überführt. Dazu wird **64** mit einer NaOH-Lösung versetzt, p-Toluolsulfonsäurechlorid zugetropft und gerührt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent Ethylacetat) gereinigt. Man erhält das Produkt als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 78%.

Um das geschützte Amin **67** zu erhalten, wird **63** in THF gelöst und mit Natriumhydrid deprotoniert. Nach Ende der Gasentwicklung wird das Tosylat **66** zugetropft und die Reaktionsmischung refluxiert. Nach Aufarbeitung wird das Produkt als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 86% gewonnen.

Im Anschluss erfolgt das Abspalten der Benzylschutzgruppen durch katalytische Hydrierung von **67** an Palladiumkohle unter Wasserstoffatmosphäre in Ethanol. Das Amin **59** kann als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 78% isoliert werden.

Die Imidisierung von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**13**) mit dem Amin **59** (siehe Abbildung 3.28) erfolgt unter Zugabe von Zinkacetat in Imidazol bei 165°C unter Argonatmosphäre über Nacht. Nach Reaktionsende wird das Imidazol durch Vakuumsublimation weitgehend entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Aufgrund der stark polaren Alkoxygruppen dient neutrales Aluminiumoxid als stationäre Phase und Essigsäureethylester als Eluent. Bei der Verwendung von Kieselgel als stationäre Phase wird das Produkt wegen der starken Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Alkoxygruppen und der stationären Phase immobilisiert und geht verloren.

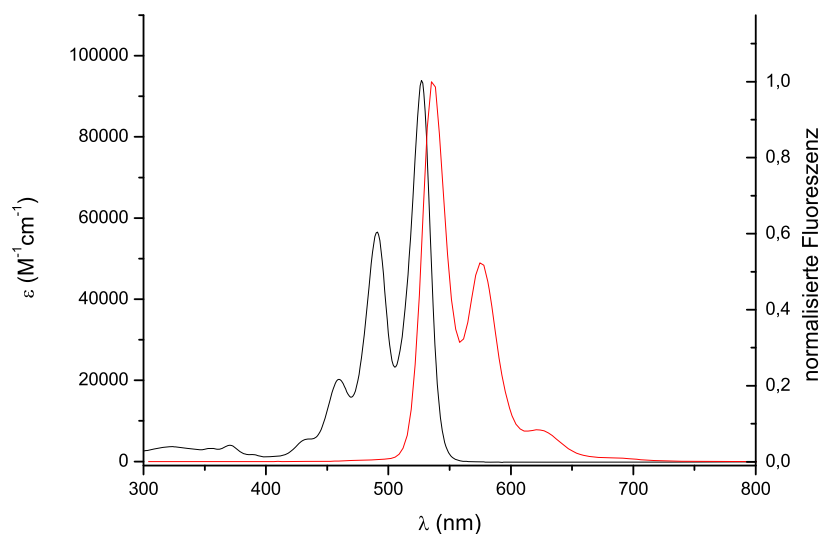


Abbildung 3.30: Absorptions- (schwarze Linie) und Emissionsspektrum (rote Linie) von **60** in Chloroform.

Man erhält das Produkt als wachsartigen roten Feststoff, in einer Ausbeute von 35%. Die für eine Imidisierung eher schlechte Ausbeute ist höchstwahrscheinlich der Instabilität des Amins und des Produkts unter den recht scharfen Reaktionsbedingungen während der Imidisierung geschuldet.

#### Charakterisierung

BTEG-PDI **60** wurde durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert.

**Optische Eigenschaften** Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **60** wurde in Chloroform gemessen (siehe Abbildung 3.30) und zeigt die für unsubstituierte PDI typischen Banden. Bemerkenswert ist der hohe Extinktionskoeffizient von  $\epsilon=94000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

**Phasenverhalten** Kühlt man die isotrope Schmelze von BTEG-PDI ab, zeigt das DSC einen Glasübergang bei 214 K (schwarze Linie in Abbildung 3.31).

### 3 Perylendiimide mit neuen verzweigten Imidsubstituenten

---

Beim Erwärmen (rote Linie) zeigt das Material einen exothermen Kaltkristallisationspeak bei 293 K, was auf eine Rekristallisation des BTEG-PDI hinweist. Im weiteren Verlauf treten zwei endotherme Peaks bei 337 K und 392 K auf. Das Signal bei 337 K markiert den Übergang zwischen der kristallinen und der diskotisch flüssigkristallinen Phase, während der Peak bei 392 K den Übergang in die isotrope Phase anzeigt.

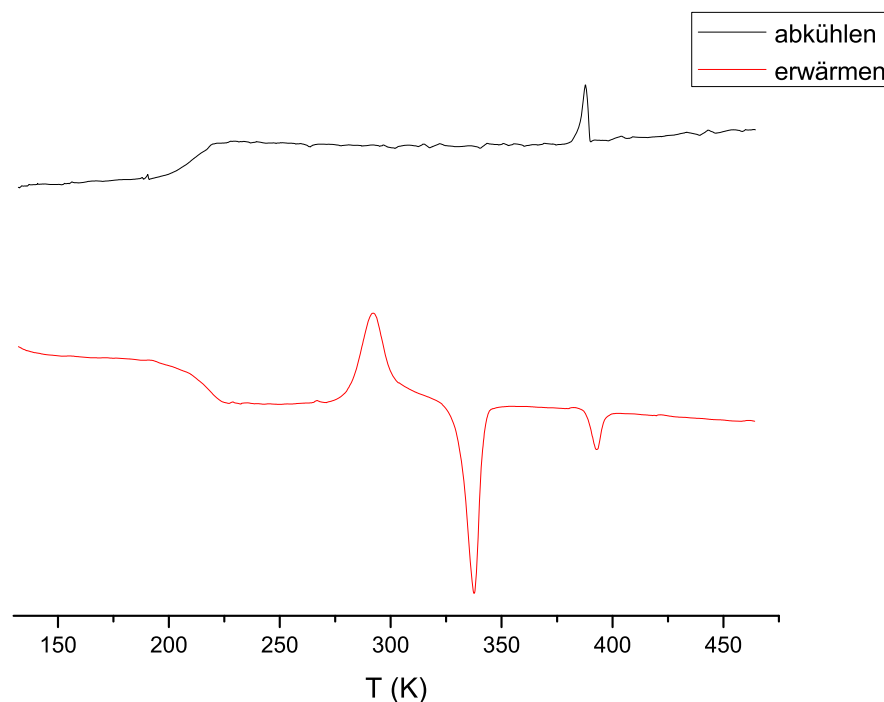


Abbildung 3.31: DSC-Diagramm von BTEG-PDI 60 (10 K/min).

#### 3.2.4 Kooperative Molekülbewegungen innerhalb eines flüssigkristallinen molekularen Drahtes

Die folgenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit *W. Pisula* aus der Arbeitsgruppe von *K. Müllen* und *M. Hansen* aus der Arbeitsgruppe von *H.W. Spiess* durchgeführt.

**Röntgendiffraktometrische Messungen und POM** Das 2D-WWRD Beugungsmuster von BTEG-PDI bei 373 K in der flüssigkristallinen Phase (siehe Abbildung 3.32a) zeigt deutlich das für eine diskotische Anordnung charakteristische Streumuster. Die PDI Bausteine ordnen sich in Kolonnen, welche wiederum hexagonale Elementarzellen mit einem Gitterparameter von 2.23 nm bilden. Die meridionalen Reflexionen im Weitwinkelbereich zeigen einen  $\pi$ - $\pi$ -Abstand von 0.34 nm. Die zusätzlichen schwachen off-meridionalen Reflexe korrespondieren mit einem Ebenenabstand von 0.70 nm, was auf eine rechtwinklige Anordnung benachbarter PDI Moleküle hinweist, wie es bereits für andere diskotische Systeme und BPF-PDI gezeigt werden konnte.<sup>[37]</sup> Kühlt man wieder auf 303 K ab, treten diese Reflexe deutlicher hervor (siehe Abbildung 3.32b), was auf eine Zunahme der Ordnung in der kristallinen Phase hinweist. Der diskotische Charakter von BTEG-PDI wurde mittels POM bestätigt, als die Probe mit 1 K/min aus der isotropen Phase abgekühlt wurde. Abbildung 3.32c zeigt die typischen, zwischen dem Kreuzpolarisatoren schwarz erscheinenden, dendritischen Texturen, die sich beim Erstarren bilden und auf eine homöotrope Anordnung hinweisen.

Anders als in vergleichbaren PDI-Systemen, „stehen“ hier die Kolonnen, wie die 2D-WWRD hexagonalen Muster der Reflexionen zeigen (Abbildung 3.32d), auf der Oberfläche. Man spricht von einer sogenannten face-on-Anordnung (siehe Abbildung 3.33). Andere Perylendiimide mit verzweigten Substituenten in der Imidstruktur (BPF-PDI, PDI7) zeigen eine edge-on-Anordnung, bei der die Kolonnen auf der Oberfläche liegen. Ob sich ein Perylenderivat face- oder edge-on anordnet, lässt sich nur schwer vorhersagen. Neben einer hohen Molekülsymmetrie, einer starken Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem Substrat, ist auch das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase für die Ausbildung einer face-on-Anordnung von großer Bedeutung.<sup>1</sup> Im Fall des BTEG-PDI sind besonders die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Alkoxy substituenten und der Substratoberfläche sowie die flüssigkristalline Phase für die Bildung der face-on-Anordnung verantwortlich.

**Festkörper-NMR-Spektroskopie** Die 2D-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-heteronuclearen Korrelationspektren in Abbildung 3.32(e,f) wurden bei gleichen Temperaturen

---

<sup>1</sup>Persönliche Mitteilung von Dr. W. Pisula, unveröffentlichte Ergebnisse.

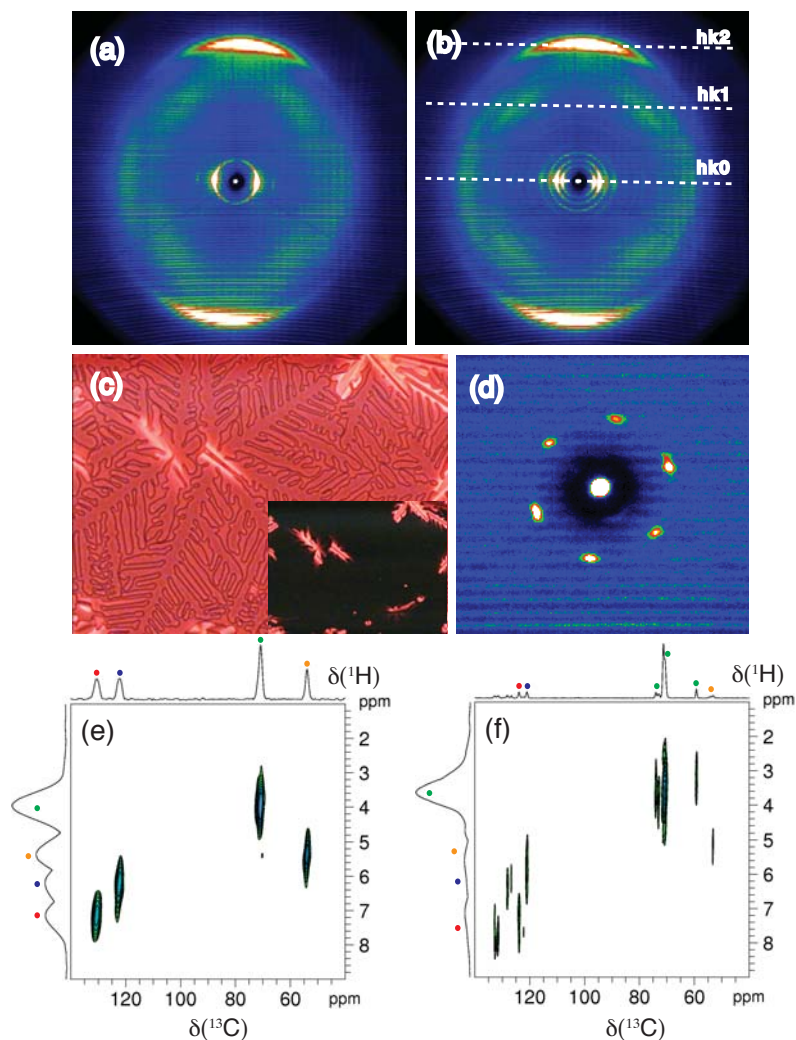


Abbildung 3.32: 2D-WWR-Diffraktogramm von BTEG-PDI bei (a) 373 K und (b) 303 K. (c) Mikroskopische Aufnahme eines homöotrop angeordneten Films zwischen Kreuzpolarisatoren bei 313 K. (d) 2D-WWR-Diffraktogramm des homöotrop angeordneten BTEG-PDI, aufgenommen im Transmissionsmodus bei 303 K. Die 2D- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -REPT-HSQC-NMR-Korrelationspektren in (e) und (f) wurden ebenfalls bei 373 bzw. 303 K aufgenommen.

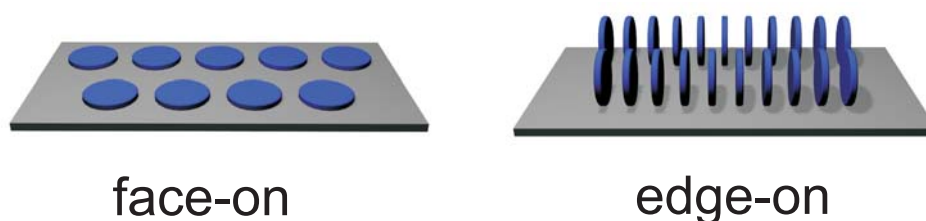


Abbildung 3.33: Schematische Darstellung einer face-on- und einer edge-on-Anordnung.<sup>[94]</sup>

gemessen wie die 2D-WWR-Diffraktogramme. Sie zeigen, dass bei BTEG-PDI im festen Zustand, bei 303 K, sechs unterschiedliche Signale von aromatischen CH-Gruppen beobachtet werden können, die im flüssigkristallinen Zustand, bei 373 K, zu zwei Signalen gemittelt werden.

Die unterschiedliche Packung im festen und im flüssigkristallinen Zustand von BTEG-PDI einerseits und die Linienverschmälerung für die verschiedenen Protonen andererseits lassen auf eine stark unterschiedliche Moleküldynamik in fester und flüssigkristalliner Phase schließen. Zur Charakterisierung dieser Unterschiede wurden ortsspezifische Messungen von  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -heteronuclearen Dipolseitenbanden-NMR-Mustern beider Phasen, unter Verwendung von REPT-HDOR- und REREDOR-Techniken,<sup>[95]</sup> durchgeführt (siehe Abbildung 3.34b,c).

Die erhaltenen Muster zeigen, dass in beiden Phasen beträchtliche Bewegungen der Perylengrundkörper stattfinden. Der geringe Unterschied der molekularen Dynamik in den beiden thermotropen Phasen, wie die Auswertung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DDC-Seitenbandenmuster zeigt, erscheint zunächst ungewöhnlich. Um ein detaillierteres Bild über die Moleküldynamik zu erhalten, werden zusätzlich MAS-NMR-Spektren<sup>2</sup> von BTEG-PDI aufgenommen (siehe Abbildung 3.34d,e). Auffällig sind die signifikanten Änderungen der Einhüllenden  $^{13}\text{C}$ -CSA-MAS-Seitenbanden für die verschiedenen Kohlenstoffsignale beim Übergang von der festen (siehe Abbildung 3.34e) zur flüssigkristallinen Phase (siehe Abbildung 3.34d). Des Weiteren belegen die geringe Zahl von Seitenbanden und der Intensitätszuwachs der isotropen Signale in der flüssigkristallinen Phase eine effektivere Mittelung aufgrund erhöhter Moleküldynamik.

Die Spektren in Abbildung 3.34 stimmen mit einem Modell überein, in dem

---

<sup>2</sup>MAS: Probenrotation am magischen Winkel.





im festen Zustand eingeschränkte Rotationsfluktuationen der PDI-Moleküle dominieren. Diese Fluktuationen treten in der Molekülebene mit Winkeln bis zu  $40^\circ$  auf, enthalten aber auch kleinere „out-of-plane“-Auslenkungen, die die dynamischen Ordnungsparameter auf  $S = 0.43-0.46$  reduzieren. In der flüssigkristallinen Phase rotieren die BTEG-PDI-Moleküle oder bewegen sich mit Sprüngen um  $90^\circ$ , was zur gleichen Mittelung der NMR-Wechselwirkung führt.

Kombiniert man die Ergebnisse aus 2D-WWRD und NMR-Spektroskopietechniken, ergibt sich ein detailliertes Bild von Struktur und Dynamik der PDI-Grundkörper in den Kolonnen von BTEG-PDI:

1. Während im alkylsubstituierten Analogon der Winkel zwischen zwei benachbarten Peryleneinheiten  $35^\circ$  beträgt,<sup>[85]</sup> zeigt die 2D-WWRD, dass sich die-BTEG substituierten Perylene im rechten Winkel zueinander anordnen (siehe Abbildung 3.35). Kühlt man die diskotische Phase ab, wird ein eingefrorener Zustand erreicht, dessen intrakolumnare Packung sich den NMR-spektroskopischen Messungen zufolge signifikant von jener der flüssigkristallinen Phase unterscheidet, während sich die allgemeine Organisation gemäß den Röntgenstreuungsmustern nicht ändert.

Wenigstens sechs verschiedene CH-Signale aromatischer Kohlenstoffatome werden aufgrund der Packung im eingefrorenen Zustand beobachtet, obwohl das Molekül in Lösung nur zwei Signale aufweist.

2. Die Strukturänderung ist entscheidend für die Dynamik des Systems. Während der Kern eines vergleichbaren alkylsubstituierten PDI in der festen Phase starr ist,<sup>[85]</sup> zeigt BTEG-PDI beträchtliche axiale Rotationsfluktuationen mit einer Amplitude von  $\pm 40^\circ$ . Diese Bewegung führt zu einer deutlichen Änderung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DDCs, Details wie die Bewegungsamplitude können aber nicht allein durch die DDC-Seitenbandenmuster bestimmt werden. Die Tatsache, dass die axiale Bewegung in ihrer Amplitude beschränkt ist, wurde aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Seitenbandenmustern abgeleitet, die durch die großen  $^{13}\text{C}$ -CSA-Tensoren mit ihrer Orientierung entlang der Kolonnenachse zustande kommen.

3. In der flüssigkristallinen Phase werden bemerkenswerterweise nur zwei Signale von aromatischen Kohlenstoffatomen beobachtet. Die volle axiale Rotation der verlängerten PDI-Einheiten um die Kolumnenachse wurde sowohl in den DDC- als auch in den CSA-Seitenbandenmustern gefunden. Diese Bewegung mittelt auch die Unterschiede der chemischen Verschiebung, die durch die Anordnung der Moleküle in der festen Phase entstehen. Die DCC-Seitenbandenmuster zeigen, dass die Molekülebenen der PDI-Moleküle in den Kolumnen parallel zueinander angeordnet bleiben ( $S_p = 2S_{DDC} \approx 0.95$ ). Dieses Verhalten erinnert an diskotische Phasen von Triphenylenderivaten, die in engen Temperaturbereichen flüssigkristalline Phasen mit hoch geordneten Kolumnen bilden.<sup>[80]</sup>

Der einfachste Bewegungsprozess, der mit allen Beobachtungen vereinbar ist, ist eine *kooperative* 90°-Rotation der PDI-Moleküle um die Kolumnenachse in der flüssigkristallinen Phase (siehe Abbildung 3.35). Während die beschränkten Winkelfluktuationen in der festen Phase als lokale Prozesse anzusehen sind, entwickelt sich in der flüssigkristallinen Phase eine hoch kooperative Dynamik, die die Korrelationen zwischen zwei benachbarten PDI-Molekülen während der axialen Rotation aufrechterhält. Solche kooperativen, dynamischen Moden sind ohne Zweifel von besonderer Bedeutung beim Aufbringen kolumnarer diskotischer Systeme auf Oberflächen.<sup>[79]</sup>

#### 3.2.5 Ergebnisse und Diskussion

Mit der Synthese von BTEG-PDI **60** gelang die Darstellung eines Perylendiimids mit außergewöhnlichen supramolekularen Eigenschaften. Das Molekül zeigt im Gegensatz zu BPF-PDI **37** und PDI7 eine flüssigkristalline Phase zwischen 64° und 119°C. Die face-on-Orientierung der Kolumnen auf Oberflächen ist bemerkenswert und im Hinblick auf eine potentielle Anwendung in Solarzellen von großem Interesse.

Durch die Kombination von 2D-WWRD und modernen NMR-Techniken konnten die Bewegungsprozesse der kolumnaren Anordnungen von **60** in der festen als auch in der flüssigkristallinen Phase untersucht werden. Besonders die beobachtete *kooperative* 90°-Rotation der PDI-Moleküle um die

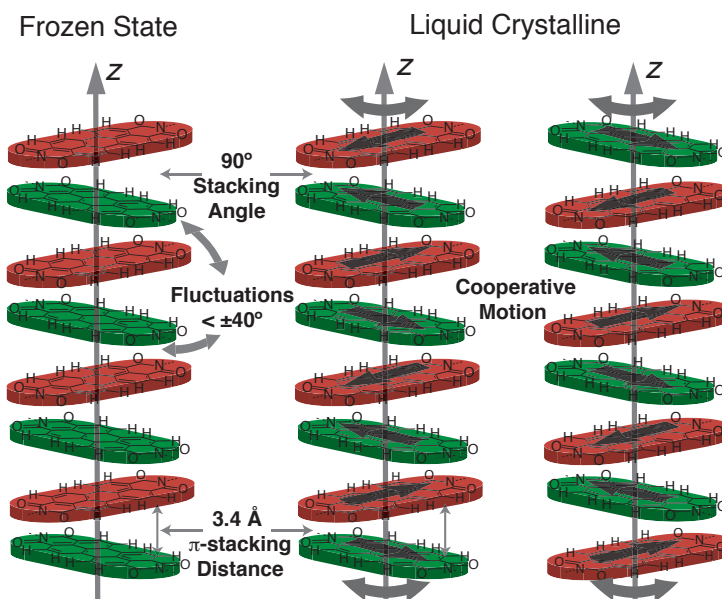


Abbildung 3.35: Axiale Bewegungen von BTEG-PDI in seinen beiden thermotropen Phasen. Im eingefrorenen Zustand finden Fluktuationen in der Molekülebene unabhängig voneinander statt. In der flüssigkristallinen Phase findet eine kooperative, spiralförmige Bewegung von  $90^\circ$  um die Kolumnenachse statt.

Kolumnenachse in der flüssigkristallinen Phase überrascht und verdeutlicht die hohe Stabilität starker Wechselwirkungen innerhalb der kolumnaren Anordnung.

### 3.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Synthese von zwei neuen Perylendiimiden beschrieben. BPF-PDI **37** und BTEG-PDI **60** unterscheiden sich deutlich in ihren supramolekularen Eigenschaften, sowohl untereinander als auch von bisher bekannten Perylendiimidderivaten. Die beiden Verbindungen zeigen das große Potential, das in der Variation der Imidsubstituenten liegt. Durch das Einführen aliphatischer, fluorierter oder stark hydrophiler Substituenten lassen sich Moleküleigenschaften wie Löslichkeit, Phasenverhalten und Packung deutlich beeinflussen. Die supramolekularen Eigenschaften hängen, wie sich gezeigt hat, stark von der Art der Imidsubstitution ab, was eine Steuerung der Materialei-

enschaften ermöglicht. So ist für die Zukunft die Darstellung und Charakterisierung von asymmetrisch substituierten PDI-Derivaten sowie die Synthese und Untersuchung der homologen Terrylenderivate von großem Interesse.

## 3.4 Literaturverzeichnis

- [1] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–5.
- [2] Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693–3723.
- [3] Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233–1271.
- [4] Roncali, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1719–1730.
- [5] Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- [6] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789–1791.
- [7] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15–26.
- [8] Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091–1098.
- [9] Darling, S. B. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1152–1204.
- [10] Imahori, H.; Hagiwara, K.; Aoki, M.; Akiyama, T.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Shirakawa, M.; Sakata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11771–11782.
- [11] Peeters, E.; van Hal, P. A.; Knol, J.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10174–10190.
- [12] Samorì, P.; Fechtenkötter, A.; Böhme, T.; Jäckel, F.; Müllen, K.; Rabe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11462–11467.
- [13] Tchebotareva, N.; Yin, X. M.; Watson, M. D.; Samorì, P.; Rabe, J. P.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9734–9739.
- [14] Samorì, P.; Yin, X. M.; Tchebotareva, N.; Wang, Z. H.; Pakula, T.; Jackel, F.; Watson, M. D.; Venturini, A.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3567–3575.

- [15] Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F.; Liu, S.-G.; Echegoyen, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467–7479.
- [16] Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267–1300.
- [17] Grimsdale, A.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592–5629.
- [18] Wu, J. S.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [19] Samorì, P.; Severin, N.; Simpson, C. D.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9454–9457.
- [20] Hill, J. P.; Jin, W.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2004**, *304*, 1481–1483.
- [21] Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Suna, Y.; Ishii, N.; Saeki, A.; Seki, S.; Tagawa, S.; Taniguchi, M.; Kawai, T.; Aida, T. *Science* **2006**, *314*, 1761–1764.
- [22] Räder, H. J.; Rouhanipour, A.; Talarico, A. M.; Palermo, V.; Samorì, P.; Müllen, K. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 276–280.
- [23] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119–1122.
- [24] Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, *14*, 1564–1579.
- [25] Halls, J. J. M.; Friend, R. H. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1307–1308.
- [26] Im, C.; Tian, W.; Bassler, H.; Fechtenkötter, A.; Watson, M. D.; Müllen, K. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 683–686.
- [27] De Schryver, F.; Vosch, T.; Cotlet, M.; van der Auweraer, M.; Müllen, K.; Hofkens, J. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 514–522.
- [28] Dinelli, F.; Capelli, R.; Loi, M. A.; Murgia, M.; Muccini, M.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1416–1420.
- [29] Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Noguez, C.; Pan, X.; Garnier, F. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242–5.
- [30] Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Bredas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436–4451.

### 3 Literaturverzeichnis

---

- [31] Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6523–6526.
- [32] Dittmer, J. J.; Lazzaroni, R.; Leclère, P.; Moretti, P.; Granström, M.; Petritsch, K.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Brédas, J. L.; Rost, H.; Holmes, A. B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 53–61.
- [33] Würthner, F.; Chen, Z. J.; Hoeben, F. J. M.; Osswald, P.; You, C. C.; Jonkheijm, P.; von Herrikhuyzen, J.; Schenning, A.; van der Schoot, P.; Meijer, E. W.; Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10611–10618.
- [34] Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 96–100.
- [35] Stabel, A.; Herwig, P.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1609–11.
- [36] Nolde, F.; Qu, J.; Kohl, C.; Pschirer, N. G.; Reuther, E.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3959–3967.
- [37] Nolde, F.; Pisula, W.; Müller, S.; Kohl, C.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3715–3725.
- [38] Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Robertson, J. W. F.; Nolde, F.; Kohl, C.; Müllen, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 834–838.
- [39] Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Robertson, J. W. F.; Nolde, F.; Kohl, C.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 819–823.
- [40] Lemaire, V.; Da Silva Filho, D. A.; Coropceanu, V.; Lehmann, M.; Geerts, Y.; Piris, J.; Debije, M. G.; Van de Craats, A. M.; Senthilkumar, K.; Siebbeles, L. D. A.; Warman, J. M.; Bredas, J. L.; Cornil, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3271–3279.
- [41] Bayer, A.; Zimmermann, S.; Wendorff, J. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 1–22.
- [42] Warman, J. M.; Van De Craats, A. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 41–72.
- [43] Smart, B. E. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Aspects*; Plenum Press, New York, 1994.
- [44] Lobko, T. A.; Ostrovskii, B. I.; Pavluchenko, A. I.; Sulianov, S. N. *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 361–76.

- [45] Ostrovskii, B. I. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 131–57.
- [46] Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Mondeshki, M.; Piris, J.; Schnell, I.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3634–3640.
- [47] Loiseau, J.; Fouquet, E.; Fish, R. H.; Vincent, J.-M.; Verlhac, J.-B. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *108*, 195–197.
- [48] Kaplanek, R.; Briza, T.; Havlik, M.; Dolensky, B.; Kejik, Z.; Martasek, P.; Kral, V. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 386–390.
- [49] Sen, S.; Roach, S. L. *Synthesis* **1995**, 756–758.
- [50] Swamy, K. C. K.; Kumar, N. N. B.; Balaraman, E.; Kumar, K. V. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2551–2651.
- [51] Langhals, H. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641–4645.
- [52] Wipf, P.; Reeves, J. T. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5139–5142.
- [53] Twieg, R. J.; Rabolt, J. F. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1806–11.
- [54] Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7390–7398.
- [55] Job, P. *Annales de Chimie* **1928**, *9*, 113–203.
- [56] Hirose, K. Determination of Binding Constants. In *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*; Schalley, C., Hrsg.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007; S 17–54.
- [57] Kastler, M.; Pisula, W.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4286–4296.
- [58] Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Ragni, R. *Chem. Commun.* **2007**, 1003–1022.
- [59] Hasegawa, T.; Inukai, K.; Kagoshima, S.; Sugawara, T.; Mochida, T.; Sugiura, S.; Iwasa, Y. *Chem. Commun.* **1997**, 1377–1378.
- [60] Howard, J. A. K.; Hoy, V. J.; OHagan, D.; Smith, G. T. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12613–12622.
- [61] Reichenbacher, K.; Suss, H. I.; Hulliger, J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22–30.

### 3 Literaturverzeichnis

---

- [62] An, B.-K.; Gihm, S. H.; Chung, J. W.; Park, C. R.; Kwon, S.-K.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3950–3957.
- [63] Emmerling, F.; Orgzall, I.; Dietzel, B.; Schulz, B. W.; Reck, G.; Schulz, B. *J. Mol. Struct.* **2007**, *832*, 124–131.
- [64] Shimoni, L.; Carrell, H. L.; Glusker, J. P.; Coombs, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8162–8.
- [65] Desiraju, G.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond: Applications to Structural Chemistry and Biology*; Oxford University Press, Oxford, 1999; S 528.
- [66] Pisula, W.; Tomovic, Z.; Stepputat, M.; Kolb, U.; Pakula, T.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2641–2647.
- [67] Boswell, P. G.; Lugert, E. C.; Rabai, J.; Amin, E. A.; Bühlmann, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16976–16984.
- [68] De Luca, G.; Liscio, A.; Maccagnani, P.; Nolde, F.; Palermo, V.; Müllen, K.; Samorì, P. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3791–3798.
- [69] De Luca, G.; Liscio, A.; Nolde, F.; Scolaro, L. M.; Palermo, V.; Müllen, K.; Samorì, P. *Soft Matter* **2008**, *4*, 2064–2070.
- [70] Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I.; Kotsev, S. N.; Thompson, R. L. *Langmuir* **1997**, *13*, 6669–6682.
- [71] Lo Nostro, P.; Ku, C. Y.; Chen, S. H.; Lin, J. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10858–10864.
- [72] Palermo, V.; Samorì, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 4428–4432.
- [73] Chiesa, M.; Buergi, L.; Kim, J.-S.; Shikler, R.; Friend, R. H.; Siringhaus, H. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 559–563.
- [74] Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Hinsch, A.; Lux-Steiner, M. C.; Sariciftci, N. S. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 269–274.
- [75] Wang, J.-Y.; Yan, J.; Ding, L.; Ma, Y.; Pei, J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1746–1752.
- [76] Pisula, W.; Tomovic, Z.; El Hamaoui, B.; Watson, M. D.; Pakula, T.; Müllen, K. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 893–904.



- [77] Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Spiess, H. W.; Saalwächter, K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6408–6418.
- [78] Hansen, M. R.; Schnitzler, T.; Pisula, W.; Graf, R.; Müllen, K.; Spiess, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4621–4624.
- [79] Feng, X.; Pisula, W.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14116.
- [80] Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- [81] Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *Chem. Commun.* **2005**, 3245–3258.
- [82] Percec, V.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Shiyanovskaya, I.; Singer, K. D.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A.; Schnell, I.; Rapp, A.; Spiess, H. W.; Hudson, S. D.; Duan, H. *Nature* **2002**, *419*, 384–387.
- [83] Engelkamp, H.; Middelbeek, S.; Nolte, R. J. M. *Science* **1999**, *284*, 785–788.
- [84] Hernando, J.; de Witte, P. A. J.; van Dijk, E.; Kortarik, J.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E.; Garcia-Parajo, M. F.; van Hulst, N. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4045–4049.
- [85] Hansen, M. R.; Graf, R.; Sekharan, S.; Sebastiani, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5251–5256.
- [86] Elmahdy, M. M.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Spiess, H. W.; Dou, X.; Müllen, K. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 107801.
- [87] Lesage, A.; Bardet, M.; Emsley, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10987–10993.
- [88] Brown, S. P.; Spiess, H. W. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4125–4155.
- [89] Brown, S. P. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *50*, 199–251.
- [90] Spiess, H. W.; Schweitzer, D.; Häberle, U. *J. Magn. Reson.* **1973**, *9*, 444–460.
- [91] Schweitzer, D.; Spiess, H. W. *J. Magn. Reson.* **1974**, *15*, 529–539.
- [92] Graf, R.; Ewen, B.; Spiess, H. W. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 041104.
- [93] Samudrala, R.; Zhang, X.; Wadkins, R. M.; Mattern, D. L. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 186–193.
- [94] Kastler, M. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
- [95] Saalwächter, K.; Schnell, I. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *22*, 154–187.



## 4 Multichromophore auf Basis ethinylverbrückter Perylendiimide

„The step-by-step synthesis of long molecular chains containing a repeating unit is illustrated by Fischer’s synthesis of polypeptides. Reactions of polymerization, however, lead to the formation of polymeric chains in a single operation.... It is true that synthetic linear high polymers are invariably mixtures whose molecules are chains of slightly differing lengths.... Nevertheless, it must be admitted that a molecule does not lose any of its definiteness as an entity (because) it cannot be completely separated from other similar but slightly different molecules.“

Wallace Carothers 1931 in *Chemical Reviews*<sup>[1]</sup>

Im Jahr 1920 schlug Staudinger die Existenz organischer „hochmolekularer Verbindungen“ vor<sup>[2]</sup> und begründete mit dieser Annahme die moderne Makromolekulare Chemie. Die wissenschaftliche und industrielle Bedeutung dieser Materialien wurde schnell offensichtlich und das Interesse an der Synthese *monodisperser* hochmolekularer Verbindungen trat zunächst in den Hintergrund.

Erst 60 Jahre später rückten die bahnbrechenden Arbeiten von *F. Vögtle*,<sup>[3]</sup> *J. M. J. Fréchet*<sup>[4,5]</sup> und *D. A. Tomalia*<sup>[6]</sup> die Synthese dendritischer Makromoleküle in den Fokus von Wissenschaft und Forschung.

### 4.1 Einleitung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese von ethinylverbrückten Multichromophoren. Die Farbstoffe sollen in wohldefinierte nanoskopische

Systeme integriert werden. Da im Hinblick auf photophysikalische Untersuchungen eine definierte räumliche Anordnung der Chromophore unabdingbar ist, sind formpersistente *Dendrimere* als Träger der Chromophoruntereinheiten von besonderem Interesse.

Da die Synthese von Dendrimeren mit hohem synthetischem Aufwand verbunden ist, beschäftigt sich der zweite Teil dieses Kapitels mit der Synthese von hochverzweigten Polymeren auf Basis von PDI-Monomeren. Es soll geprüft werden, ob auf diese Weise ein einfacherer Weg zu ethinylverbrückten Multichromophoren zugänglich ist, der unter Umständen auch das Tor zu einer kommerziellen Nutzung dieser Substanzklasse öffnen kann.

### 4.1.1 Dendrimere

Bei Dendrimeren handelt es sich um hochverzweigte, monodisperse Polymere.<sup>[7]</sup> Der Name Dendrimer leitet sich von den griechischen Wörtern für Baum (*dendros*) und Teil (*meros*) ab. Der Ausdruck wurde von *D. A. Tomalia* gewählt, da ihn die Struktur der Moleküle an die Äste eines Baums erinnerten.<sup>[8]</sup>

Dendrimere werden durch den Einsatz von  $AB_n$ -Monomeren aufgebaut. Das Besondere an den Monomeren ist, dass sie zum einen über reaktive - und zum anderen über geschützte bzw. maskierte Gruppen verfügen. Der Synthese liegt das Prinzip zu Grunde, dass sich Aufbau- und Aktivierungsschritte abwechseln. Dadurch wird eine unkontrollierte Polymerisation verhindert und man erhält Zugang zu monodispersen Makromolekülen (siehe Abbildung 4.1).

Beim Aufbau von Dendrimeren wird zwischen divergenter und konvergenter Synthese unterschieden. Bei der divergenten Methode wird die Synthese mit einem Kernbaustein begonnen und das Molekül sukzessive durch alternierende Aufbau- und Aktivierungsschritte aufgebaut.<sup>[9]</sup> Im Fall der konvergenten Methode werden zunächst die Dendrimeräste synthetisiert und dann mit dem Kernbaustein umgesetzt (siehe Abbildung 4.1).<sup>[4]</sup>

*F. Vögtle* publizierte im Jahr 1978 als erster die Synthese eines Poly(propylenimin)-Dendrimers.<sup>[3]</sup> In den folgenden Jahren folgten eine Vielzahl weiterer Dendrimerarchitekturen wie die Poly(amidoamin)-

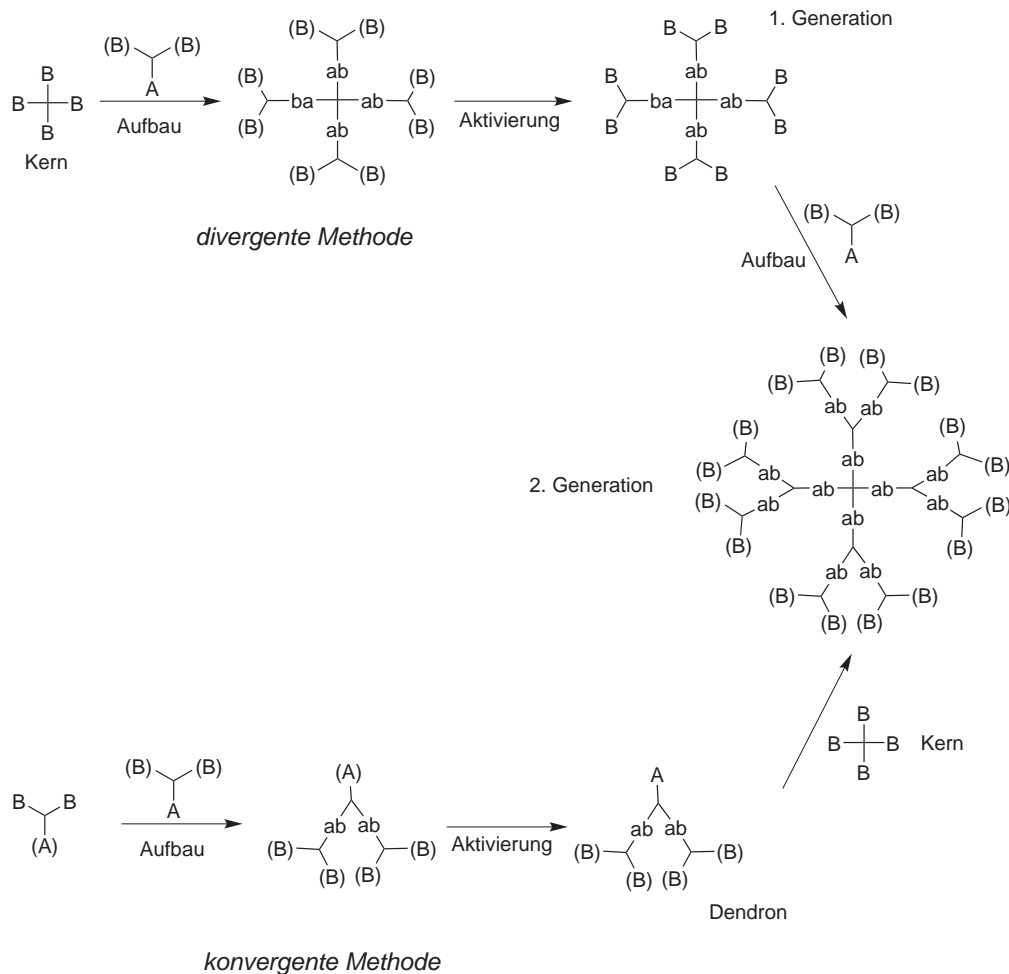


Abbildung 4.1: Konvergente und divergente Darstellung von Dendrimeren.

Dendrimere von *D. A. Tomalia*<sup>[6]</sup> und die Poly(phenylenether)-Dendrimere von *J. M. J. Fréchet*.<sup>[4,5]</sup> Die erwähnten Dendrimere sind aus flexiblen Verzweigungseinheiten aufgebaut. Ihre räumliche Struktur und Form ist deshalb stark von äußeren Faktoren wie Lösungsmittel, Druck oder Temperatur abhängig.

Daneben kennt die Literatur zahlreiche formpersistente Dendrimere. Sie bestehen aus formstabilen steifen Verzweigungsbausteinen, die eine Formveränderung des Dendrimers unterdrücken. Die Bandbreite reicht hier von Dendrimeren die keinerlei Formveränderung zu lassen<sup>[10,11]</sup> und Dendrimeren bei denen eine Rotation der einzelnen Verzweigungseinheiten

möglich ist. Zu letzteren Zählen die Poly(phenylenethinylen)-Dendrimere von *J. S. Moore*<sup>[12]</sup> sowie die Polyphenylen-Dendrimere von *K. Müllen*.<sup>[13]</sup>

**Poly(phenylenethinylen)-Dendrimere** Da die im ersten Teil dieses Kapitels beschriebenen Multichromophore auf Poly(phenylenethinylen)-Dendrimere basieren, sollen sie an dieser Stelle eingehender beschrieben werden.

Poly(phenylenethinylen)-Dendrimere wurden das erste Mal im Jahr 1994 von *Moore et al.* beschrieben.<sup>[12]</sup> Der Aufbau der Dendrimere erfolgt über eine Palladium-katalysierte Sonogashira-Hagihara-Kupplung<sup>[14]</sup> eines Arylhalogens mit einer terminalen Acetylen-Einheit. Die in der Regel guten bis sehr guten Ausbeuten der Sonogashira-Hagihara-Kupplung sind unabdingbar für den Aufbau monodisperser Dendrimere. Als Wiederholungseinheiten dienen in der 3- und 5-Position substituierte Phenylacetyleneinheiten. Da diese Wiederholungseinheiten, im Vergleich zu Polyphenylen-Einheiten, relativ klein sind erhält man Zugang zu kompakten formpersistenten Nanoteilchen. Verglichen mit den ebenfalls formstabilen Polyphenylen-Dendrimern liegt ein weiterer Vorteil in der Tatsache, dass Poly(phenylenethinylen)-Dendrimere keine Konstitutions- und/oder Rotationsisomere bilden. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn die Dendrimere mit Farbstoffen beladen werden.<sup>[15,16]</sup> Die räumliche Orientierung und der Abstand der Farbstoffe sind im Hinblick auf photophysikalische Untersuchungen von großer Bedeutung und muss besonders bei einzelmolekülspektroskopischen Messungen beachtet werden.<sup>[17,18]</sup>

*Moore* gelang es, Poly(phenylenethinylen)-Dendrimere sowohl durch divergente als auch durch konvergente Synthese darzustellen. Die konvergente Synthese hat sich insbesondere bei höheren Generationen als vorteilhafter erwiesen, da durch eine Oberflächenfunktionalisierung der Dendronen mit *tert*-Butylgruppen die Löslichkeit stark erhöht werden konnte. *Moore et al.* entwickelten zwei verschiedenen Methoden zur konvergenten Darstellung von Poly(phenylenethinylen)-Dendrimern. Bei der ersten Methode wird die Ethinylfunktion durch eine Trimethylsilyl-Schutzgruppe maskiert<sup>[19]</sup> (siehe Abbildung 4.2, Seite 82). Nach dem Abspalten der TMS-Schutzgruppe wird das Ethinyl-funktionalisierte Dendron **68** mit einem Halogen-funktionalisierten Kernbaustein zum gewünschten Produkt **71** umgesetzt. Bei diesem Vorgehen

entstehen relativ große Mengen des oxidativ gekuppelten Dimers von **68** (Glaser-Kupplung<sup>[20]</sup>), was insbesondere bei höheren Generationen zu niedrigeren Ausbeuten führt.<sup>[21]</sup> Höhere Ausbeuten konnten durch die Maskierung der Halogen-Funktion ermöglicht werden.<sup>[22,23]</sup> Triazin-Gruppen lassen sich mit Methyljodid unter erhöhtem Druck in die entsprechende Iodverbindung umwandeln.<sup>[24]</sup> Auf diese Weise wurde das Dendron **69** in das Iod-funktionalisierte Analoge **70** überführt. **70** lässt sich nun in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit einem Ethinyl-funktionalisierten Kernbaustein zum Dendrimer **71** umsetzen. Die Iod-Funktion erlaubt die Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen, was der Bildung von Glaser-Kupplungsprodukten entgegen wirkt. Des Weiteren wird hier die Halogen-Komponente im Überschuss eingesetzt, was der Entstehung oxidativer Kupplungsprodukte ebenfalls entgegen wirkt.

**Hochverzweigte Polymere** Hochverzweigte Polymere (*Hyperbranched Polymers*, HBP) sind, wie Dendrimere, hochverzweigte Makromoleküle, die großes Interesse auf sich gezogen haben.<sup>[25-29]</sup> Beide Typen von Makromolekülen, HBPs und Dendrimere, haben viele gemeinsame Eigenschaften, wie eine hohe Anzahl von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche und eine sphärische Form. Sie unterscheiden sich aber massiv in der Art ihrer Darstellung. Während Dendrimere in einer aufwändigen Mehrstufensynthese aus alternierenden Aufbau- und Aktivierungsschritten dargestellt werden, können HBPs in einer Einstufenreaktion synthetisiert werden. Der Nachteil der einstufigen Synthese liegt im Verlust der Kontrolle über das Molekulargewicht der Produkte, was oft mit breiten Molmassenverteilungen<sup>[30]</sup> und intramolekularen Cyclisierungen einhergeht.<sup>[31,32]</sup>

Frey *et al.* konnten in Computersimulationen<sup>[33,34]</sup> und Müller<sup>[35]</sup> durch theoretische Berechnungen zeigen, dass durch das Einführen eines multifunktionellen Kerns  $B_n$  in den Polymerisationsprozess die Polydispersität erheblich reduziert werden kann. Frey *et al.* konnten ebenso zeigen, dass durch eine langsame Zugabe des Monomers während der Polymerisation von hochverzweigten Polyglycerolen durch ringöffnende Polymerisation die Polydispersität stark reduziert werden konnte.

Moore *et al.* übertrugen die theoretischen Erkenntnisse von Frey und Müller

#### 4 Multichromophore auf Basis ethinylverbrückter Perylendiimide

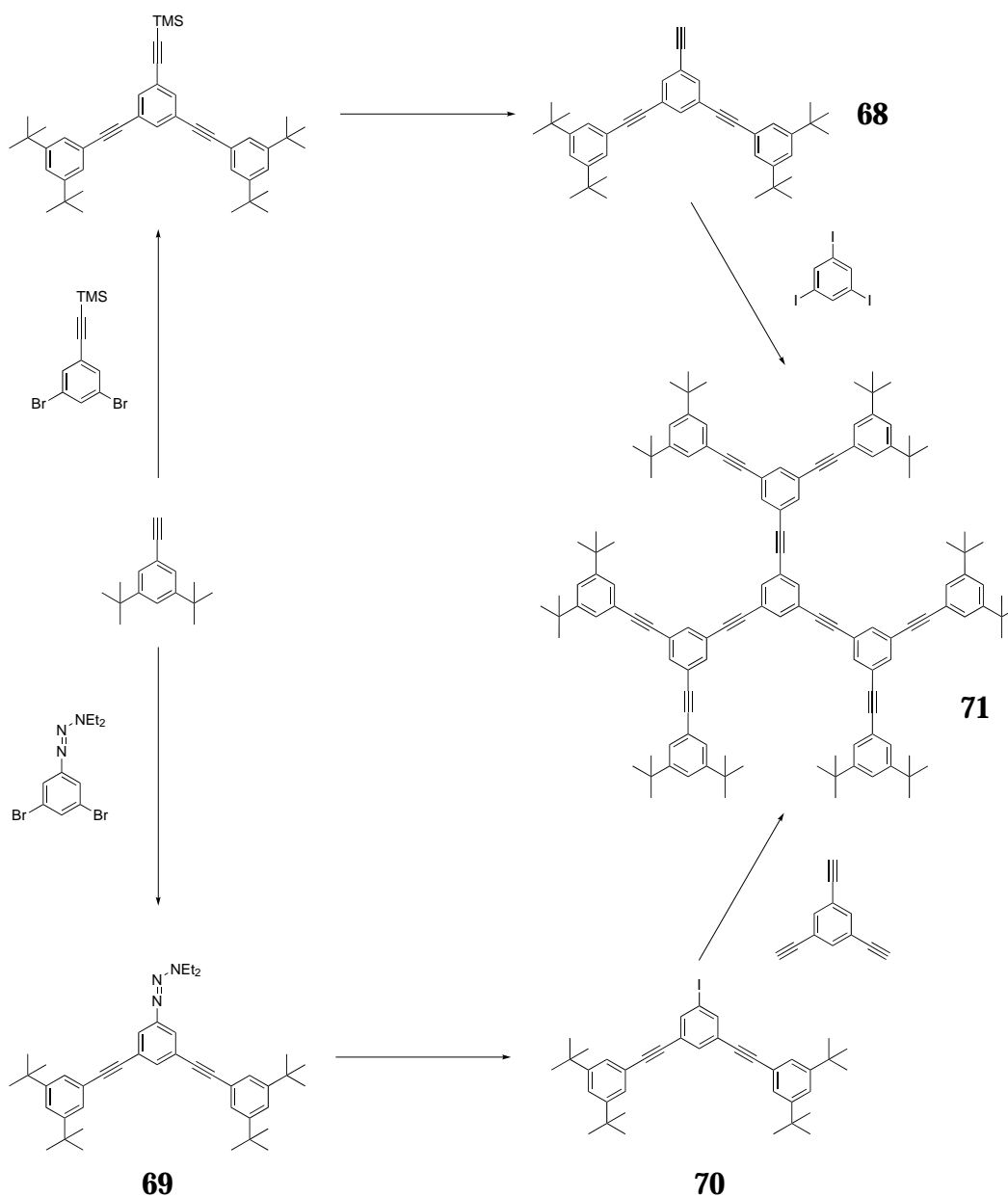


Abbildung 4.2: Konvergente Synthesemethoden zur Darstellung von Poly(phenylenethinylene)-Dendrimern.

sowie die Erfahrungen von Frey betreffend des Einfluss der langsamen Monomerzugabe auf die Polydispersität auf Poly(phenylenethinylene)-Makromoleküle.<sup>[36]</sup> Es gelang die Darstellung von hochverzweigten Poly(phenylenethinylene)-Polymeren durch langsame Zugabe eines



AB<sub>2</sub>-Monomern zu einem multifunktionellen Kern B<sub>n</sub> mit Polydispersitäten von bis zu 1,2. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche der Poly(phenylenethinyl)-HBPs auf einfache Weise funktionalisiert werden kann.

### 4.1.2 Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung

Als Schlüsselreaktion dieses Kapitels soll die Sonogashira-Hagihara-Kupplung vorgestellt und eingehend betrachtet werden. Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung wurde zuerst im Jahr 1975 von *Kenkichi Sonogashira* und *Nobue Hagihara* beschrieben.<sup>[14]</sup> Man versteht unter dieser Reaktion die Kupplung zwischen einem terminalen Alkin mit einem Aryl- oder Vinylhalid (siehe Abbildung 4.3).<sup>[37]</sup>

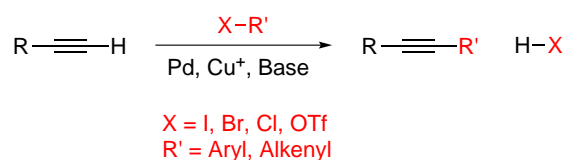


Abbildung 4.3: Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Man benötigt für die Reaktion typischerweise zwei Katalysatoren: einen Palladium(0)-Komplex sowie ein Kupfer(I)-Salz. Durch oxidative Insertion in die Kohlenstoff-Halogenbindung aktiviert der Palladium-Komplex das Aryl- bzw. Vinylhalid. Für diese Reaktion finden in der Regel Phosphin-Palladium-Komplexe wie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) Anwendung. Man kann allerdings auch Palladium(II)-Katalysatoren verwenden, da diese *in situ* durch Oxidation der terminalen Alkine zu den katalytisch aktiven Palladium(0)-Spezies reduziert werden können. Ebenso kann die Oxidation von Triphenylphosphin zu Triphenylphosphinoxid die Reduktion von Palladium(II)-Spezies in Systemen mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-Katalysatoren ermöglichen. Die Kupfer(I)halogenide reagieren mit den Acetylenen zu Kupfer(I)acetylenen die auf diese Weise für die Kupplungsreaktion aktiviert werden.

Da bei der Reaktion Halogenwasserstoffe entstehen, muss das Reaktionsmedium basisch sein, um die sauren Nebenprodukte abfangen zu können. Es werden daher bevorzugt Alkylamine wie Triethylamin, Diethylamin oder Morpholin als Lösungsmittel verwendet. Um gegebenenfalls die Löslichkeit der Reaktanden zu erhöhen, werden oft Ether (zum Beispiel THF) oder Toluol zugesetzt. Da Sauerstoff Nebenreaktionen wie die Glaser-Kupplung fördert, sollten Sonogashira-Hagihara-Kupplungen unter Inertgasbedingungen durchgeführt werden, wobei inzwischen auch sauerstoffstabile Katalysatorsysteme bekannt sind, die eine Reaktion unter Umgebungsbedingungen ermöglichen.

Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist eine Weiterentwicklung der *Stephens-Castro-Reaktion*, bei der das Kupferacetylid *in situ* hergestellt wird und so eine potentiell gefährliche Konzentration dieser explosiven Verbindung während der Reaktion vermieden wird. Auch wenn der Reaktionsmechanismus noch nicht *en detail* verstanden und bewiesen ist, wird von je einem katalytischen Palladium- und Kupferzyklus ausgegangen (siehe Abbildung 4.4).

Der aktive Palladiumkatalysator ist der 14 Elektronenkomplex Pd(0)L<sub>2</sub> **A**, welcher mit einem Arylhalogenid in einer oxidativen Addition in den Pd(II)-Komplex **B** übergeht. Dieser Komplex reagiert in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit einem Kupferacetylid zum Komplex **C**, wobei Kupfer(I)halogenid abgespalten wird. In einer *cis-trans*-Isomerisierung gehen die zunächst *trans*-orientierten Liganden in eine *cis*-Anordnung über. Als abschließende Schritte folgen die reduktive Eliminierung des Produkts und die Regeneration des Katalysators zu **A**. Die größte Unsicherheit in Bezug auf den Kupferzyklus ist die Tatsache, dass die verwendeten Basen wie Diethylamin oder *N,N*-diisopropylethylamin nicht stark genug sind, um die terminalen Acetylene direkt zu deprotonieren. Man vermutet daher, dass die Deprotonierung des Alkins auch nach der Bildung des  $\pi$ -Komplexes **E** möglich ist (siehe Abbildung 4.4). Das entstandene Kupferacetylid **F** kann nun mit dem Palladiumkomplex **B** zu **C** reagieren. Dabei wird das Kupfer(I)halogenid regeneriert. Es wird vermutet, dass das Kupferacetylid **F** auch an der Regeneration der Pd(II)-Spezies beteiligt ist. Hierbei bildet sich zunächst ein Dialkin-PdL<sub>2</sub>-Komplex gefolgt von der redu-

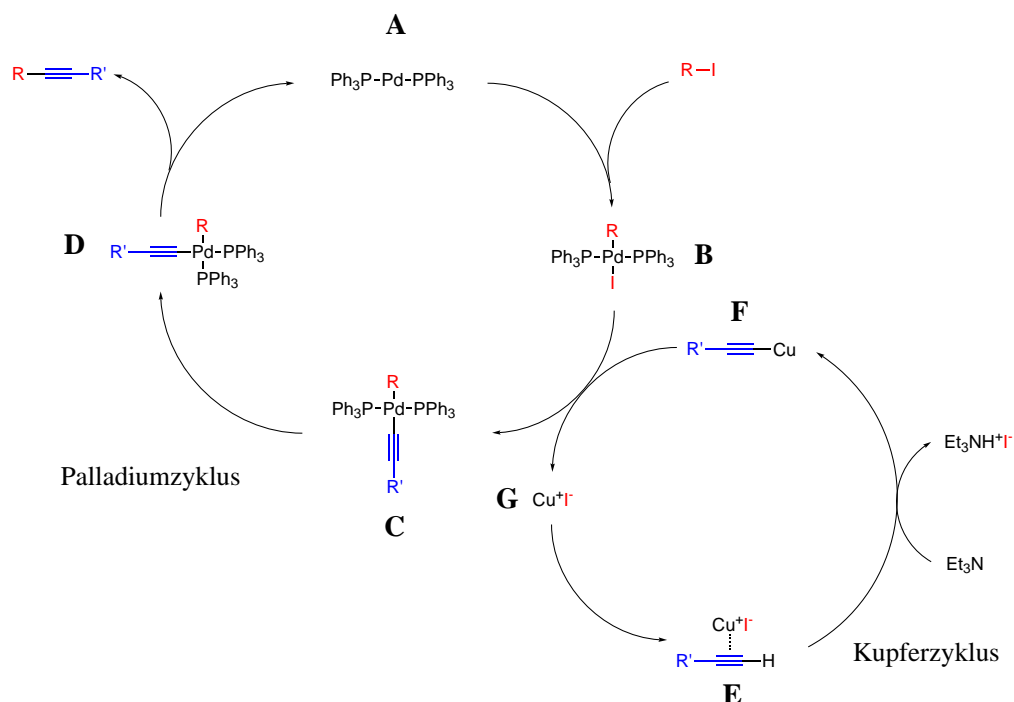


Abbildung 4.4: Reaktionsmechanismus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

tiven Eliminierung von Palladium(0) und der Bildung eines Diacetylen (siehe Abbildung 4.5).

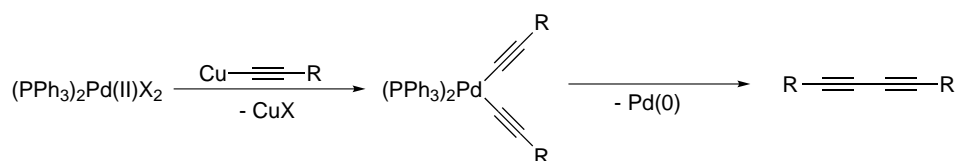


Abbildung 4.5: Diacetylenbildung während der Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Eine häufige Nebenreaktion der Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist die bereits im Jahr 1870 von *Carl Glaser* beschriebene gleichnamige Kupfer-katalysierte Kupplung von zwei terminalen Acetylenen zu einem Diacetylen (siehe Abbildung 4.6).<sup>[38,39]</sup>

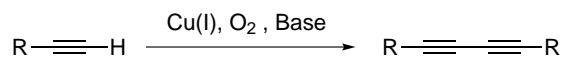


Abbildung 4.6: Glaser-Kupplung.

### 4.1.3 Multichromophore Systeme

In der Natur finden sich multichromophore Systeme zum Beispiel in Lichtsammelkomplexen, wie sie für die Photosynthese von Bedeutung sind, oder in fluoreszenten Proteinen.<sup>[40]</sup> Inzwischen wurden aber auch zahlreiche artifizielle Systeme geschaffen, die als Modellsysteme für das Verständnis von fundamentalen Energietransferprozessen unverzichtbar geworden sind.<sup>[41,42]</sup> Eines der erklärten Ziele bei der Synthese multichromophorer Systeme ist es, eine hohe Anzahl von Farbstoffmolekülen in einem möglichst kleinen Molekülvolumen zu konzentrieren.

Neben dem einfachen Einfärben von Polymeren können Multichromophore auch durch die kovalente Anbindung von Farbstoffen an ein Gerüst oder durch supramolekulare Anordnung von Farbstoffmolekülen erhalten werden. Besonders das Einfärben von Polymeren mit niedermolekularen Farbstoffen und Pigmenten hat industriell weite Verbreitung gefunden. Den Vorteilen wie einfacher und preiswerter Verarbeitung stehen aber auch gewichtige Nachteile gegenüber. So können die nicht kovalent gebundenen Farbstoffe in der Polymermatrix migrieren und lokale Konglomerate bilden.

Durch kovalente Anbindung der Farbstoffe an ein Polymer können migrationsechte Materialien erhalten werden. Abgesehen von eher konventionellen Anwendungen, zum Beispiel dem Einfärben von Kunststoffen, können solche Materialien auch als maßgeschneiderte Komponenten in organischen Solarzellen oder LED zur Anwendung kommen.<sup>[43,44]</sup>

Multichromophore sind auch über supramolekulare Anordnungen zugänglich, so gewinnen *metall organic frameworks* (MOF) immer mehr an Bedeutung als Gastsysteme für fluoreszente Farbstoffe,<sup>[45]</sup> aber auch Chromophore selbst können durch geeignete funktionelle Gruppen supramolekulare Anordnungen bilden.<sup>[46]</sup>

Sollen aber mit Hilfe von Multichromophoren physikalische Prozesse untersucht werden, genügen die oben genannten Beispiele den Anforderungen nicht.

Die optischen Eigenschaften eines Materials stehen in engem Zusammenhang mit dem Abstand und der räumlichen Anordnung der einzelnen Chromophore. Sollen nähere Einsichten in die photophysikalischen Prozesse innerhalb eines Multichromophors gewonnen werden, sind die oben genannten Materialien nicht geeignet, da weder die genaue Anzahl der Farbstoffe bekannt, noch deren räumliche Anordnung bestimmbar ist. Sollen photophysikalische Prozesse wie Energietransfer, Excimerenbildung oder Fluoreszenzlöschung untersucht werden sind andere Konzepte zum Aufbau multichromophorer Systeme notwendig.

**Multichromophore Dendrimere** Dendrimere bieten aufgrund ihrer Monodispersität und ihres sukzessiven Aufbaus die Möglichkeit, Chromophore in definierter Anzahl *und* räumlicher Anordnung in einem Nanopartikel anzuordnen. Durch den schrittweisen Aufbau der Dendrimere ist es möglich, verschiedene Farbstoffe gezielt im Kern, im Gerüst und der Peripherie einzubauen.

Die Entwicklung dendritischer Multichromophore begann bald nach Darstellung der ersten Dendrimere. Während zu Beginn nur die äußere Schale mit Farbstoffen beladen wurde, folgten bald auch multichromophore Systeme mit Farbstoffen als Kern und im Gerüst. Im nächsten Schritt wurden Lichtsammelsysteme, die mit verschiedenen Farbstoffen in Kern und Peripherie funktionalisiert waren, synthetisiert. Durch einen Energietransfer von den angeregten Farbstoffen der äußeren Schale (Donoren) konnte Energie auf ein zentrales Akzeptorchromophor (Akzeptor) übertragen werden.<sup>[47]</sup> Man spricht in diesem Fall von einem gerichteten Energietransfer. Sollen aber die photophysikalischen Ereignisse wie Energietransferprozesse genauer untersucht und interpretiert werden, stößt man bei vielen literaturbekannten Systemen auf große Schwierigkeiten. Insbesondere die inhärente Beweglichkeit der Dendrimeräste in den meisten bekannten dendritischen Systemen sowie die geringe Photostabilität und niedrige Fluoreszenzquantenausbeute vieler verwendeter Chromophore machen belastbare Aussagen über photophysikalische Prozesse unmöglich. So kommt es in vielen Systemen zu deutlichen Änderungen der Absorptions- und Emissionsspektren sowie zu ausgeprägter Fluoreszenzlöschung, was besonders durch die

starke intermolekulare Wechselwirkung der Chromophore bedingt ist, die durch die Beweglichkeit der Dendrimerräste stark schwankt.

Müllen *et al.* gelang durch die Einführung der Polyphenylen-Dendrimere ein großer Schritt nach vorne. Diese formpersistente Dendrimere erlauben genauere Aussagen über die geometrische Anordnung der Farbstoffe zueinander, da eine Rückfaltung des starren Dendrimerrückgrats nicht möglich ist. Bei diesen Systemen lassen sich sowohl Struktur als auch Position und Abstand der integrierten Farbstoffe weitgehend vorhersagen. Durch die nun mögliche Vorhersage von intramolekularen Chromophorabständen wird eine Interpretation der photophysikalischen Beobachtungen möglich. Neben der Einführung eines formstabilen Dendrimertyps wurden gleichzeitig Perylenmono- und Diimide als Farbstoffe etabliert. Durch ihre außergewöhnlichen Eigenschaften wie Stabilität und hohe Fluoreszenzquantenausbeute konnten so multichromophore Systeme mit bis dahin unbekanntem Charakteristika geschaffen werden. Diese Materialien haben in photophysikalischen Studien Maßstäbe gesetzt.

#### 4.1.4 Perylendendrimere als Einzelphotonenquellen

Einzelphotonenquellen sind besonders im Hinblick auf ihre Verwendung in der Quantenkryptographie und die Entwicklung von Quantencomputern von allgemeinem Interesse.<sup>[48,49]</sup> So kann durch Quantenkryptographie absolute Sicherheit erreicht werden, wenn jedes Bit durch ein Photon kodiert wird.<sup>[50]</sup>

Was unterscheidet eine Einzelphotonenquelle von einer klassischen Lichtquelle? Die Emission einer klassischen Lichtquelle gehorcht einer Poisson- oder Superpoissonverteilung. Dies bedeutet, dass die von der Lichtquelle ausgesandten Photonen einer Wahrscheinlichkeitsverteilung gehorchen, die auch die Emission von mehr als einem Photon zur gleichen Zeit zulässt. Auch wenn die Intensität des Lichtstrahls soweit abgeschwächt wird, dass im Mittel nur ein Photon pro Zeiteinheit emittiert wird, kommt es bei der klassischen Lichtquelle zu einer großen Zahl an „null Photonen“ pro Zeiteinheit oder der Emission von mehr als einem Photon zu einem bestimmten Zeitpunkt. Bei einer Einzelphotonenquelle hingegen wird zu einem bestimmten Zeitpunkt nur ein Photon pro Puls abgegeben.

Erste Einzelphotonenquellen waren Atome oder Ionen bei geringen Tempe-

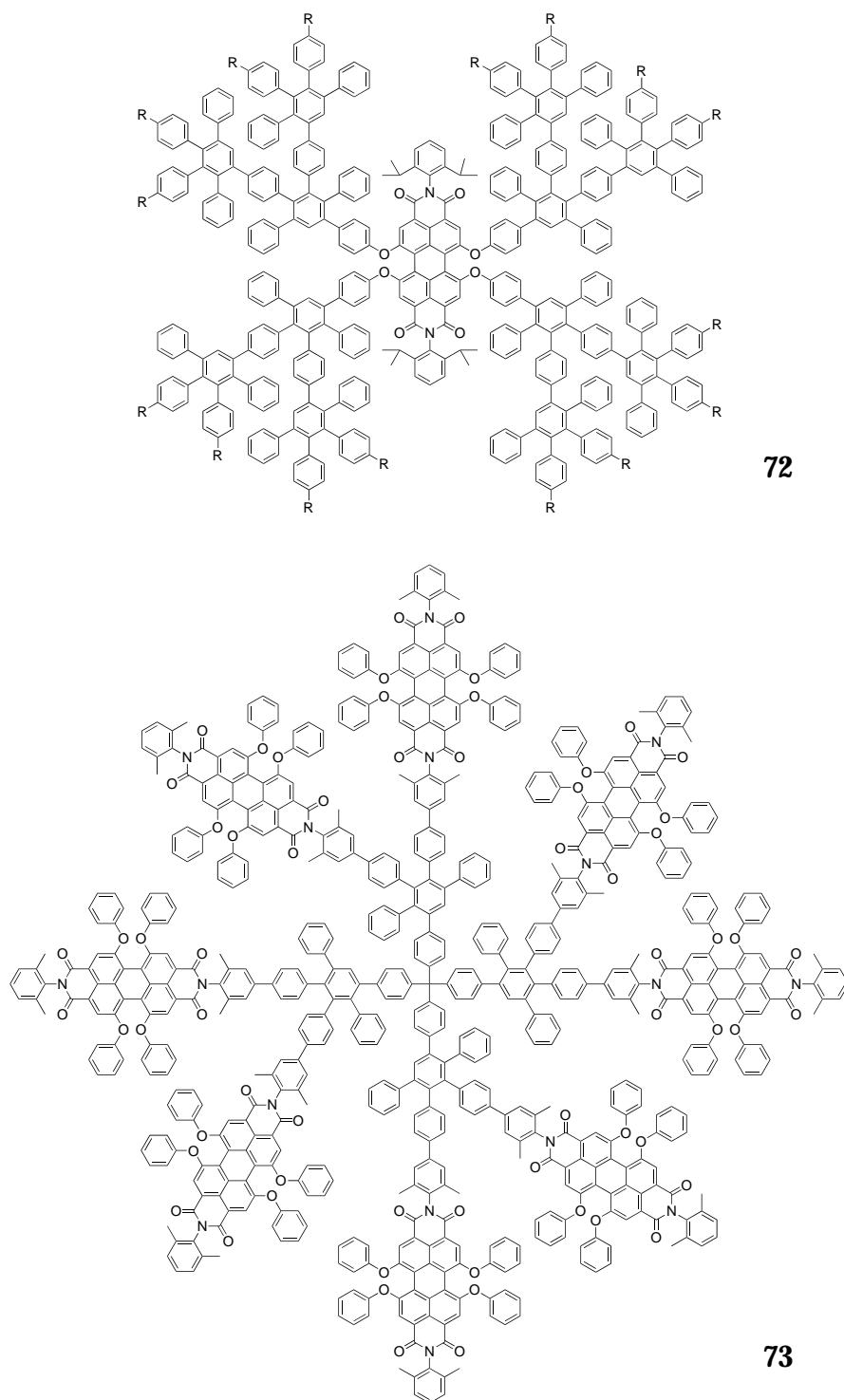


Abbildung 4.7: Polyphenylen-Dendrimere mit PDI-Farbstoffen im Kern **72** und auf der Oberfläche **73**.

raturen in der Gasphase oder halbleitende Nanopartikel.<sup>[48,51,52]</sup> Später wurden auch Einzelphotonenemitter entwickelt, die bei Raumtemperatur funktionieren, wie zum Beispiel Farbzentren in Kristallen (zum Beispiel Stickstofffehlstellen in Diamanten,<sup>[53,54]</sup> CdSe Quantumdots<sup>[55,56]</sup> und organische Moleküle die durch einen Laserpuls angeregt wurden.<sup>[17,57,58]</sup>

Im letzten Fall ist es von besonderer Bedeutung, dass die Pulswiederholffrequenz länger als die Fluoreszenzlebensdauer und die Pulsdauer kürzer als die Fluoreszenzlebensdauer ist. Nur auf diese Weise ist sichergestellt, dass nur ein Photon pro Puls emittiert wird.

Neben der Emission einzelner Photonen stellen quantenkryptographische Anwendungen weitere Anforderungen an eine entsprechende Einzelphotonenquelle:

1. Kontrollierbarkeit der Emission des Photons (zum Beispiel durch einen Laserpuls oder das Anlegen einer Spannung),
2. hohe Emissionswahrscheinlichkeit nach dem Anregen, da es sonst zu Lücken in der Übertragung kommt,
3. hohe Stabilität der Einzelphotonenquelle.

Die Verwendung organischer Moleküle bietet besonders im Hinblick auf die ersten beiden Punkte große Vorteile. So verfügen viele organische Moleküle über eine Fluoreszenzquantenausbeute nahe eins. Die Anregung kann auf einfache Weise mit einem Laser erfolgen. Bei Molekülen mit hohen Extinktionskoeffizienten ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass diese auch angeregt werden. Die angeregten Moleküle verfügen zwar über zahlreiche höher angeregte Zustände  $S_n$ , relaxieren aber schnell über strahlungslose Prozesse in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$ , aus dem die Relaxation in den Grundzustand durch Emission erfolgt (*Kasha-Regel*). Auf diese Weise emittiert auch ein Chromophor, der durch mehrere Photonen angeregt wurde, nur ein Photon. Da pro Laserpuls nur ein Molekül angeregt werden soll, werden die Farbstoffe in hoher Verdünnung in eine Polymermatrix eingebunden. Die Verwendung von Farbstoffen als Einzelphotonenemitter birgt allerdings auch Nachteile. Durch photochemische Prozesse kann es zu einem Ausbleichen des Chromophors (*photobleaching*) oder



einer Verschiebung der Absorption kommen.<sup>[59]</sup> So ist neben einem hohen Extinktionskoeffizienten und einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute auch eine hohe Photostabilität für einen Einzelphotonenemitter von großer Wichtigkeit.

Rylene erfüllen all diese Anforderungen aufgrund ihrer hohen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_{\lambda_{max}} \approx 50000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), Fluoreszenzquantenausbeuten nahe 1<sup>[60]</sup> und ihrer herausragenden Photostabilität.<sup>[61]</sup> Wie bereits erwähnt, ist es von großer Bedeutung, dass die Anregung eines Einzelphotonenemitters mit einer hohen Wahrscheinlichkeit erfolgt, um zu gewährleisten, dass es zu keinen Photonenlücken während der Übertragung einer Nachricht kommt. Dies hängt unmittelbar mit dem Extinktionskoeffizienten zusammen. Eine Möglichkeit diesen zu erhöhen ist die Anzahl der Farbstoffe in einem Molekül zu erhöhen. *F. C. De Schryver* und *J. Hofkens* konnten zeigen, dass sich Dendrimere mit mehreren PMI bzw. PDI-Farbstoffen in einem Molekül wie ein Quantensystem verhalten und es zur Emission von nur einem Photon kommt, auch wenn mehrere PMI- bzw. PDI-Moleküle innerhalb des Dendrimers angeregt wurden.<sup>[17,58,62,63]</sup> Eine effiziente Singulett-Singulett-Auslöschung (*singulett-singulett-annihilation*) ist für diesen Vorgang ausschlaggebend. Die Chromophore in einem Dendrimer stehen aufgrund ihres geringen Abstands in Wechselwirkung. Befinden sich nun zwei benachbarte Chromophore im ersten angeregten Zustand kann es zu einem Übergang der Energie des einen Chromophors auf das andere kommen:



Während nun eines der Chromophore im Grundzustand vorliegt, befindet sich das Andere in einem höheren angeregten Zustand  $S_n$ . Dieses Chromophor geht nun durch strahlungslose Prozesse in den ersten angeregten Zustand  $S_1$  über ( $S_n \rightarrow S_1$ ). Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis nur noch ein Chromophor im ersten angeregten Zustand vorliegt und es zur Emission von *einem* Photon kommt.

Neben der Singulett-Singulett-Auslöschung ist die Singulett-Triplett-Auslöschung ein wichtiger Prozess, der die Leistungsfähigkeit von Multichromophoren als Einzelphotonenquelle mitbestimmt. Nach der Anregung eines Multichromophors kann eines der Chromophore durch *Intersystemcrossing* in einen angeregten Triplettzustand  $T_1$  übergehen. Wird ein

weiteres Chromophor innerhalb des Multichromophors angeregt, können in dem Moleküle gleichzeitig ein  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustand vorliegen. Besitzt der Tripletzustand Übergänge in höher angeregte Tripletzustände  $T_n$ , die in Resonanz mit dem  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang stehen, kann es zu einem Energietransfer vom angeregten Singulettzustand in den energetisch niedrigeren Tripletzustand kommen.



Man nennt dies Singulett-Triplett-Auslöschung ( $S_1 - T_1$ -Auslöschung). Dieser Prozess ist unerwünscht, da er die Photonenemission löscht.

Sowohl die Singulett-Singulett- als auch die Singulett-Triplett-Auslöschung sind Försterenergietransfer-Prozesse. Beim Förster-Energietransfer handelt es sich um einen Fluoreszenzresonanz-Energietransfer (*FRET*). Er kommt aufgrund einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Übergangsmomente der beteiligten Chromophore zustande und wurde als Erstes von *T. Förster* beschrieben.<sup>[64,65]</sup> Die Effizienz des Energietransfers hängt vom Abstand der Chromophore, ihrer räumlichen Orientierung und ihrem spektralen Überlapp ab.

Das Verständnis und die Kontrolle der beiden Prozesse sind der Schlüssel zur Optimierung der Struktur von dendritischen Multichromophoren als Einzelphotonenquellen.<sup>[18]</sup>

Neben einer erhöhten Anregungswahrscheinlichkeit ist ein weiterer Vorteil von Multichromophoren gegenüber Einzelmolekülen die Tatsache, dass bei der Zerstörung eines Chromophors durch Ausbleichen das Molekül weiter als Einzelphotonenquelle dienen kann, bis alle Chromophore innerhalb des Dendrimers zerstört sind.

**Untersuchung von Einzelphotonenemittern** Wie die Bezeichnung Einzelphotonenemitter schon vermuten lässt, muss dieser auch als Einzelmolekül und nicht im Ensemble untersucht werden. Die Einzelmolekülspektroskopie (*single molecular spectroscopy*, SMS) hat sich in den letzten Jahren als Methode der Wahl zur Untersuchung von Chromophoren auf Einzelmolekül-Niveau entwickelt.<sup>[66]</sup> Abbildung 4.8 auf Seite 93 zeigt schematisch den Aufbau eines konfokalen Fluo-

reszenzmikroskops zur Bestimmung der Güte eines Einzelphotonenemitters.

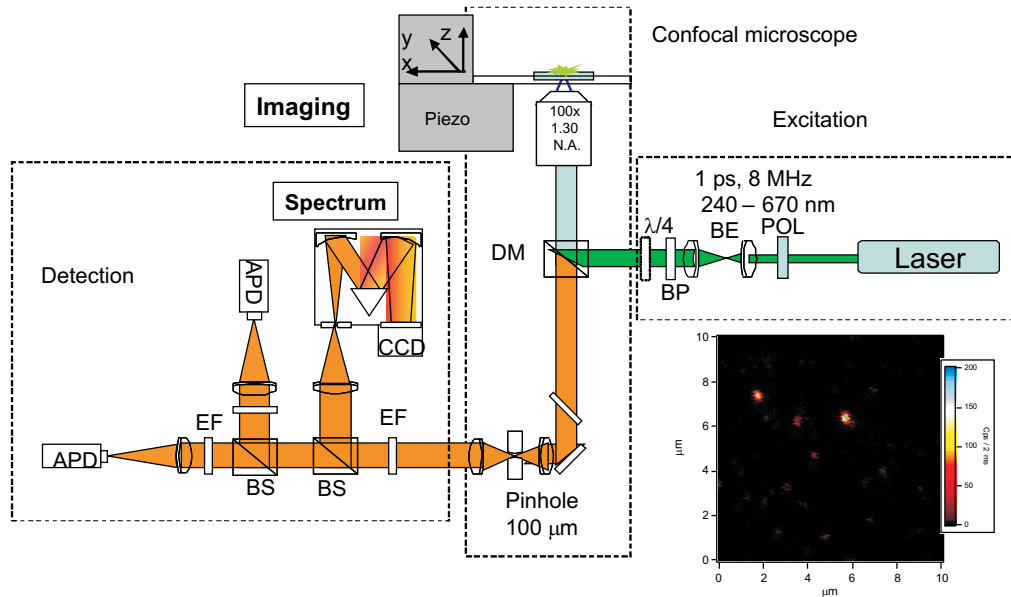


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops.

Man bestimmt die Güte eines Einzelphotonenemitters durch eine sogenannte Photon-Antibunching-Messung.<sup>[67]</sup> Dabei wird ein einzelnes Multichromophor mit einem kurzen Laserpuls angeregt. Wie bereits dargelegt muss der Laserpuls kürzer als die Fluoreszenzlebensdauer und der Abstand zwischen zwei Pulsen länger als die Fluoreszenzlebensdauer sein. Nur so ist gewährleistet, dass lediglich ein Photon pro Puls emittiert wird. Das emittierte Photon wird auf einen 50:50 Strahlteiler geleitet. Hier kann es mit einer 50%igen Wahrscheinlichkeit passieren oder es wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit in einem Winkel von  $90^\circ$  reflektiert. Sowohl die reflektierten als auch die Photonen die den Strahlteiler passieren werden mit einer Avalanche-Photodiode detektiert.

Um die Qualität einer Einzelphotonenquelle zu bestimmen, wird das Intervall zwischen dem Auftreffen zweier Photonen (*Interphotonenzeit*) gemessen. Bei einer optimalen Einzelphotonenquelle ist der Abstand zwischen dem Auftreffen von zwei Photonen niemals null. Dies würde nämlich bedeuten, dass zum gleichen Zeitpunkt zwei Photonen emittiert wurden. In diesem Fall wäre es möglich, dass eines der Photonen passiert, während das andere abgelenkt wird. An beiden Detektoren wird nun zur gleichen Zeit ein Photon detektiert (Interphoto-

nenzeit ist null).

Abbildung 4.9 zeigt beispielhaft die Verteilung der Interphotonenzeiten eines Ti:Saphir-Lasers (a) und einer dendritischen multichromophoren Einzelphotonenquelle (b).<sup>[18]</sup> Das Signal bei  $t=0$  entspricht dem Auftreffen von zwei Photonen zur gleichen Zeit an den beiden Detektoren. Die Signale für die nicht gleichzeitig eintreffenden Photonen entsprechen dem zeitlichen Abstand zwischen den Laserpulsen. Die Verteilung des Ti:Saphir-Lasers (siehe Abbildung 4.9 (a)) zeigt für das Signal mit einer Interphotonenzeit von null die gleiche Intensität wie für die äußeren Signale, wie es für eine Photonenquelle mit Poisson-Verteilung zu erwarten ist. Das Verhältnis des mittleren Signals  $N_c$  zu den äußeren Signalen  $N_L$  entspricht 1. Für eine perfekte Einzelphotonenquelle würde man einen Wert von null erwarten. Im Fall der Einzelphotonenquelle in Abbildung 4.9 (b) erhält man ein Verhältnis von  $N_c$  zu  $N_L$  von 0.05. Selbst für sehr effiziente Einzelphotonenemitter ist aufgrund des Untergrundrauschens ein kleines Signal bei  $T=0$  zu erwarten.

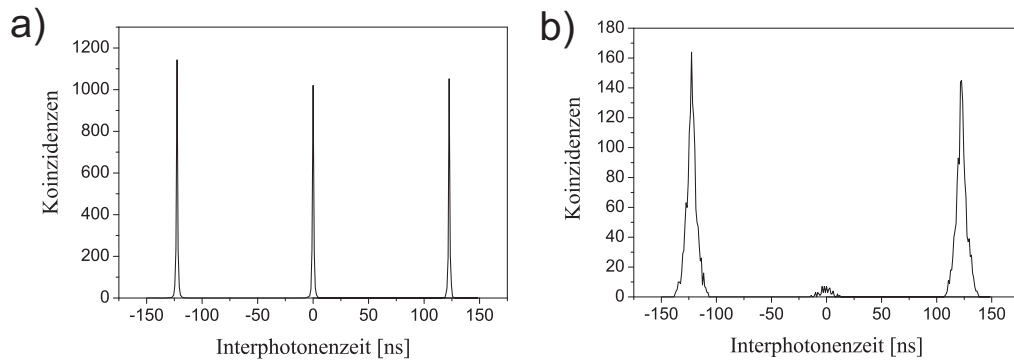


Abbildung 4.9: Verteilung der Interphotonenzeit (a) Ti:Saphir-Laser (b) Einzelphotonenemitter.<sup>[68]</sup>

Der Mandel-Parameter  $Q$  ist ein Maß für die Effizienz einer Einzelphotonenquelle.<sup>[69-71]</sup> Er gibt an, inwieweit der untersuchte Lichtstrahl von einer Poisson-Verteilung abweicht. Er wird mit Hilfe der durchschnittlichen Anzahl der detektierten Photonen pro Laserpuls ( $n_{av}$ ) und der Varianz ( $\sigma^2$ ) berechnet:

$$Q = \frac{\sigma^2 - n_{av}}{n_{av}} \quad (4.3)$$

Ist die Varianz so groß wie die Anzahl detektierter Photonen, folgt der Licht-

strahl einer Poisson-Verteilung und der Mandel-Parameter ist 1. Für einen perfekten Einzelphotonenemitter ist die Varianz 0, und der Mandel-Parameter beträgt -1.

## 4.2 Motivation und Zielsetzung

Poly(phenylenethinyl)-Dendrimere bieten als Träger von Farbstoffen die gleichen Vorteile wie die bereits etablierten Polyphenyl-Dendrimere, haben aber darüber hinaus weitere Vorzüge, die sie als Gerüst für dendritische Multichromophore interessant machen. Wie die Polyphenyl-Dendrimere bildet dieser durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung zugängliche Dendrimertyp formpersistente Nanoteilchen. Ebenso lassen sich Funktionen wie zum Beispiel Farbstoffe ortsdefiniert in Kern, Gerüst und äußere Schale einbauen. Die Wiederholungseinheiten bestehen aus kleinen 3,5-substituierten Phenyleinheiten. Dadurch werden Multichromophore mit einer höheren Farbstoffdichte im Vergleich zu den Polyphenyl-Dendrimern zugänglich. Der Photonenabsorptionsquerschnitt steigt und die gleichzeitige Anregung mehrerer Farbstoffmoleküle innerhalb eines Dendrimers wird wahrscheinlicher, was bei einer Nutzung als Einzelphotonenquelle von großer Bedeutung ist. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Poly(phenylenethinyl)-Dendrimere liegt in der Tatsache, dass keinerlei Konstitutions- und/oder Rotationsisomere entstehen die spätere photophysikalische Messungen und deren Auswertung komplizieren.

Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung monodisperser Nanoteilchen auf der Basis von Poly(phenylenethinyl)-Dendrimern die besonders im Hinblick auf ihre Anwendung in Einzelphotonenquellen von großem Interesse sind. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels geht es um den Aufbau von hochverzweigten Polymeren (*hyperbranched polymers, HBP*) auf Basis von  $AB_2$ -PDI-Verzweigungsbausteinen. Der Aufbau höherer Dendrimergenerationen ist immer mit Einschränkungen und hohem synthetischen Aufwand verbunden. Für jede Generation ist ein Aktivierungs-

und ein Wachstumsschritt notwendig. Bei höheren Dendrimergenerationen führt dies zu komplizierten verlustreichen Reinigungsschritten und stark sinkenden Ausbeuten, was im Fall der synthetisch anspruchsvollen und teils schwer zugänglichen PDI-Bausteine besonders problematisch ist. Hyperbranched Polymers bieten einen Ausweg, indem sie einfachen Zugang zu multichromophoren Systemen in einem Schritt bieten, die zum Beispiel als Teil von Lichtsammelsystemen in organischen Solarzellen Anwendung finden können.

### 4.3 Neue ethinylverbrückte PDI-Dendrimere

#### 4.3.1 Darstellung und Charakterisierung von 8PDI 76

Wie bereits dargelegt sind PDI-Dendrimere besonders als Einzelphotonenemitter von großem Interesse. *M. Sliwa* aus der Arbeitsgruppe von *J. Hofkens* an der KU Leuven hat zahlreiche Multichromophore auf ihre Eignung als Einzelphotonenemitter untersucht. Es hat sich gezeigt, dass das Polyphenylen-Dendrimer **73** der ersten Generation mit acht PDI-Chromophoren auf der Oberfläche (siehe Abbildung 4.7, Seite 89) über besonders vielversprechende Eigenschaften als Einzelphotonenquelle verfügt. Durch einen Wechsel der tragenden Dendrimerrarchitektur soll das Strukturkonzept, acht PDI-Chromophore auf der äußeren Schale eines G1-Dendrimers, weiter verbessert werden. Durch die Verwendung eines Poly(phenylenethinyl)-Gerüst kann eine weiter optimierte räumliche Anordnung der Farbstoffe sowie ein kleinerer Photonenabsorptionsquerschnitt realisiert werden.

#### Synthesestrategie

Bei der Synthese des Multichromophors **8PDI 76** sollen zunächst der Kern **74** und das monofunktionelle Iod-PDI **75** synthetisiert und im letzten Schritt in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung zum Multichromophor **8PDI 76** umgesetzt werden (siehe Abbildung 4.10).

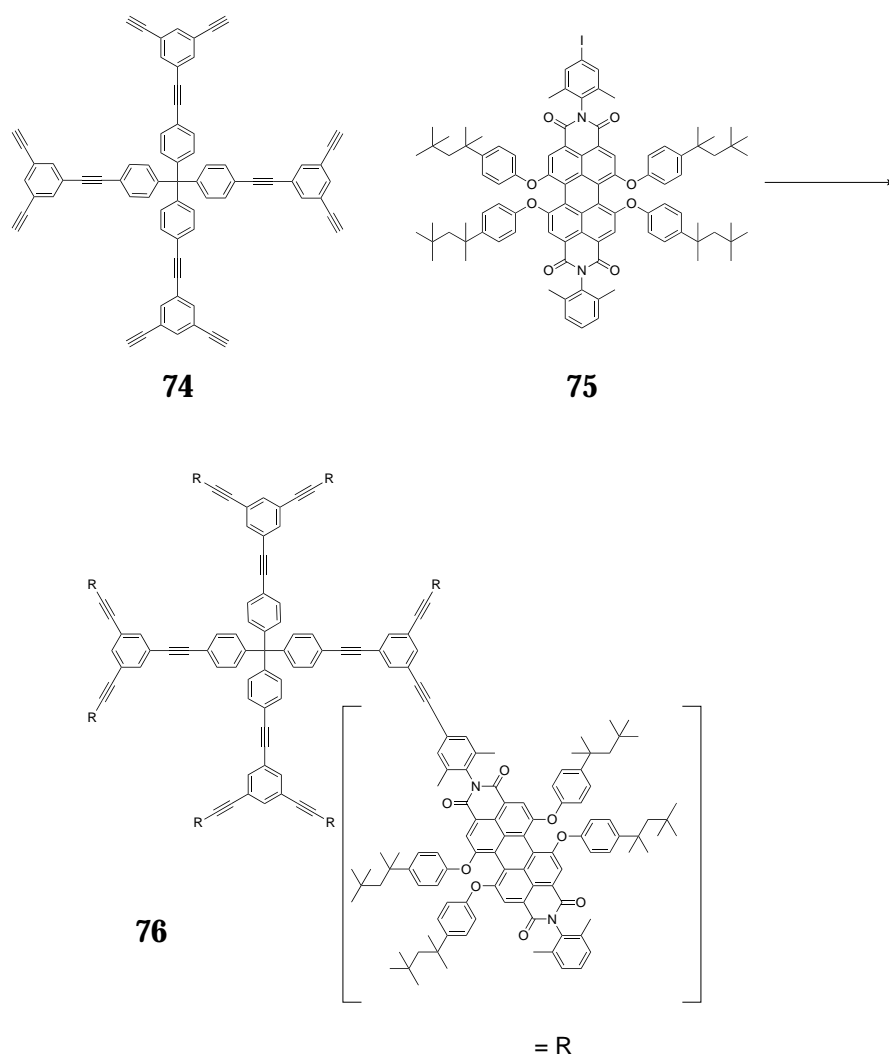


Abbildung 4.10: Syntheschema zur Darstellung des Multichromophors 8PDI **76**.

**Synthese des achtfach Ethinyl-funktionalisierten Kernbausteins 74** Der Kernbaustein **74** wurde bereits von *Constable et al.* beschrieben.<sup>[72]</sup> Während Constable bei der Synthese den Verzweigungsbaustein **81** statistisch in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung aus Tribrombenzol, TIPS-Acetylen und TMS-Acetylen aufbaut, folgt die hier verfolgte Synthese dem Schema in Abbildung 4.11.

Zunächst wird 1,3,5-Tribrombenzol (**77**) mit *tert*-Butyllithium und 1,2-Diodethan in 1-Brom-3,5-diiodbenzol (**78**) überführt. Durch

die stark unterschiedliche Reaktivität von Brom und Iod in der Sonogashira-Hagihara-Kupplung kann **78** selektiv in hohen Ausbeuten in den AB<sub>2</sub>-Baustein **79** überführt werden. Die Verbindung **80** wird in einer weiteren Sonogashira-Hagihara-Kupplung durch Kupplung von **79** mit TMS-Acetylen dargestellt. Da sich die TMS-Gruppe unter Bedingungen abspalten lässt, bei denen die TIPS-Schutzgruppen stabil sind, lässt sich **80** einfach unter schwach basischen Bedingungen in den zweifach geschützten AB<sub>2</sub>-Baustein **81** umwandeln. Durch Reaktion mit dem vierfach Iod-funktionalisiertem Kernbaustein **82**<sup>1</sup> erhält man das Poly(phenylethinyl)-Dendrimer **83**. Dieser Baustein verfügt über acht TIPS-geschützte Acetylenfunktionen auf seiner Oberfläche. Mit Hilfe von TBAF · H<sub>2</sub>O in THF lassen sich die Schutzgruppen abspalten, und man erhält den achtfach Ethinyl-funktionalisierten Kernbaustein **74**.

**Synthese und Charakterisierung des monofunktionellen Iod-PDI **75**** In der Arbeitsgruppe von *K. Müllen* wurden bereits verschiedene monofunktionelle phenoxylierte Perylendiimide dargestellt.<sup>[68,73]</sup> Der neue Baustein **75** soll zum einen über eine besonders reaktive Iodfunktionalisierung und zum anderen über *tert*-Octylphenoxygruppen in der Bay verfügen, die zu einer stark erhöhten Löslichkeit führen.

Die Synthese beginnt mit der statistischen Imidisierung von 1,6,7,12-Tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**15**) mit 2,6-Dimethylanilin (**84**) und 4-Iod-2,6-dimethylanilin (**85**) (siehe Abbildung 4.13, Seite 100). 2,6-Dimethyl-4-iodanilin (**85**) wird durch Iodierung von 2,6-Dimethylanilin (**84**) mit KI/KIO<sub>3</sub> in Salzsäure gewonnen (siehe Abbildung 4.12). Das Produktgemisch aus zweifach Iod-funktionalisiertem PDI **86**, monofunktionellem PDI **87** und nicht Iod-funktionalisiertem PDI **88** wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM) getrennt. Das 1,6,7,12-Tetrachlor-PDI **87** wird im Anschluss mit *tert*-Octylphenol zum monofunktionellen PDI **75** phenoxyliert. Man erhält das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Eluent PE/DCM 6:4) in einer Ausbeute von 58%.

---

<sup>1</sup>Ich danke [REDACTED] für die Überlassung von **82**.



### 4.3 Neue ethinylverbrückte PDI-Dendrimere

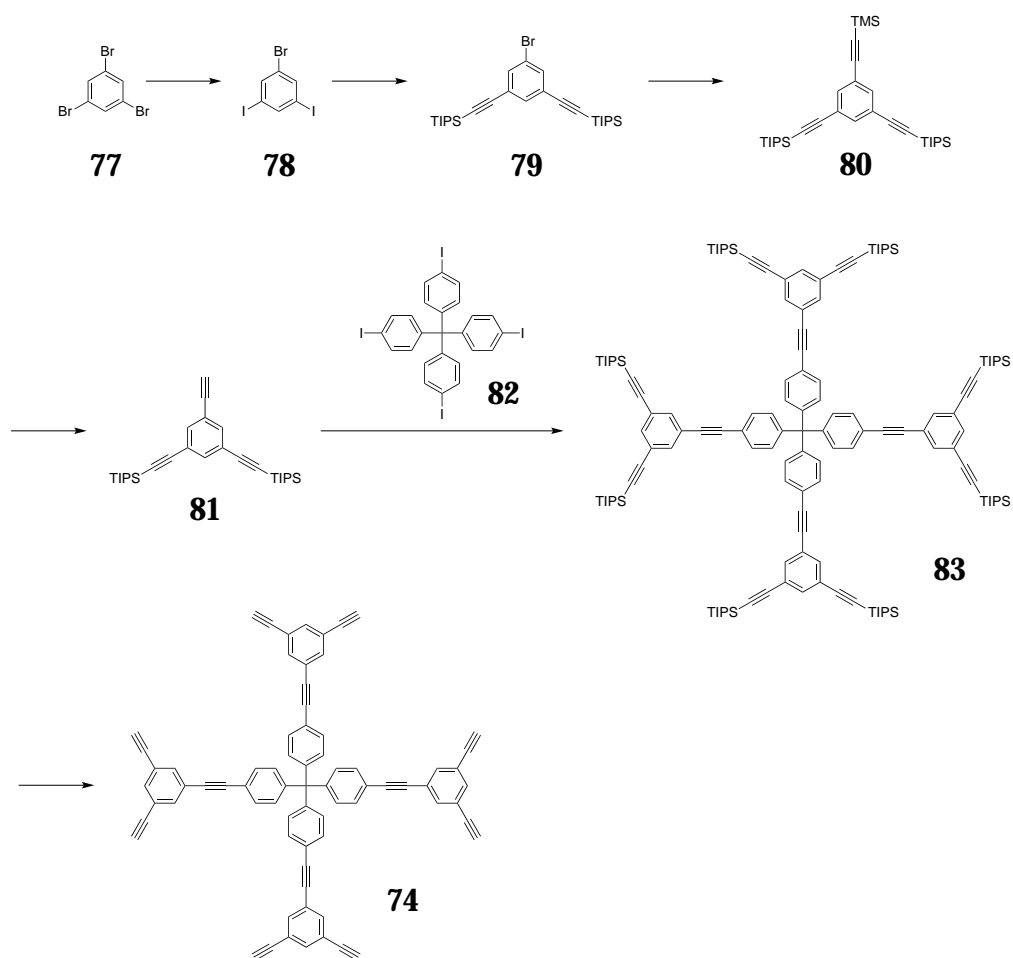


Abbildung 4.11: Syntheschema zur Darstellung des Kernbaustein 74.

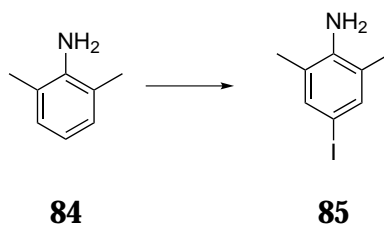


Abbildung 4.12: Syntheschema zur Darstellung von 85.

#### 4 Multichromophore auf Basis ethinylverbrückter Perylendiimide

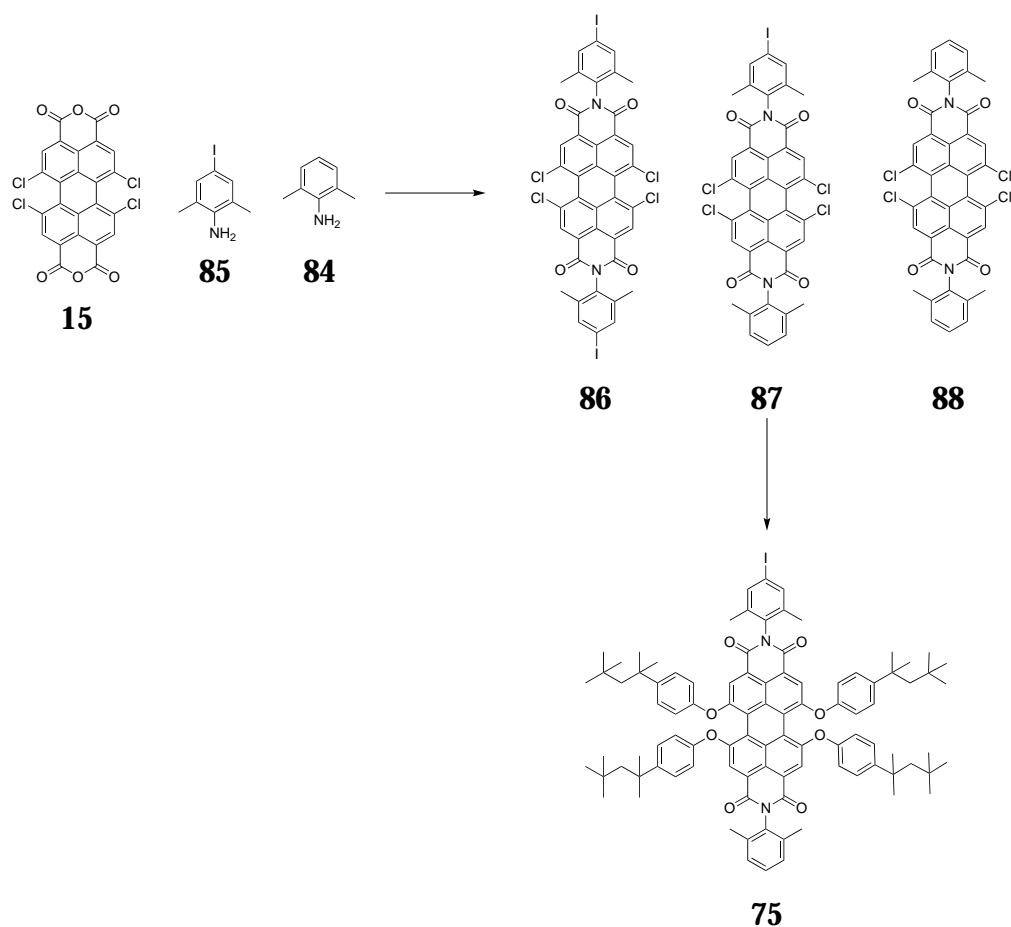


Abbildung 4.13: Syntheschema zur Darstellung von 75.

Der Baustein wurde durch NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Abbildung 4.14 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 75. Der aliphatische Teil des Spektrums zeigt die charakteristischen Signale der *tert.*-Octylgruppen sowie die Signale der Methylgruppen  $\text{H}_d$  und  $\text{H}_e$ . Die aromatischen Protonensignale des Phenoxysubstituenten  $\text{H}_f$  und  $\text{H}_g$  kommen bei 6.93 und 7.23 ppm als charakteristische Dubletts. Besonders markant sind die Signale der Protonen des PDI-Kerns  $\text{H}_k$  bei 8.13 ppm und der Protonen des Iod-substituierten Phenylrings  $\text{H}_j$ , die ein charakteristisches Singulett bei 7.56 ppm zeigen.

Die normalisierten Absorptions- und Emissionsspektren von 75 sind in Abbildung 4.16 (siehe Seite 104) zu sehen. Das Spektrum zeigt das typische Muster

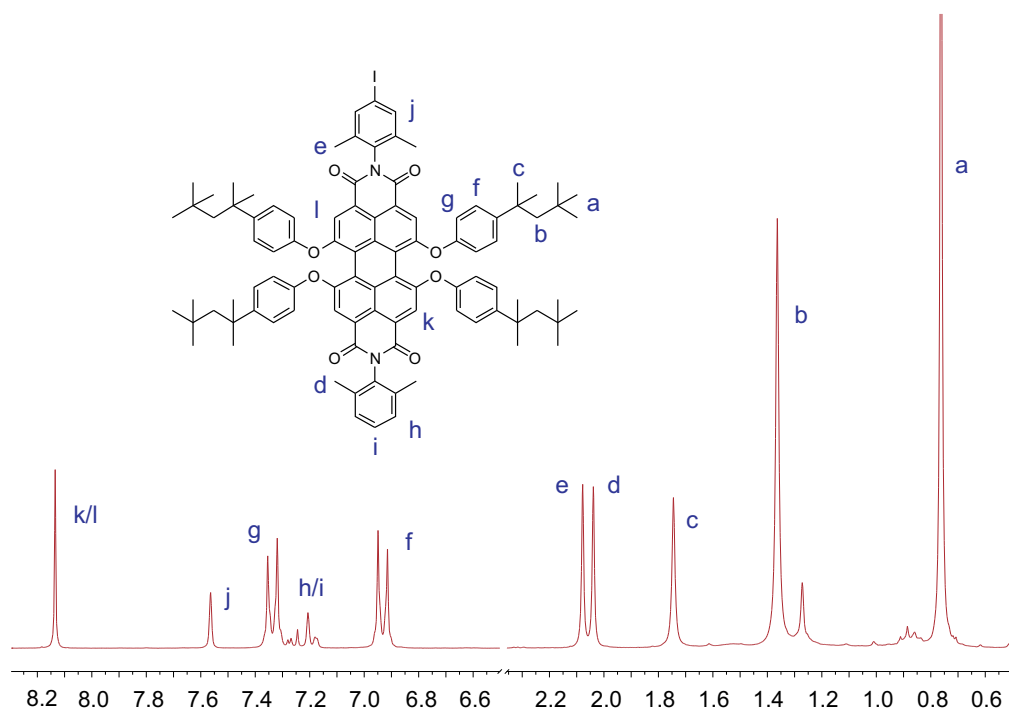


Abbildung 4.14: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von 75.

eines *tert.*-Octylphenoxy-substituierten PDI. Das Spektrum zeigt drei Banden bei 591, 549 und 454. Der Extinktionskoeffizient liegt mit  $50529 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (591 nm) in der Größenordnung von Perylendiimiden vergleichbarer Struktur.

**Darstellung des Multichromophors 8PDI 76** In einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung werden der Kern 74 und das monofunktionelle Iod-PDI 75 zum Dendrimer 76 umgesetzt. Es hat sich gezeigt, dass trotz der Verwendung eines reaktiven Iod-funktionalisierten PDI als Halogenkomponente unter Standardreaktionsbedingungen keine Reaktion stattfindet. Erst unter Mikrowellenbedingungen findet eine Umsetzung statt. Um Nebenreaktionen wie die Glaser-Kupplung zurückzudrängen, wurde das Reaktionsgefäß unter Schutzgasatmosphäre in einer Glove-Box mit den Reaktanden, Katalysatoren und dem Lösungsmittelgemisch beschickt und verschlossen. Im Anschluss wurde das Reaktionsgefäß ausgeschleust und die Reaktion in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt. Es hat sich in mehreren Versuchen gezeigt, dass für einen vollständigen Umsatz vergleichsweise hohe Temperaturen von

etwa 60°C und lange Reaktionszeiten von bis zu zwölf Stunden notwendig sind. Dies ist für Reaktionen von Iodaromaten in Sonogashira-Hagihara-Kupplungen unter Mikrowellenbedingungen ungewöhnlich, da diese Reaktionen in der Regel schon bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen von ca. 40°C schnell und in hohen Ausbeuten ablaufen. Ein möglicher Grund liegt in den vergleichsweise niedrigen Konzentration der Reaktanden von etwa 2-5 mmol/L, was durch die geringe Löslichkeit der PDI-Komponente bedingt ist. Des Weiteren können sterische Gründe eine Rolle spielen, da immerhin acht raumfüllende PDI-Chromophore an der Oberfläche eines relativ kleinen Kern reagieren müssen. Die Aufarbeitung des Rohprodukts hat sich als ausgesprochen schwierig erwiesen. Eine Reinigung des Reaktionsgemischs mittels klassischer Säulenchromatographie ist nicht möglich. Das zu reinigende Gemisch schmiert stark über die Säule, was eine Trennung des Produkts von den Nebenprodukten auf diese Weise unmöglich macht. Erst eine Recycling-GPC-Anlage, die eine Trennung des Produktgemischs nach Molmasse ermöglicht, führte zum Erfolg. Das Produkt wurde in einem ersten Durchlauf zunächst angereichert und dann in einem zweiten Lauf in einer Ausbeute von 23% als Reinprodukt isoliert.

**Charakterisierung von 76** Das 8PDI-Multichromophor wurde mittels NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die charakteristische Aufspaltung eines monofunktionellen PDI. In Abbildung 4.15 ist das MALDI-TOF-Spektrum von 8PDI dargestellt. Das Spektrum zeigt deutlich den Produktpeak bei m/z 12230 was der Produktmasse zuzüglich der Masse eines Natriumions entspricht.

Abbildung 4.16 zeigt die normalisierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 8PDI und des einzelnen PDI-Chromophors 75. Während die beiden Verbindungen im sichtbaren Bereich einen nahezu identischen Kurvenverlauf mit identischen Absorptionsmaxima zeigen, gibt es deutlich erkennbare Unterschiede in der Absorption im Bereich von 300 nm. Hier zeigt das Multichromophor eine deutlich höhere Absorption. Dies ist auf den Kern zurückzuführen, da die Absorption im Bereich von 300 nm von der Absorption

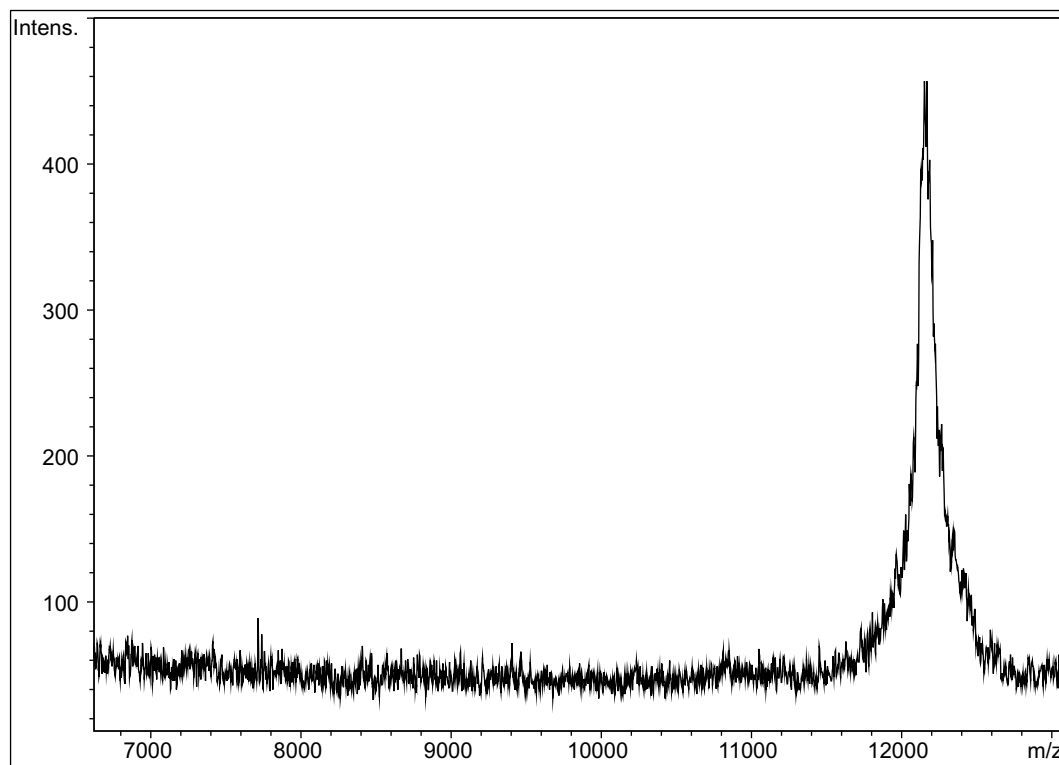


Abbildung 4.15: MALDI-TOF-Spektrum von 8PDI 76.

einzelner Phenylringe dominiert wird. Vergleicht man die Spektren des Multichromophors mit dem des einzelnen PDI-Farbstoffs kommt es weder in der Absorption noch in der Emission zu einer Verbreiterung oder Verschiebung der Spektren, was darauf hindeutet, dass es zu keiner Aggregation einzelner Farbstoffe innerhalb des Multichromophors kommt.

Vergleicht man den Extinktionskoeffizienten des Multichromophors mit dem einzelner PDI-Farbstoffe und anderer Multichromophore, zeigt sich, wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, ein deutlicher linearer Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten und der Anzahl der PDI-Chromophore im Molekül.

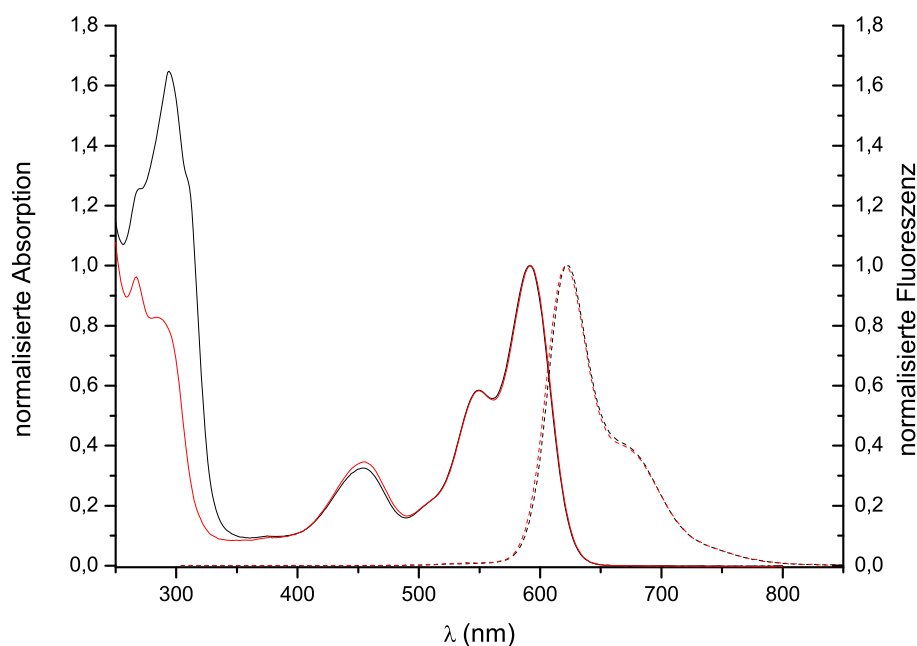


Abbildung 4.16: Normalisierte Absorptions- (durchgezogenen Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von 8PDI 76 (rot) und 75 (schwarz).

#### 4.3.2 Darstellung und Charakterisierung eines G2-Dendrimers

Eine weitere Möglichkeit der Optimierung von Einzelphotonenquellen ist es, die Anzahl von PDI-Chromophoren innerhalb eines Multichromophors zu erhöhen. Poly(phenylenethinyl)-Dendrimere bieten, wie bereits dargelegt, die Möglichkeit, Multichromophore mit einer besonders hohen Farbstoffdichte darzustellen. In diesem Abschnitt soll die Darstellung eines Poly(phenylenethinyl)-Dendrimers beschrieben werden, das auf einem Tetraphenylmethankern basiert und in der ersten Generation vier  $AB_2$ -Verzweigungsbausteine aus PDI aufweist. Das hierauf aufbauende Dendrimer der zweiten Generation bestünde aus insgesamt zwölf PDI-Chromophoren, wovon vier in der ersten und acht in der zweiten Schale angeordnet wären (siehe Abbildung 4.18).

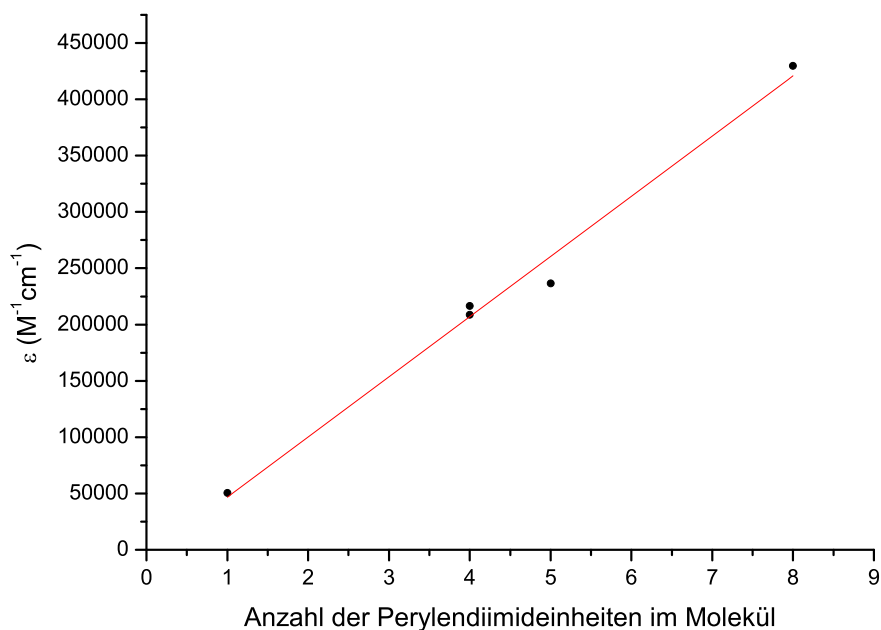


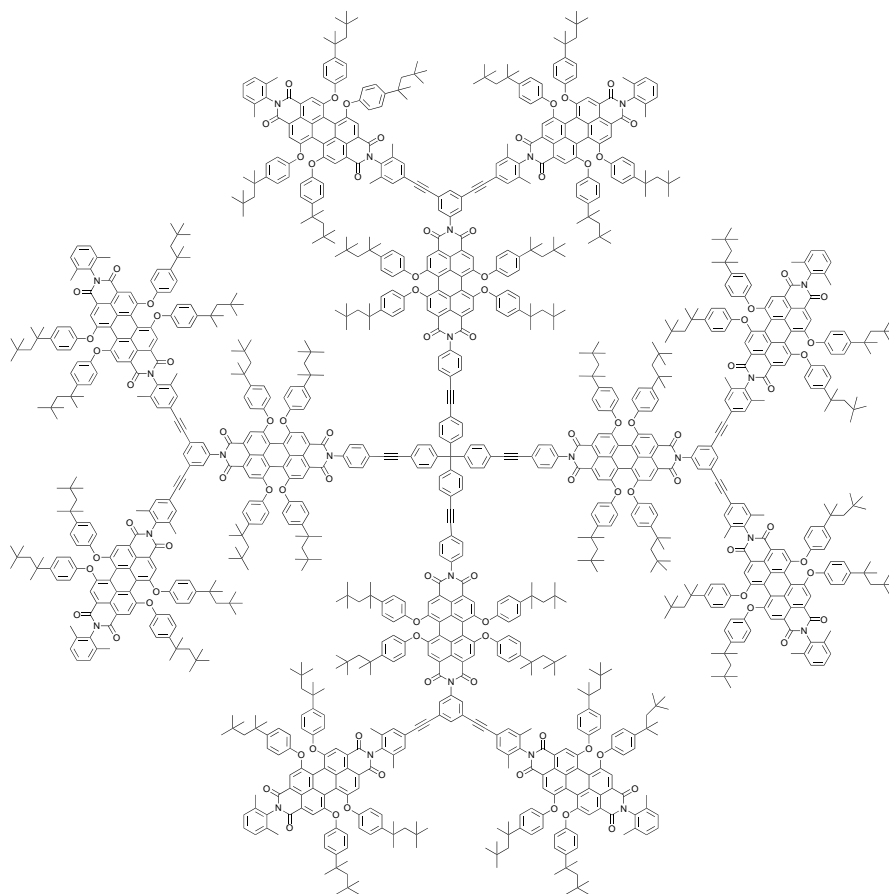
Abbildung 4.17: Zusammenhang von Extinktionskoeffizient und Anzahl der Chromophore im Molekül.

### Synthesestrategie

Die Synthese eines Dendrimers der zweiten Generation G2 **89** soll durch divergente Synthese erfolgen. Zunächst wird in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung ein Dendrimer der ersten Generation **92** aus dem vierfach Ethinyl-funktionalisierten Kernbaustein **90** und einem TIPS-geschützten AB<sub>2</sub>-Verzweigungsbaustein **91** aufgebaut. Nach dem Abspalten der Schutzgruppen mit TBAF · H<sub>2</sub>O erhält man das G1-Dendrimer **93** mit insgesamt acht Acetylenfunktionen auf der Oberfläche (siehe Abbildung 4.19, Seite 107). In einem letzten Schritt wird **93** mit dem monofunktionellen PDI **75** zum G2-Dendrimer **89** umgesetzt.

### Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des Perylendiimidverzweigungsbaustein **91** orientiert sich an einer von *I. Oesterling* während seiner Dissertation entwickelten Synthese.<sup>[68]</sup>



89

Abbildung 4.18: Geplantes Multichromophor der zweiten Generation **89**.

Während *I. Oesterling* den Verzweigungsbaustein durch statistische Imidisierung in ein phenoxyliertes Perylendianhydrid synthetisierte, soll hier erst in das Tetrachlor-PDA **15** imidiert und im Anschluss phenoxyliert werden. Auf diese Weise soll die aufwändige Synthese eines phenoxylierten PDA umgangen werden. Des Weiteren ist beabsichtigt, durch die Verwendung von *tert*-Octylphenoxy-Gruppen die Löslichkeit des AB<sub>2</sub>-Bausteins weiter zu erhöhen, was letztendlich zu einer besseren Löslichkeit der Zielverbindung führen wird.

Zunächst muss ein Anilinderivat mit zwei TIPS-geschützten Acetyleneinheiten **94** synthetisiert werden. Dazu wird der bereits beschriebene Baustein **79** in einer *Buchwald-Reaktion* mit Benzophenonimin zum Anilin **94** umgesetzt (siehe Abbildung 4.20). Dazu werden die Edukte mit Cäsiumcarbonat und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> in



### 4.3 Neue ethinylverbrückte PDI-Dendrimere

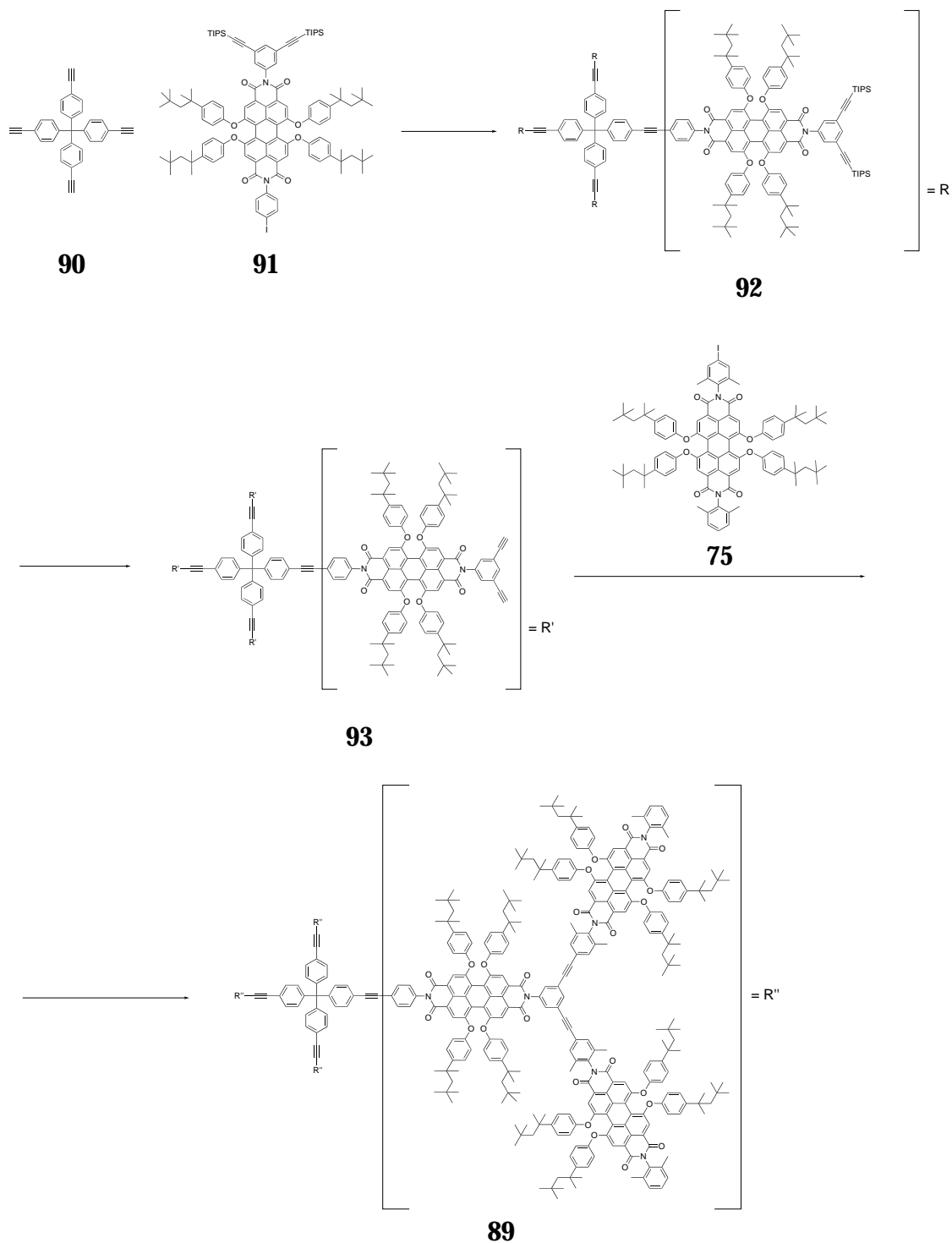


Abbildung 4.19: Syntheschema zur Darstellung von **89**.

wasserfreiem Toluol vier Tage auf 80°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das intermediär gebildete Ketimin wird in eine Mischung aus THF und 2N HCl gelöst (1:1) und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man extrahiert mit Dichlormethan und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol als Eluent). Man erhält das Produkt in einer Ausbeute von 80% als gelbliches Öl.



Abbildung 4.20: Syntheschema zur Darstellung von **94**.

Die statistische Imidisierung des Tetrachlor-PDA **15** mit **94** und *p*-Iodanilin (**95**) erfolgt über Nacht bei 150°C in NMP unter Argonatmosphäre. Das Rohprodukt besteht aus einem Gemisch, das den gewünschten Verzweigungsbaustein **97** sowie die Beiprodukte **96** und **98** enthält (siehe Abbildung 4.21).

Das Produktgemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent PE/DCM 1:1), wobei die Produkte in der Reihenfolge **96** - **97** - **98** eluieren. Man erhält **97** in einer Ausbeute von 25% als orangenen Feststoff.

Im nächsten Schritt wird **97** mit *tert.*-Octylphenol phenoxyliert. Dazu werden die Edukte mit Kaliumcarbonat in NMP suspendiert und über Nacht auf 90°C erwärmt. Nach dem Aufarbeiten der Reaktion hat sich herausgestellt, dass die TIPS-Schutzgruppen während der Phenoxylierung nicht stabil sind und quantitativ abgespalten werden. Der Baustein ist in dieser Form nicht mehr für die Synthese von Dendrimeren brauchbar.

Da das Einführen von TIPS-Schutzgruppen in der Regel mit Butyllithium durchgeführt wird, ist ein erneutes Schützen der Acetylengruppen nicht möglich, da *n*-Butyllithium mit der Imidstruktur von Perylendiimiden reagiert.<sup>[74]</sup>

Um das Problem der Abspaltung der TIPS-Gruppen während der Phenoxylierung zu umgehen, muss nun doch ein phenoxyliertes Perylendianhydrid syn-

### 4.3 Neue ethinylverbrückte PDI-Dendrimere

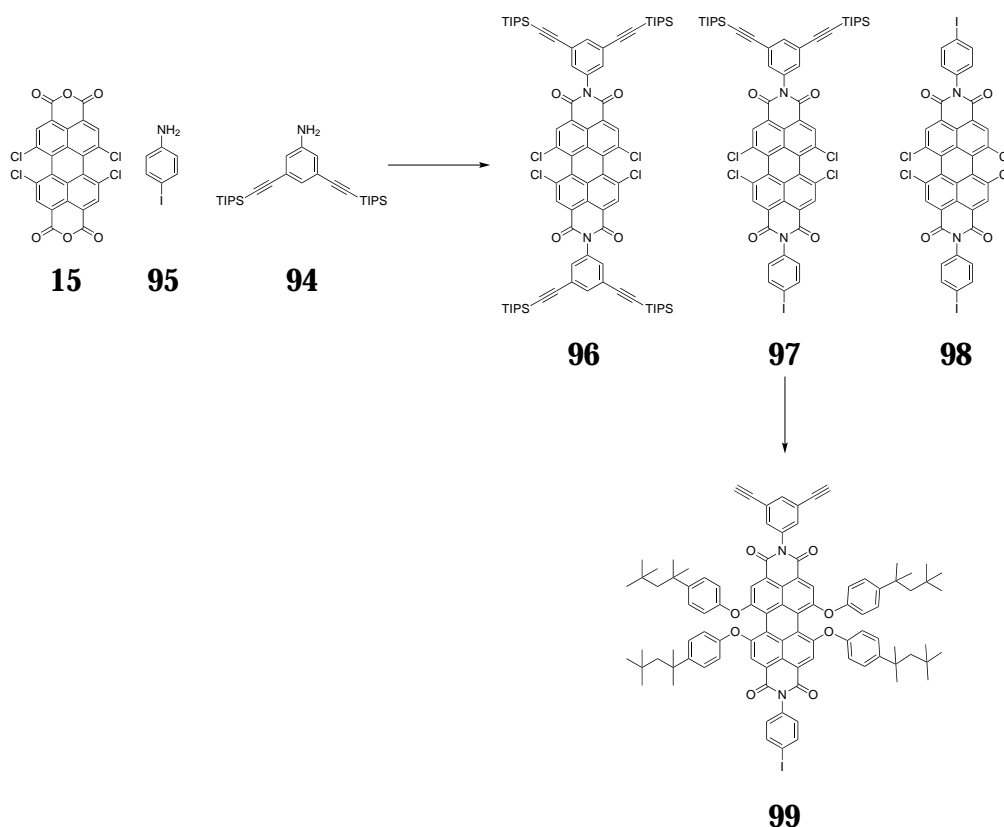


Abbildung 4.21: Syntheschema zur Darstellung von **99**.

thetisiert werden.<sup>[75]</sup> Dazu wird Tetrachlor-PDA **15** mit Cyclohexylamin (**100**) in NMP imidisiert. Das Produkt **101** wird mit *tert.*-Octylphenol und Kaliumcarbonat in NMP zu **102** phenoxyliert. Im Anschluss wird das Tetraphenoxy-PDI **102** zu Tetraphenoxy-PDA **103** verseift (siehe Abbildung 4.22, Seite 110). Dazu wird **102** in einer Mischung aus 2-Propanol, Wasser und Kaliumhydroxid refluxiert. Das Ende der Reaktion wird durch einen Farbumschlag von rot nach gelb-grün angezeigt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt auf verdünnte Salzsäure gegeben und als roter Feststoff ausgefällt. Nach Waschen mit Wasser und einer Mischung aus Wasser/Methanol 1:1 ist das Produkt rein genug, so dass es ohne weitere Reinigung eingesetzt werden kann.

Es folgt die statistische Imidisierung von **94** mit *p*-Iodanilin bzw. *p*-Bromanilin in Tetraphenoxy-PDA **103** (siehe Abbildung 4.23, Seite 110). Zunächst wurde, aufgrund der höheren Stabilität von Bromaromaten, mit *p*-Bromanilin imidisiert. Es hat sich aber später gezeigt, dass das Bromderivat **104** nicht über eine ausrei-

#### 4 Multichromophore auf Basis ethinylverbrückter Perylendiimide

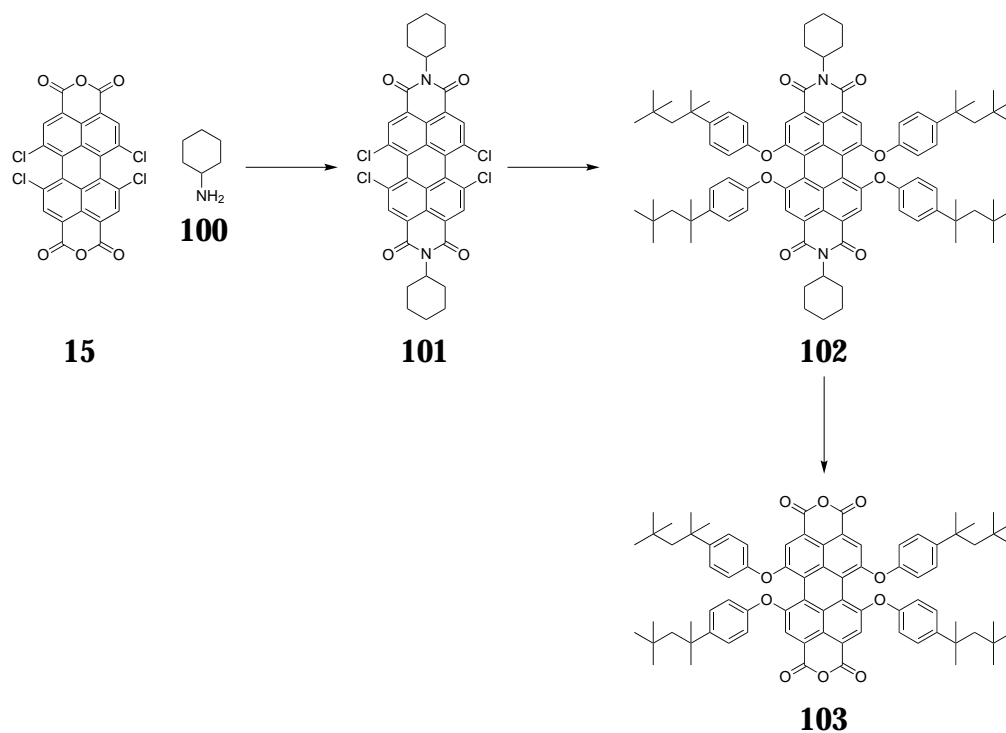


Abbildung 4.22: Syntheschema zur Darstellung von 103.

chende Reaktivität verfügt, weshalb auch das reaktivere Iodderivat **91** synthetisiert wurde.

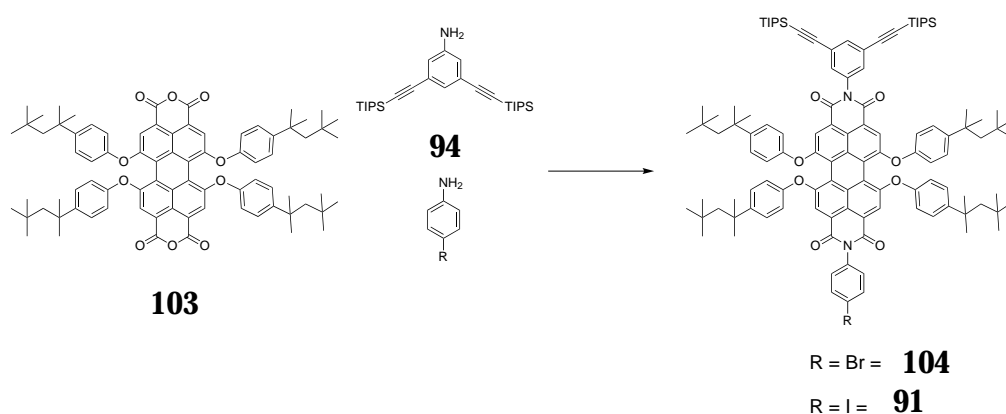


Abbildung 4.23: Syntheschema zur Darstellung von 91 und 104.

Im nächsten Schritt wird in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung der Kernbaustein **90** mit dem TIPS-geschützten Iod-funktionalisierten

AB<sub>2</sub>-Verzweigungsbaustein **91** zum Tetra-PDI-Kern **92** umgesetzt. Wie bereits erwähnt, wurde die Reaktion zunächst mit dem Brom-Derivat **104** durchgeführt. Allerdings war selbst unter Mikrowellenbedingungen, bei erhöhten Temperaturen von 80-90°C, kein Umsatz zu beobachten, weshalb das reaktivere Iod-Derivat **91** dargestellt wurde.

Die Reaktion wird schließlich mit **91** in einer Mischung aus THF und Triethylamin (1:3) und einem Katalysatorsystem, bestehend aus Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>, durchgeführt. Nach zweitägigem Rühren, bei 50° unter Schutzgasatmosphäre, wird die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wird zur Vorreinigung über ein kurzes Silicabett filtriert, im Anschluss wird das Produkt mittels Recycling-GPC als violetter Feststoff isoliert.

In diesem Fall hat sich, wie bereits bei der Synthese des 8PDI-Multichromophors **76**, gezeigt, dass die Aufreinigung der PDI-Poly(phenylenethinyl)-Dendrimere eine besondere Herausforderung darstellt. Mit zunehmender Anzahl der PDI-Chromophore innerhalb eines Poly(phenylenethinyl)-Dendrimers schmierern die Substanzen zunehmend über eine klassische Silicasäule, was eine Aufreinigung auf diese Weise unmöglich macht. Erst mit der Recycling-GPC ist es möglich, die komplexen Reaktionsmischungen aufzureinigen und das gewünschte Produkt zu isolieren (45% der Theorie).

Im nächsten Schritt folgt das Abspalten der TIPS-Schutzgruppen des Tetra-PDI-Kernbausteins **92**. Dazu wird **92** zunächst in wenig THF gelöst und die Reaktionsmischung mit Argon gespült. Man gibt TBAF · H<sub>2</sub>O, gelöst in THF, zu und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur, gibt Wasser zu und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird sorgfältig mit Wasser gewaschen und zur Trockene eingeeengt. Es wird wiederum mit der Recycling-GPC gereinigt. Man erhält das Produkt **93** in einer Ausbeute von 45%.

**Charakterisierung des Verzweigungsbausteins 91 sowie der G1-Dendrimere 92 und 93** Der Verzweigungsbaustein **91** wurde durch NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert.

#### 4 Multichromophore auf Basis ethinylverbrückter Perylendiimide

Abbildung 4.24 zeigt den aromatischen Teil des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **91**. Neben den hinlänglich bekannten Signalen der Phenoxygruppen und den Protonensignalen des PDI-Kern, sind in diesem Beispiel die Signale des AB-Systems des Iod-substituierten Phenylsubstituenten (zwei Dubletts bei 6.93 und 7.76 ppm) und das Signal des zwischen den TIPS-Acetylengruppen lokalisierten Protons  $\text{H}_e$  (Tripletts bei 7.54 ppm) deutlich erkennbar.

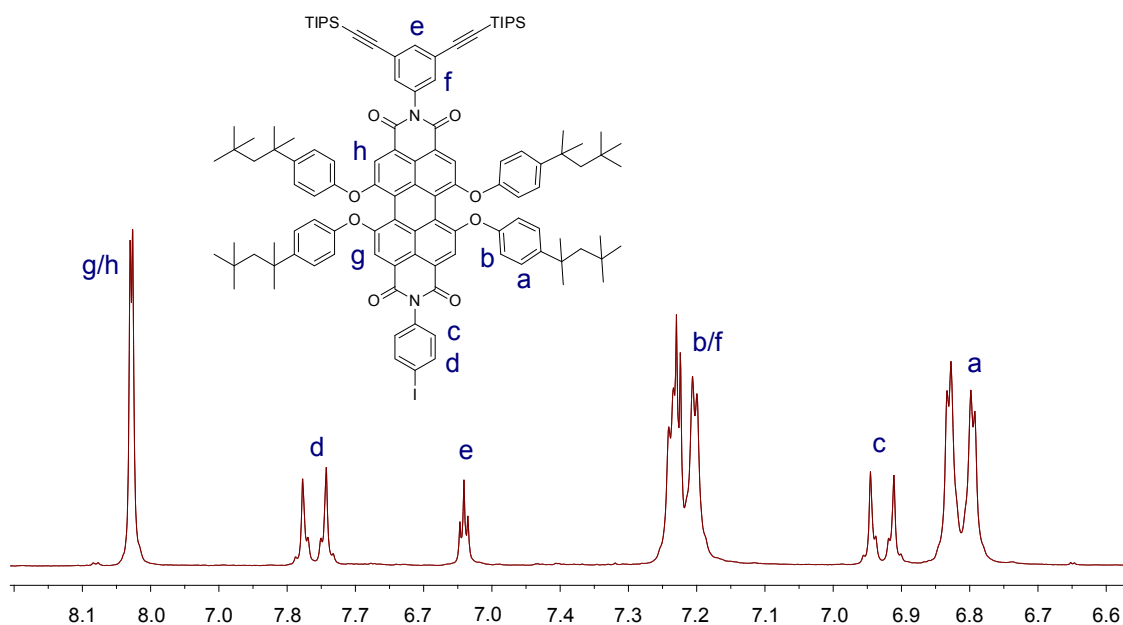


Abbildung 4.24:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **91**.

Die beiden Dendrimere der ersten Generation **92** und **93** wurden durch NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert. Abbildung 4.25 zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **92** und **93**. Besonders charakteristisch für die beiden Verbindungen sind die markierten Signale. Nach dem Abspalten der TIPS-Schutzgruppen verschwindet deren Signal bei 1.15 ppm im Spektrum von **93**, und es ist deutlich das Signal der Acetylenprotonen bei 3.20 ppm zu erkennen.

Betrachtet man die normalisierten Absorptionsspektren der Multichromophore **92** und **93**, sind sie im Bereich der PDI-Absorption deckungsgleich und zeigen die für phenoxylierte PDI typischen Banden bei 594, 552 und 455 nm. Beide Spektren zeigen die bereits zuvor beschriebene, im Vergleich zu einzelnen PDI-Chromophoren, erhöhte Absorption im Bereich von 300 nm, die

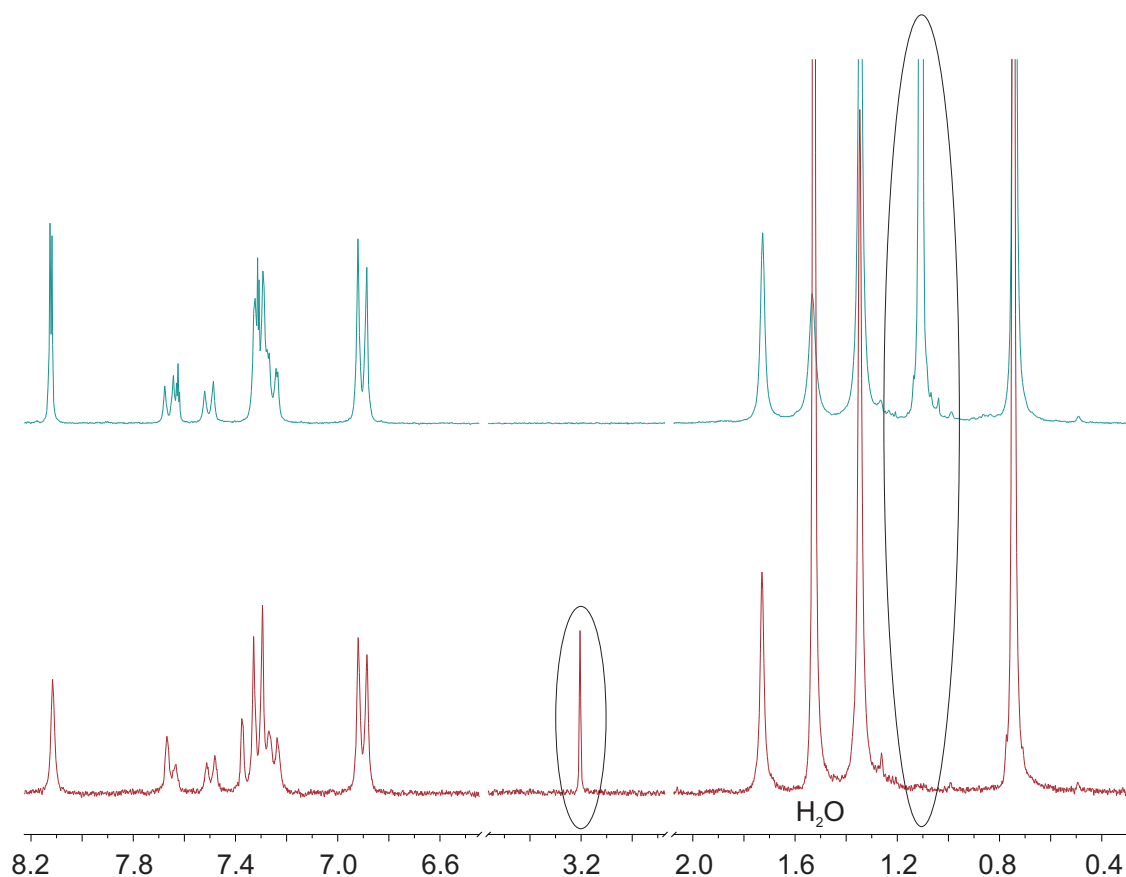


Abbildung 4.25: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) der Verbindungen **92** (oben) und **93** (unten).

auf den Tetraphenylmethankern zurückzuführen ist. Auffällig ist eine erhöhte Absorption im Bereich bis 280 nm von **92**, die den TIPS-Gruppen zugeordnet werden kann. Der Extinktionskoeffizient der beiden Verbindungen liegt mit  $\sim 210000 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in einer Größenordnung, die man für ein Multichromophor mit vier PDI-Einheiten erwartet (siehe auch Abbildung 4.17, Seite 105). Weder die Absorptions- noch die Emissionsspektren zeigen, im Vergleich zu Spektren einzelner PDI-Chromophore, eine Linienverbreiterung oder Verschiebung der Signale.

**Umsetzung von 93 mit 75** Im letzten Schritt soll der achtfach Ethinyl-funktionalisierte PDI-Kern **93** mit dem monofunktionellen Iod-PDI **75** zum Dendrimer der zweiten Generation **89** umgesetzt werden.

#### *4 Multichromophore auf Basis ethinylverbrückter Perylendiimide*

---

Zunächst wurde die Reaktion unter Standardbedingungen durchgeführt. Dazu wurden die Edukte, Katalysatoren und Lösungsmittel vorgelegt, die Reaktionsapparatur inertisiert (mehrfaches Evakuieren und Rückfluten mit Argon) und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 50°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 2N Salzsäure gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Es hat sich gezeigt, dass nach erneuter Lösungsmittelzugabe ein Teil als unlöslicher Feststoff zurückbleibt. Bei dem löslichen Anteil haben massenspektrometrische Untersuchungen ergeben, dass es sich hauptsächlich um im Überschuss zugegebenes monofunktionelles Iod-PDI handelt. Es konnten aber weder der Kernbaustein, Zwischenprodukte (einfach, zweifach, dreifach etc. umgesetztes Produkt) oder G2-Dendrimer in der Lösung gefunden werden.

Der unlösliche Teil, der aufgrund seiner charakteristischen violetten Farbe mit großer Sicherheit Perylendiimide enthält, wurde mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht, was durch eine lösungsmittelfreie Probenpräparation ermöglicht wurde. Bei mehreren Messungen konnten lediglich niedermolekulare Fragmente mit Molekülmassen von 1000-1300 g/mol detektiert werden. Da zur Ionisation der Proben hohe Laserleistungen nötig waren, ist es wahrscheinlich, dass unlösliche hochmolekulare Produkte bei der Messung fragmentiert wurden. Eine mögliche Erklärung für die Bildung unlöslicher Reaktionsprodukte ist, dass sich durch Glaserkupplung stark vernetzte polymere Produkte gebildet haben, die nach einmaligem Eintrocknen nicht mehr löslich sind. Um eine Polymerisation des Kernbausteins durch Glaserkupplung auszuschließen, wurde die Reaktion wiederholt, wobei der Ansatz vollständig in der Glovebox unter Schutzgas vorbereitet wurde. Auch bei diesem Ansatz zeigte sich das gleiche Resultat. In einem weiteren Versuch wurde die Reaktion unter Mikrowellenbedingungen, vergleichbar der Darstellung von 8PDI **76**, durchgeführt, auch hier war das Ergebnis gleich.

Da in den letzten beiden Fällen Sauerstoff im Reaktionsansatz und damit



eine Glaserkupplung als Ursache weitgehend ausgeschlossen werden kann, muss eine andere Ursache verantwortlich sein. Eine weitere mögliche Nebenreaktion stellt die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Palladium-katalysierte Acetylen-Acetylenkupplung dar. Da diese Nebenreaktion systemimmanent ist - sowohl der Palladiumkatalysator als auch Acetylene sind Kernbestandteile einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung - stellt sich die Frage, ob dieses Problem überhaupt lösbar und ob ein achtfach Ethinyl-funktionalisierter vier PDI-Baustein als Kern geeignet ist. Ein weiteres Problem könnte in der mangelnden Stabilität des Kernbausteins liegen. Betrachtet man die Ausbeute bei der Abspaltung der Schutzgruppen, ist diese mit 45% außergewöhnlich niedrig. Normalerweise verläuft die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in sehr guten Ausbeuten von über 90%. Bei der Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen am Baustein **92** konnte, trotz sorgfältigster Reaktionsführung, nie eine vergleichbare Ausbeute erreicht werden. Bei der Reinigung des Kernbausteins mittels Recycling-GPC zeigte das UV-Spektrum zahlreiche Nebenprodukte, die in ihrer Anzahl und Konzentration nicht erwartet wurden. Ein deutlicher Hinweis auf ein wenig stabiles Produkt. Verbunden mit langen Reaktionszeiten, es müssen immerhin acht Reaktionen an einem Molekül in vergleichsweise verdünnter Lösung stattfinden, ist es durchaus wahrscheinlich, dass eine mangelnde Stabilität des Kerns, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, einen Anteil am Scheitern der Darstellung von **89** hat.

Es stellt sich natürlich die Frage, warum die Synthese von 8PDI erfolgreich durchgeführt werden konnte, obwohl auch in diesem Fall acht Sonogashira-Hagihara-Kupplungen an einem Molekül durchgeführt werden mussten. Zum einen konnte 8PDI nur in einer Ausbeute von 23% isoliert werden, zum anderen hat sich wiederholt gezeigt, dass Sonogashira-Hagihara-Kupplungen zwischen Perylendiimiden oft in wesentlich schlechteren Ausbeuten ablaufen und die Reaktionszeiten wesentlich länger sind, als bei Kupplungen zwischen einem PDI und einem nicht PDI-Kupplungspartner.

### 4.3.3 Darstellung und Charakterisierung eines G1-Dendrimers mit PDI Kern (5PDI)

Während die bereits beschriebenen Dendrimere **76**, **92** und **93** auf einem tetraedischen Tetraphenylmethankern basieren, soll das hier beschriebene Multichromophor 5PDI **107** auf einem in der Imidstruktur vierfach Ethinyl-funktionalisierten PDI-Kern **106** basieren (siehe Abbildung 4.26). Dies führt zu einem Multichromophor, das eine noch höhere Farbstoffkonzentration im Molekülvolumen aufweist, da auch der *Kern* aus einem PDI-Chromophor besteht.

#### Synthesestrategie

Die Synthese basiert auf der Sonogashira-Hagihara-Kupplung eines vierfach Ethinyl-funktionalisierten PDI-Kerns mit dem bereits beschriebenen monofunktionellen Iod-PDI **75**. Die Synthese ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

#### Synthese und Charakterisierung

Der vierfach Ethinyl-funktionalisierte PDI-Kernbaustein **106** wird aus dem TIPS-geschützten Baustein **105** gewonnen, der bei der Synthese der AB<sub>2</sub>-Verzweigungsbausteine **91** und **104** erhalten wird. Dazu löst man **105** in THF und spült die Lösung mit Argon. Die TIPS-Schutzgruppen werden, wie bereits beschrieben, durch Zugabe von TBAF · H<sub>2</sub>O abgespalten. Nach Aufarbeitung erhält man **106** in einer Ausbeute von 60%.

Der Kernbaustein **106** wird in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit dem monofunktionellen Iod-PDI **75** in einer Mischung aus THF/Triethylamin (1:1) mit einem Katalysatorsystem, bestehend aus Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub>, unter Argon umgesetzt. Man erhält das Produkt nach zwei Tagen Rühren bei 50°C und säulenchromatographischer Aufreinigung als violetten Feststoff in einer Ausbeute von 55%.

**Charakterisierung** Die beiden Bausteine **105** und **106** wurden durch NMR-Spektroskopie, FD-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Das Multichromophor 5PDI wurde durch NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und

### 4.3 Neue ethinylverbrückte PDI-Dendrimere

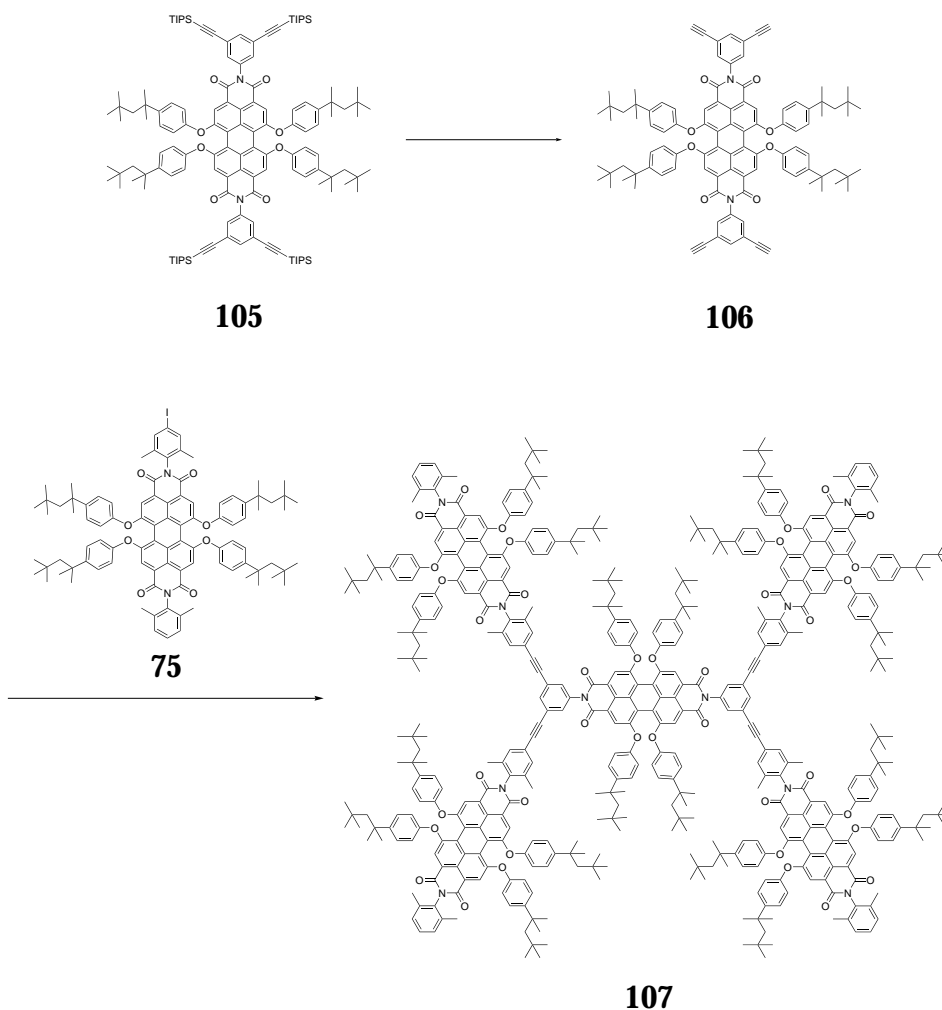


Abbildung 4.26: Syntheschema zur Darstellung von **107**.

IR-Spektroskopie charakterisiert.

Abbildung 4.27 (siehe Seite 119) zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Kernbaustein **106** (oben) und des 5PDI Multichromophor **107** (unten). Das Spektrum von **106** ist charakteristisch für ein symmetrisch substituiertes Tetraphenoxy-PDI, die Zuordnung der Signale kann dem Spektrum entnommen werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Multichromophors **107** zeigt bei 8.18 - 8.10 ppm ein Multipllett, das den Protonen der PDI-Kerne zuzuordnen ist. Betrachtet man das Multipllett genauer, erkennt man, dass nicht nur die Kernprotonen der

peripheren PDI-Chromophore einer unterschiedlichen chemischen Umgebung ausgesetzt sind, sondern auch die Protonen des eigentlich symmetrischen zentralen PDI-Kerns. Integriert man das kleinste der Signale, hat dies eine Intensität, die zwei Protonen entspricht. Auffällig ist auch, dass die beiden zwischen den Ethinylbrücken liegenden Protonen des zentralen Kerns je ein Triplett bei 7.79 und 7.77 ppm ergeben. Die unterschiedliche chemische Verschiebung ist auf die Verdrillung des zentralen PDI-Kerns zurückzuführen, die durch die vier Phenoxysubstituenten verursacht wird.

Das UV/Vis-Spektrum zeigt das bekannte Muster eines aus Tetraphenoxy-PDI aufgebauten Multichromophors. Man erkennt die charakteristischen Maxima bei 592, 550 und 454 nm. Der Extinktionskoeffizient bei 592 nm liegt mit  $\sim 236000 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in der Größenordnung, die man für ein Multichromophor aus fünf Perylenchromophoren erwartet (siehe auch Abbildung 4.17, Seite 105). Das normalisierte Fluoreszenzspektrum von 5PDI ist deckungsgleich mit den Fluoreszenzspektren der Einzelchromophore **75** und **106**.

#### 4.3.4 Darstellung geeigneter Modellchromophore

Zur Untersuchung von Elektronen- und Energietransfers in ethinylverbrückten Multichromophoren sind geeignete Modellsysteme notwendig, um einen tieferen Einblick in die ablaufenden Transferprozesse zu erhalten. Die Multichromophore **76** und **107** unterscheiden sich durch die Position der verknüpfenden Ethinylgruppen in der Imidstruktur. Die zugehörigen Modellchromophore **108** und **109** sollen diesen Umstand widerspiegeln, indem die unterschiedlichen Strukturelemente nachgeahmt werden (siehe Abbildung 4.28).

**Synthesestrategie** Die Synthese der Modellverbindung **108** erfolgt über die Sonogashira-Hagihara-Kupplung des monofunktionellen Halogen-PDI **113** mit Phenylacetylen (**111**) (siehe Abbildung 4.29). Die zweite Modellverbindung **109** wird ebenfalls über eine Sonogashira-Hagihara-Kupplung dargestellt, wobei hier das vierfach Iod-funktionalisierte PDI **112**<sup>2</sup> mit Phenylacetylen zu **109** umgesetzt wird (siehe Abbildung 4.30).

---

<sup>2</sup>Darstellung siehe Seite 128.

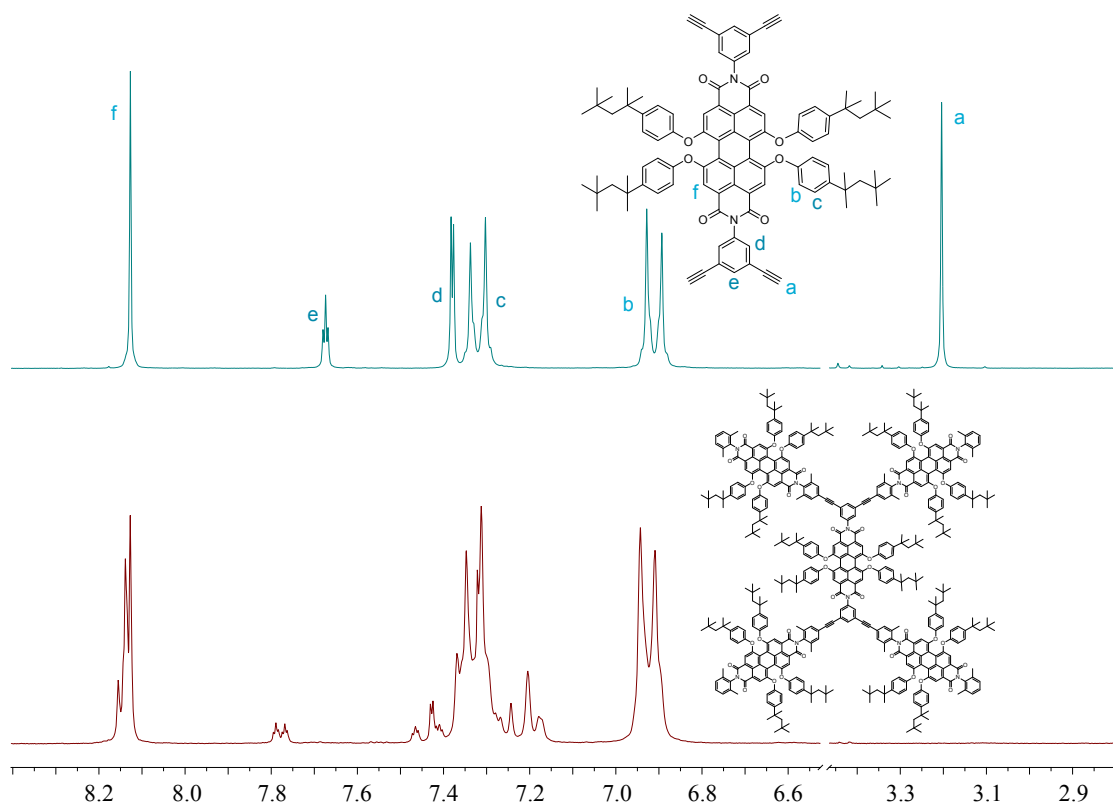


Abbildung 4.27: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) der Verbindungen **106** (oben) und **107** (unten).

**Darstellung und Charakterisierung** Die Darstellung der Modellverbindung **108** erfolgt über Sonogashira-Hagihara-Kupplung eines Halogen-PDI mit Phenylacetylen. Es hat sich gezeigt, dass die Reaktion nur langsam und in schlechten Ausbeuten abläuft. Zunächst sollte die Modellverbindung vom Monobrom-PDI **113** ausgehend synthetisiert werden (siehe Abbildung 4.31, Seite 122). Es hat sich aber herausgestellt, dass die Reaktivität von Brom an dieser Stelle nicht ausreicht und keinerlei Umsatz, auch unter drastischen Reaktionsbedingungen, beobachtet werden kann. Geht man zum reaktiveren Iod-Derivat **114** über (die Darstellung erfolgt analog zur Darstellung von **75**, siehe Seite 100), kann bei hohen Reaktionstemperaturen von 80-90°C und drastischen Phenylacetylenüberschüssen (10 Äquivalente) in der FD-Masse ein geringer Umsatz (ca. 10%) beobachtet werden. Da sich das Produkt **108** und das Edukt **114**, aufgrund gleicher R<sub>f</sub>-Werte, säulenchromatographisch nicht trennen lassen, muss ein Weg gefunden werden

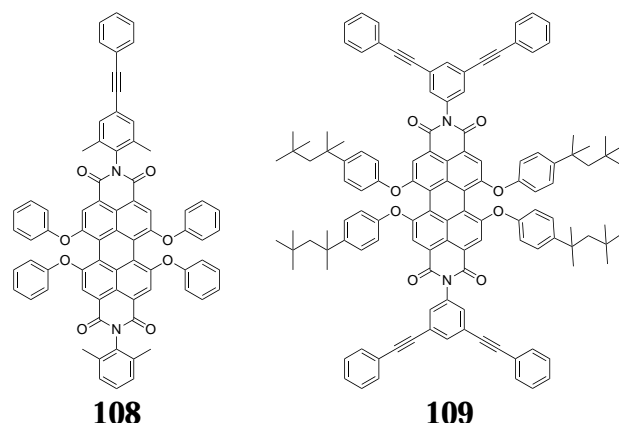


Abbildung 4.28: Modellverbindungen **108** und **109**.

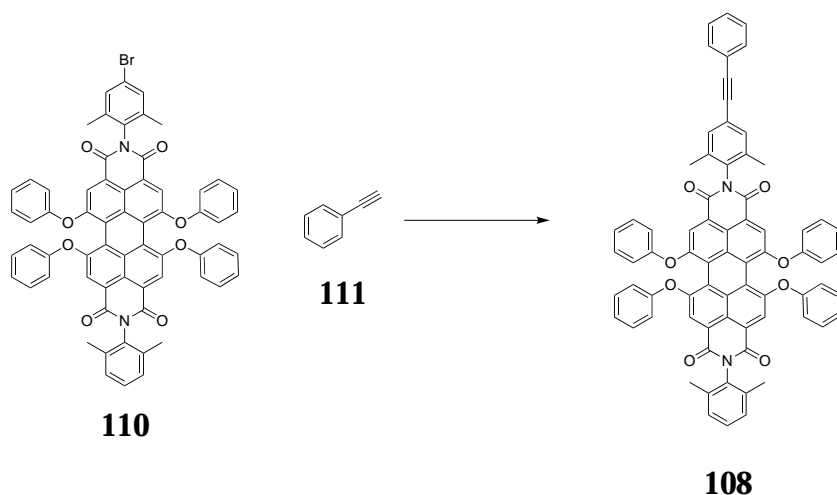


Abbildung 4.29: Syntheschema zur Darstellung der Modellverbindung **108**.

um die Ausbeute zu erhöhen und nicht umgesetztes Edukt abzutrennen. Dies wurde in einer Mikrowellen-unterstützten Synthese erreicht. In einem druckstabilen Reaktionsgefäß konnte bei 125°C und einer Reaktionszeit von zwölf Stunden die Ausbeute deutlich gesteigert werden. Da nach der Reaktion kein Edukt mehr vorhanden war, konnte das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt werden (Dichlormethan/Petrolether 1:1). Letztendlich konnte das gewünschte Produkt **108** in einer Ausbeute von 36% als violetter Feststoff isoliert werden.

Die Modellverbindung **109** konnte, wie in Abbildung 4.30 dargestellt, aus Tetraiod-PDI **112** und Phenylacetylen in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung

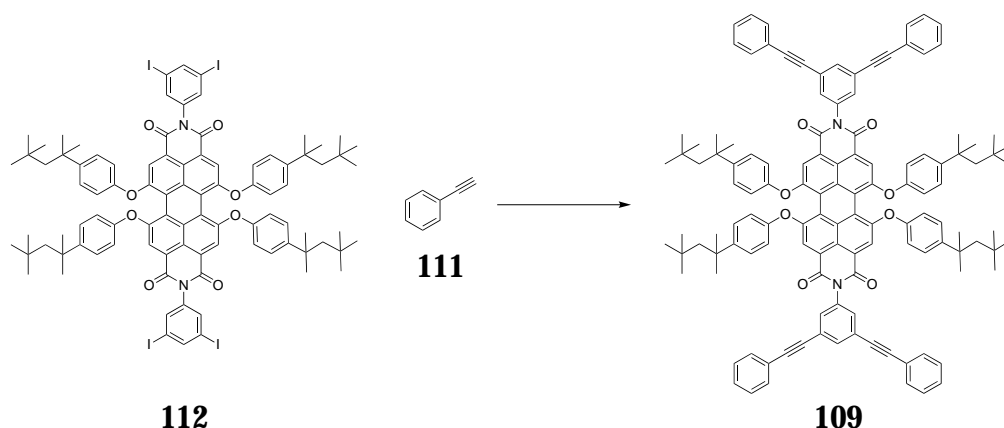


Abbildung 4.30: Syntheschema zur Darstellung der Modellverbindung **109**.

dargestellt werden. Die Reaktion wird bei 50-55°C unter Argonatmosphäre durchgeführt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit und Standardaufarbeitung kann das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent PE/DCM 6:4) und in einer Ausbeute von 80% isoliert werden.

Die Modellverbindungen **108** und **109** wurden mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie durch UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie vollständig charakterisiert.

#### 4.3.5 Ergebnisse und Diskussion

Es konnten erfolgreich die Multichromophore 8PDI **76**, 5PDI **107**, der Kernbaustein **92** sowie die beiden Modellverbindungen **108** und **109** dargestellt werden. Allerdings zeigen sich in den Ausbeuten der Multichromophore und der erfolglosen Synthese des G2-Dendrimers **89** die Grenzen der gewählten Synthesestrategie beim Aufbau dendritischer PDI-Multichromophore über die Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Die Entscheidung, das G2-Dendrimer in einer divergenten Dendrimersynthese aufzubauen und die Acetylenfunktion zu schützen, liegt vor allem in der Tatsache begründet, dass für Acetylene eine etablierte Schutzgruppenchemie existiert, die sich mit den besonderen Anforderung der Chemie der

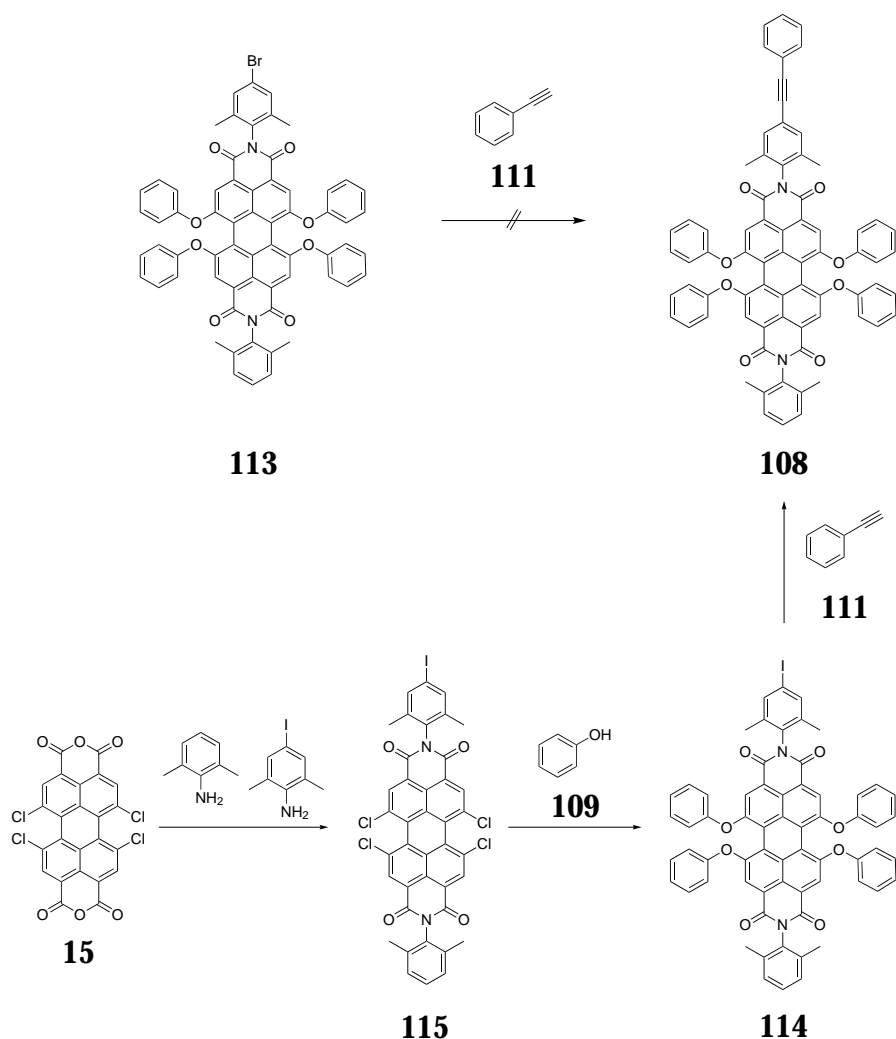


Abbildung 4.31: Synthese der Modellverbindung **108**.

Perylendiimide vereinen lässt.

Die *Triisopropylsilyl*-Schutzgruppe (TIPS) ist auch unter den klassischen Imidisierungsbedingungen stabil. Des Weiteren lässt sie sich einfach und in hohen Ausbeuten in einer Sonogashira-Hagihara-Reaktion mit TIPS-Acetylen in Halogenarylverbindungen einführen, was einen einfachen Zugang zu einer Vielzahl geschützter Acetylenbausteine gewährleistet. Die Abspaltung mit Tetrabutylammoniumfluorid verläuft in der Regel schnell und mit sehr guten Ausbeuten. Das Maskieren der Halogenfunktion mittels Trimethylsilyl- oder Triazinschutzgruppen verspricht zunächst keine signifikanten Vorteile.



Die divergente Synthesemethode bietet den Vorteil, dass auf eine aufwändige Synthese der Dendrimerräste verzichtet werden kann, wie sie im Fall eines konvergenten Ansatz notwendig ist.

Im Nachhinein hat sich der divergente Ansatz, in Verbindung mit der hohen Anzahl freier Acetylene auf der Oberfläche des Kerns **93**, als Nadelöhr bei der Synthese des G2-Dendrimers **89** erwiesen. Die Abspaltung der Schutzgruppen am TIPS-geschützten vier PDI-Kern **92** verläuft nur in schlechter Ausbeute und mit zahlreichen Nebenprodukten. Des Weiteren ist zu vermuten, dass der Kernbaustein **93** unter den Reaktionsbedingungen nur eingeschränkt über längere Zeit stabil ist. In Verbindung mit der Bildung von Acetylen-Acetylenbindungen zwischen den Kernbausteinen führt dies höchstwahrscheinlich zum Scheitern der Synthese des G2-Dendrimers **89**.

Ginge man von Acetylen- zu Iodfunktionen auf der Oberfläche des Kerns über, würde dies, neben einer anspruchsvolleren Schutzgruppenchemie, weitere Probleme nach sich ziehen. So kommt es gerade bei langen Reaktionszeiten und höheren Temperaturen, wie sie im Fall von Perylenderivaten notwendig werden, zu Dehalogenierung, was wiederum zu schwer abzutrennenden Nebenprodukten führt und somit keine erfolgversprechende Alternative darstellt.

## 4.4 Hochverzweigte Polymere auf Basis von PDI-Monomeren

Wie sich im ersten Teil dieses Kapitels gezeigt hat, ist die Synthese von Perylendiimiddendrimeren mit einem hohen synthetischen Aufwand verbunden. Die bereits in der Einleitung beschriebenen hochverzweigten Polymere bieten einen möglichen Ausweg, um multichromophore Nanopartikel in einem Schritt mit geringem synthetischen Aufwand darzustellen. Durch Polymerisation von AB<sub>2</sub>-PDI-Bausteinen sollte es möglich sein, hochmolekulare Polymere darzustellen. Die beiden in Abbildung 4.32 dargestellten Verzweigungsbausteine zeigen zwei mögliche Architekturen des AB<sub>2</sub>-Typs, die unter Sonogashira-Hagihara-Bedingungen polymerisiert werden können.

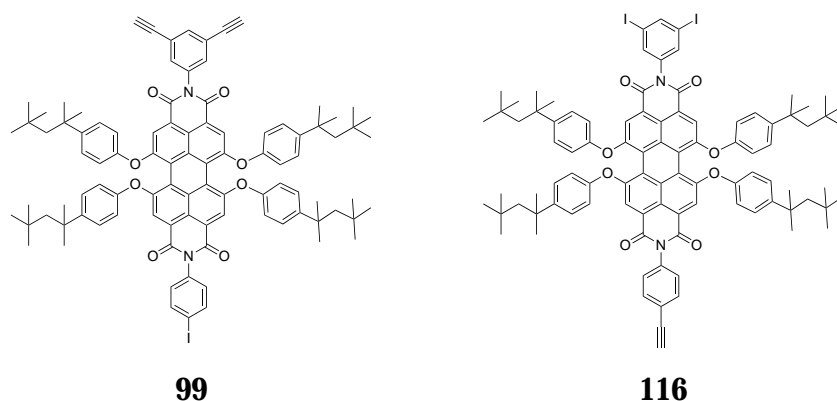


Abbildung 4.32: AB<sub>2</sub>-PDI-Verzweigungsbausteine **99** und **116**.

Bei einer Polymerisation des Bausteins **99** (Darstellung siehe Abschnitt 4.3.2) ist, wie bei der versuchten Darstellung von G2 **89**, zu befürchten, dass es aufgrund der vielen Ethinylgruppen auf der Oberfläche eines solchen Polymers zu zahlreichen Nebenreaktionen und zur Bildung unlöslicher Polymere kommt. Deshalb soll zusätzlich ein *inverser* AB<sub>2</sub>-PDI-Baustein **116** synthetisiert werden, der zwei Iodfunktionen und eine Ethinylgruppe aufweist. Ein aus diesem Baustein aufgebautes Polymer trägt auf der Oberfläche nur Iodfunktionen und keine Ethinylgruppen. Ein solches Polymer kann deshalb nur mit einem Multichromophor gleichen Typs über eine Acetylen-Acetylen-Kupplungen verbunden werden. Ein weiterer Vorteil

liegt in der hohen Reaktivität der Iodfunktionen auf der Oberfläche des Polymers, was eine einfache Funktionalisierung der Multichromophore nach Polymerisationsende ermöglicht. So kann durch Reaktion mit einem 3,4,5-Polyethylenglycol-substituierten Phenylacetylen ein stark hydrophiles fluoreszentes Nanoteilchen dargestellt werden.

Abbildung 4.33 (Seite 126) zeigt das Modell eines hochverzweigten Polymers, das mit einer Carboxylankergruppe versehen ist. Ein solches Molekül kann zum Beispiel als Lichtsammelkomplex in einer photoelektrochemischen Farbstoff-Solarzelle (*dye-sensitized solar cell*) dienen.<sup>[76,77]</sup> In einer solchen Zelle übertragen die Farbstoffe Elektronen auf das Leitungsband eines Halbleiters. Dazu müssen die Farbstoffe mit einer Ankergruppe (zum Beispiel einer Carboxylgruppe) versehen sein, um den Farbstoffkomplex direkt auf einer porösen großflächigen n-Halbleiterschicht (zum Beispiel TiO<sub>2</sub>) adsorbieren zu können.

#### 4.4.1 Darstellung und Charakterisierung des *inversen* AB<sub>2</sub>-Baustein 116

##### Synthesestrategie

Die Darstellung eines inversen Verzweigungsbausteins **116** mit zwei Halogenfunktionen und einer Ethinylfunktion soll über eine statistische Imidisierung erfolgen. Dazu wird Tetraphenoxy-Perylendianhydrid **103** mit 3,5-Diiodanilin (**117**) und 4-(TIPS-ethinyl)anilin (**118**) zum Baustein **119** umgesetzt. Den gewünschten Verzweigungsbaustein **116** erhält man durch Abspalten der TIPS-Schutzgruppe (siehe Abbildung 4.34, Seite 127).

##### Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung von **116** werden zunächst die beiden Anilinderivate **117** und **118** synthetisiert. Zur Darstellung von 3,5-Diiodanilin (**117**) wird 2,6-Diiod-4-nitroanilin (**120**) diazotiert und zu 1,3-Diiod-5-nitrobenzol (**121**) verkocht. Dieses wird anschließend zu 3,5-Diiodanilin (**117**) reduziert (siehe Abbildung 4.35, Seite 127).<sup>[78]</sup>

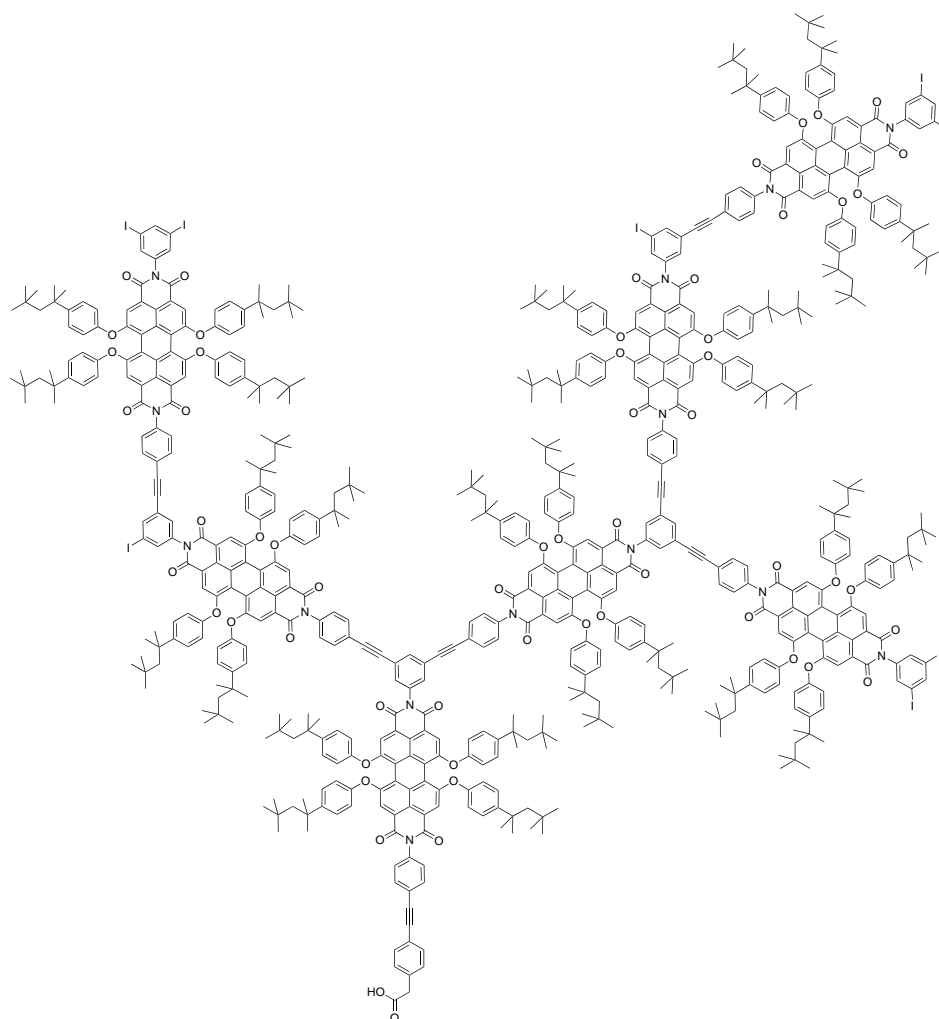


Abbildung 4.33: Modell eines geplanten verzweigten PDI-Polymers mit Carboxyankergruppe.

4-(TIPS-ethinyl)anilin (**118**) wird in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung aus 4-Iodanilin (**122**) und TIPS-Acetylen (**123**) synthetisiert (siehe Abbildung 4.35, Seite 127).<sup>[79]</sup>

Die statistische Imidisierung zu **119** wird in Propionsäure unter Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Die Reaktion ist nach vier Stunden (DC-Kontrolle) beendet. Man gibt die Reaktionsmischung auf Wasser, filtriert den Niederschlag ab und wäscht neutral. Es wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Da sich die drei entstehenden Reaktionsprodukte in ihren  $R_f$ -Werten nicht unterscheiden, ist eine Trennung der Reaktionsprodukte auf

#### 4.4 Hochverzweigte Polymere auf Basis von PDI-Monomeren

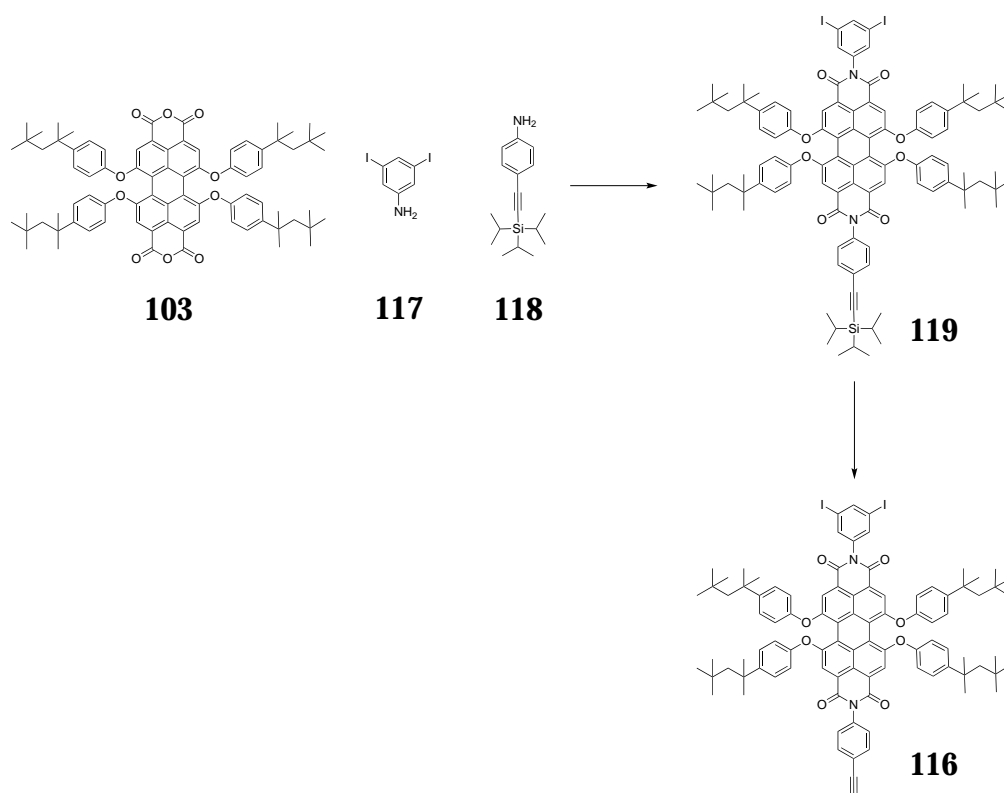


Abbildung 4.34: Synthese des inversen Verzweigungsbaustein **116**.

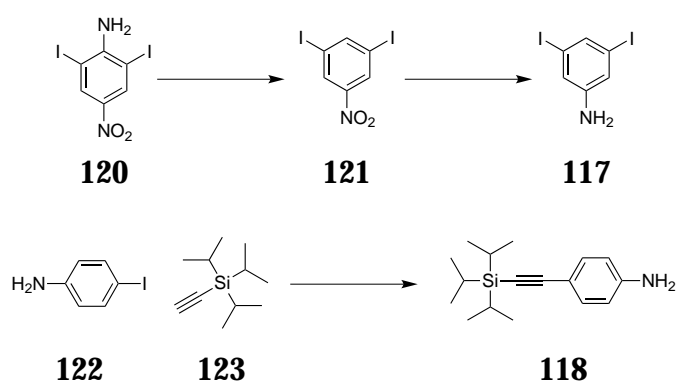


Abbildung 4.35: Darstellung der Anilinderivate **117** und **118**.

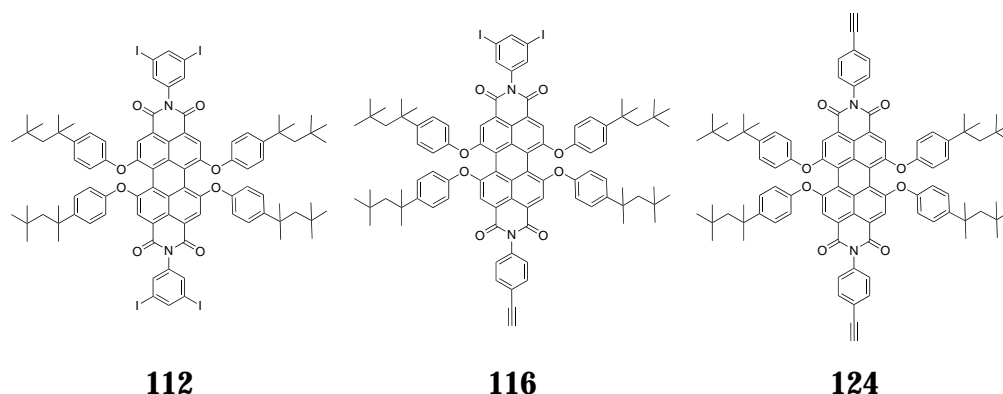


Abbildung 4.36: Verbindungen in der Reihenfolge ihrer Eluation während der chromatographischen Reinigung.

dieser Stufe nicht möglich. Im nächsten Schritt werden die TIPS-Gruppen abgespalten. Da sich die  $R_f$ -Werte der im Reaktionsgemisch enthaltenen Produkte (siehe Abbildung 4.36) nun ausreichend unterscheiden, kann der Verzweigungsbaustein von den Beiprodukten säulenchromatographisch abgetrennt werden. Es eluiert zuerst das Tetraiod-PDI **112**, dann der inverse  $AB_2$ -Verzweigungsbaustein **116** und zuletzt das Diacetylenprodukt **124**.

**Charakterisierung** Der Verzweigungsbaustein **116** wurde vollständig charakterisiert. Abbildung 4.37 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung. Im Signalebereich der aliphatischen Protonen sind deutlich die charakteristischen Signale der *tert.*-Octylgruppen ( $H_a$ ,  $H_b$ ,  $H_c$ ) zu sehen. Bei 3.21 ppm findet sich das Signal des Acetylenprotons  $H_h$ . Die beiden aromatischen Protonen der Phenoxygruppen kommen als Dubletts bei 6.90 und 7.32 ppm. Auch die beiden Protonen des AB-Systems, das aus den Protonen  $H_f$  und  $H_g$  gebildet wird, zeigen zwei charakteristische Dubletts bei 7.23 und 7.63 ppm. Die Protonen des Iodsubstituierten Phenylring  $H_i$  und  $H_j$  kommen als Dublett bei 7.62 ppm und Triplet bei 8.17 ppm. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **116** entsprechen denen vergleichbarer PDI-Chromophore und weisen keine Besonderheiten auf.

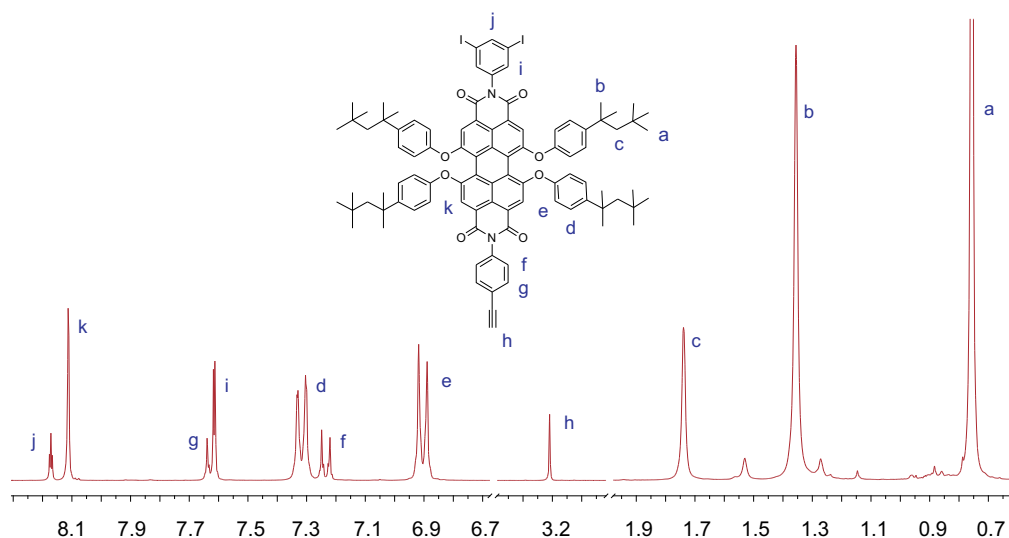


Abbildung 4.37:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **116**.

### 4.4.2 Darstellung und Charakterisierung einer Modellverbindung mit Carboxylankergruppe

Wie eingangs erwähnt, sollen die PDI-Polymere unter anderem als Lichtsammelkomplexe in photoelektrochemischen Farbstoff-Solarzellen Anwendung finden. Es bietet sich deshalb an, durch langsame Zugabe des Verzweigungsbaustein zu einer Ankergruppe, eine Carboxylfunktion einzuführen. Dazu soll zunächst ein geeigneter Ankergruppenkandidat gefunden und mit einem monofunktionellen PDI in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung umgesetzt werden. Diese Herangehensweise ermöglicht die Klärung zweier Fragen. Zum einen kann evaluiert werden, ob die Reaktion zwischen gewählter Ankergruppe und Verzweigungsbaustein schnell und in ausreichend hoher Ausbeute abläuft, und zum anderen erhält man ein Modellsystem, das als Standard für die Polymere in photoelektrochemischen Farbstoff-Solarzellen dienen kann.

#### Synthesestrategie

Als Modellsystem soll ein monofunktionelles PDI mit einer 4-Ethynylphenylgruppe in einer der Imidstrukturen in einer Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 2-(4-Iodphenyl)essigsäure (**128**) umgesetzt werden. Die PDI-Komponente kann in einer zweistufigen Synthese aus dem bereits

#### 4 Multichromophore auf Basis ethinylverbrückter Perylendiimide

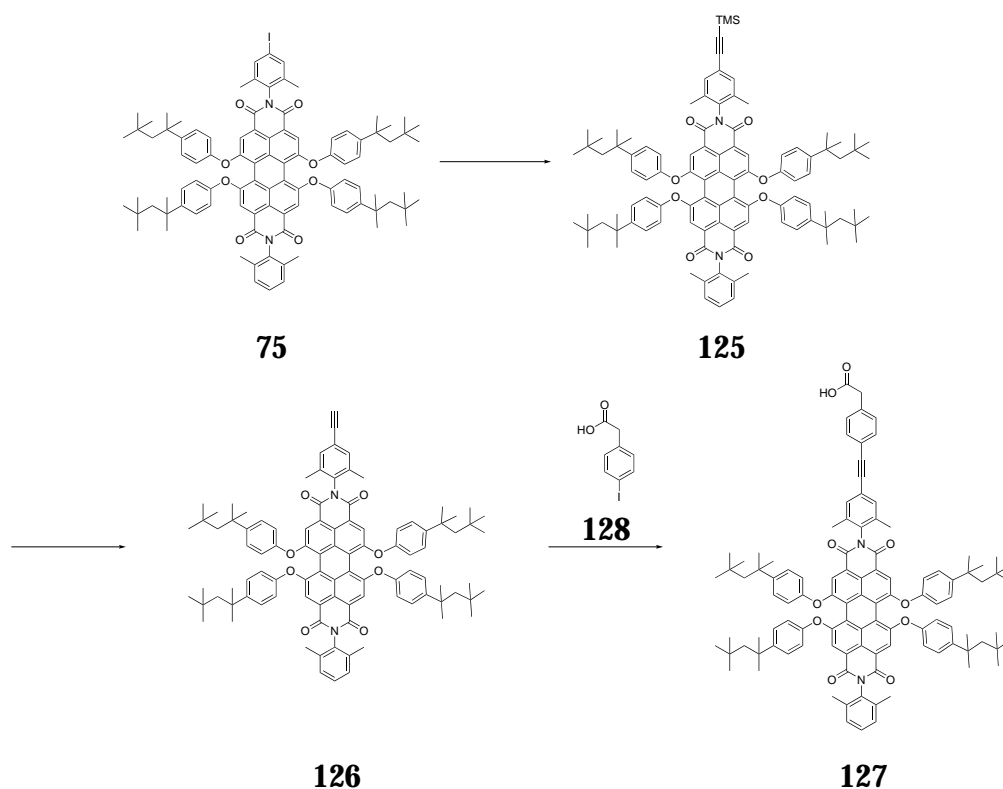


Abbildung 4.38: Darstellung der Modellverbindung 127.

vorhandenen monofunktionellen Iod-PDI 75 dargestellt werden. Dazu wird 75 mit TMS-Acetylen zu 125 umgesetzt. Durch basische Abspaltung der TMS-Schutzgruppe erhält man das gewünschte monofunktionelle PDI 126 (siehe Abbildung 4.38). 2-(4-Iodphenyl)essigsäure (128) wird als Ankergruppe gewählt, da sie zum einen durch das Iod eine hohe Reaktivität in Sonogashira-Hagihara-Kupplungen aufweist und zum anderen wegen des charakteristischen, von anderen Signalen weitgehend isolierten,  $^1\text{H-NMR}$ -Signals der Methylengruppe. Bei einer Verwendung dieser Ankergruppe lässt sich leicht feststellen, ob eine Ankergruppe im Polymer vorhanden ist und auch wie viele PDI-Moleküle im Schnitt an einen Anker gebunden sind (zum Beispiel über die Relation des Integrals der Methylengruppe zum Integral der Phenoxygruppen).



##### Synthese und Charakterisierung

**Synthese** Die Umsetzung des monofunktionellen Iod-PDI **75** mit TMS-Acetylen verläuft unter Standard-Sonogashira-Hagihara-Bedingungen bei Temperaturen von 40-50°C und ist bereits nach drei Stunden abgeschlossen (DC-Kontrolle). Das Rohprodukt wird nicht weiter aufgereinigt, sondern direkt weiter verwendet. Dazu wird das rohe **125** in einer Mischung aus THF/Methanol gelöst, mit Argon gespült und Kaliumcarbonat versetzt. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion abgeschlossen. **126** wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 6:4) gereinigt. Man erhält das gewünschte Produkt in einer guten Ausbeute von 73% über zwei Stufen, bezogen auf das eingesetzte Monoiod-PDI **75**.

Im nächsten Schritt erfolgt die Darstellung der Modellverbindung **127** durch Kupplung von **126** mit 2-(4-Iodphenyl)essigsäure (**128**). Dazu werden die Edukte und das Katalysatorsystem in einer Mischung aus Triethylamin und THF (1:2) gelöst und inertisiert. Man erwärmt 16 Stunden auf 45-50°C und lässt im Anschluss auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Isolierung des Rohprodukts kann dieses mittels Recycling-GPC gereinigt und in einer Ausbeute von 57% isoliert werden.

**Charakterisierung** Die beiden Perylenderivate **126** und **127** wurden durch NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, FD-Masse und Elementaranalyse bzw. hochaufgelöste Masse (ESI) vollständig charakterisiert.

**NMR-Spektroskopie** Abbildung 4.39 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **126** und **127**. Die Spektren zeigen das typische Signalmuster von monofunktionellen phenoxylierten Perylenderivaten. Die für die Verbindungen besonders charakteristischen Signale, das Ethinylproton (Singulett bei 3.14 ppm) im Fall von **126** und das der Methylenprotonen (Singulett bei 3.70 ppm) im Fall von **127**, sind besonders hervorgehoben, da sie für die Verbindungen besonders charakteristisch sind.

**Optische Eigenschaften** Die beiden Verbindungen **126** und **127** zeigen das typische Bandenmuster für Tetraphenoxy-PDI. Bemerkenswert ist der Einbruch

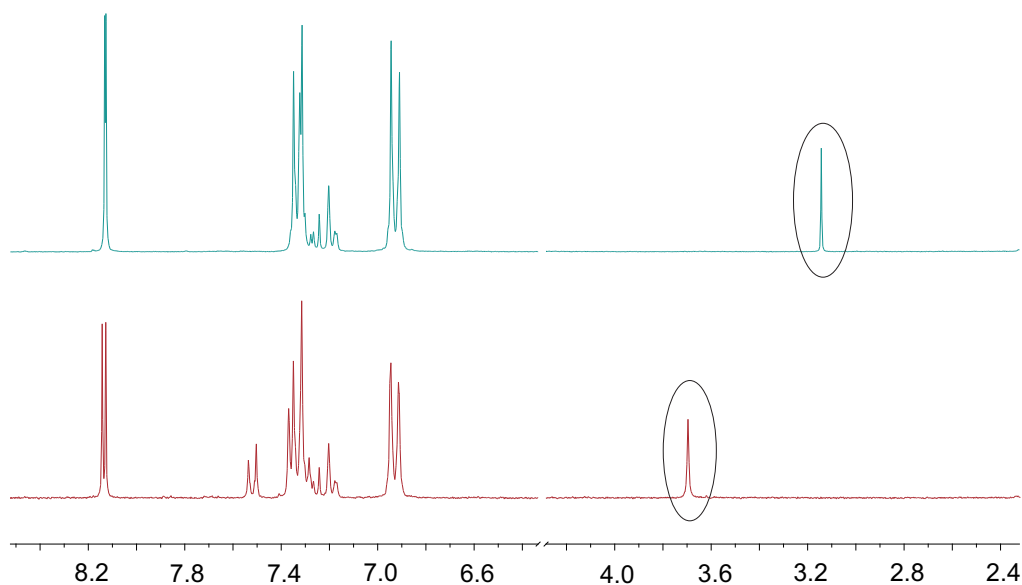


Abbildung 4.39: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) der Verbindungen **126** (blau) und **127** (rot).

des Extinktionskoeffizienten beim Carboxy-funktionalisierten Derivat **127**. Betrachtet man die normalisierten Absorptionsspektren der beiden Verbindungen, zeigt Verbindung **127** eine erhöhte Absorption im Bereich von 300 nm, was der Absorption des zusätzlichen Phenylrings zuzuschreiben ist. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Absorption im Maximum bei 452 nm im Fall von **127** leicht abnimmt.

#### 4.4.3 Polymerisation von **99** und **116**

Zunächst wird der AB<sub>2</sub>-Baustein mit einer Iod- und zwei Ethinylfunktionen **99** unter Sonogashira-Hagihara-Bedingungen polymerisiert. Dazu wird ein Katalysatorsystem aus Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CuI/PPh<sub>3</sub> in 2 mL einer Mischung aus Triethylamin und THF (1:1) vorgelegt und inertisiert. Im Anschluss werden 100 mg (0.07 mmol) des Verzweigungsbausteins **99** in 1 mL THF gelöst, mit einer Spritzenpumpe langsam zugetropft (0.1 mL pro Stunde) und bei 50°C gerührt. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 16 Stunden lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Man kann bereits vor dem Abkühlen feststellen, dass das Reaktionsgemisch während der Reaktion in einen viskosen gelartigen

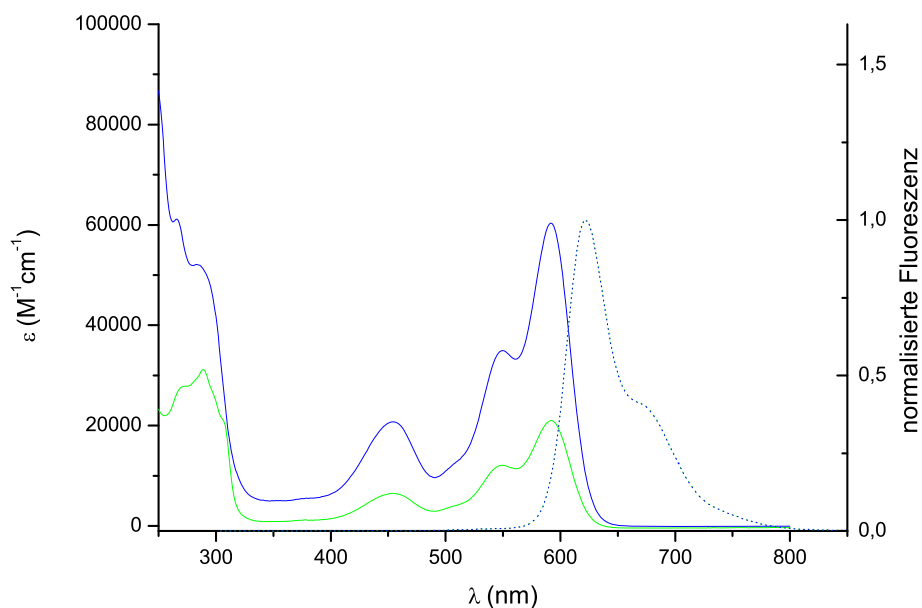


Abbildung 4.40: Absorptionsspektren (durchgezogen) und normalisierte Fluoreszenzspektren (gepunktet) der Verbindungen **126** (blau) und **127** (grün).

Zustand übergegangen ist. Dem Reaktionsgemisch wird Wasser hinzugefügt, der Niederschlag filtriert und mit Ethanol und DCM gewaschen. Das Filtrat ist farblos, was bedeutet, dass das Monomer vollständig umgesetzt wurde. Das Polymer hat sich als unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln erwiesen.

Es ist anzunehmen, dass es, wie im Fall der Darstellung des G2-Dendrimers **89**, durch Bildung von Acetylen-Acetylen-Bindungen zur Bildung unlöslicher hochvernetzter Polymere kommt. Dies macht eine weitere Verwendung des Materials, aufgrund der nicht mehr gegebenen Prozessierbarkeit, schwierig.

Als nächstes wird der *inverse* Verzweigungsbaustein **116** polymerisiert. Dazu wird das bereits bekannte Katalysatorsystem  $Pd(PPh_3)_2Cl_2/CuI/PPh_3$  in 1 mL einer Mischung aus Triethylamin und THF (1:1) vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig inertisiert und auf  $45^\circ C$  erwärmt. Unter

Argonatmosphäre werden nun 40 mg (0.02 mmol) Monomer, gelöst in 1.5 mL THF, mit einer Spritzenpumpe zugetropft (0.1 mL pro Stunde). Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung für weitere drei Stunden gerührt, es kann kein freier Verzweigungsbaustein mehr in der Reaktionslösung nachgewiesen werden (DC-Kontrolle). Man setzt dem Reaktionsgemisch Wasser und Dichlormethan zu. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase noch mehrmals mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte eingeengt. Man löst das Rohprodukt erneut und filtriert über ein kurzes Silicabett.

Im Anschluss wird das Rohprodukt mittels Recycling-GPC gereinigt. Abbildung 4.41 (Seite 135) zeigt die MALDI-TOF-Spektren zweier aufeinanderfolgender Fraktionen. Der Abstand zwischen den Signalen entspricht mit  $\sim 1500$  g/mol der Masse einer zusätzlichen PDI-Einheit. Das erste Signal im oberen Spektrum auf Seite 135 entspricht mit einer Masse von  $\sim 7500$  g/mol einem Polymer, bestehend aus fünf PDI-Chromophoren. Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt Massen mit über 35000 g/mol. Dies entspricht Polymeren mit über 20 PDI-Chromophoren.

Im nächsten Experiment soll durch langsame Zugabe des Verzweigungsbausteins **116** zur Ankergruppe **128** (siehe Abschnitt 4.4.2) ein Multichromophor mit einem Carboxylanker synthetisiert werden. Das Vorlegen der Ankergruppe und die langsame Zugabe des Monomers **116** soll gewährleisten, dass zu Beginn ein möglichst großer Anteil der Ankergruppe mit dem Monomer zu einem Dimer reagiert, das bei weiterer langsamer Monomerzugabe kontinuierlich wächst.

Die Ankergruppe **128** (0.9 mg, 3.5  $\mu\text{mol}$ ) wird zusammen mit dem bereits etablierten Katalysatorsystem in 1 mL einer Mischung aus THF und Triethylamin (1:1) gelöst und inertisiert. Im Anschluss wird das Monomer **116** (30 mg, 18.3  $\mu\text{mol}$ ), gelöst in 1.5 mL THF, wie gehabt mit einer Spritzenpumpe zugetropft (0.1 mL pro Stunde). Nachdem das zugegebene Monomer vollständig umgesetzt wurde (DC-Kontrolle), wird Phenylacetylen zugegeben und für weitere zwölf Stunden gerührt. Auf diese Weise sollen die

#### 4.4 Hochverzweigte Polymere auf Basis von PDI-Monomeren

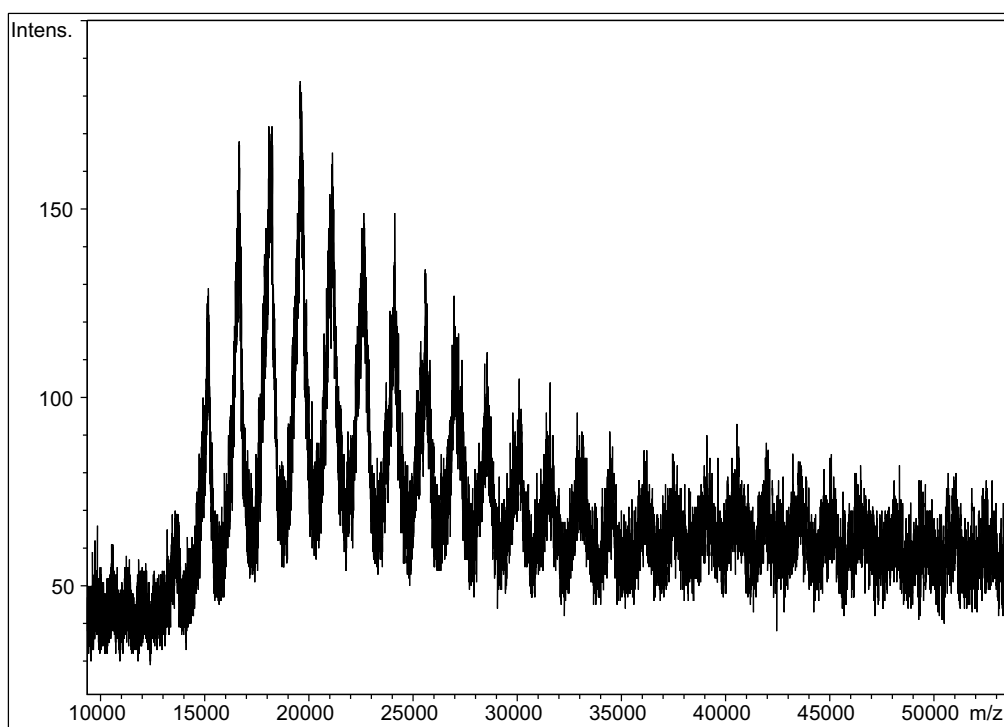
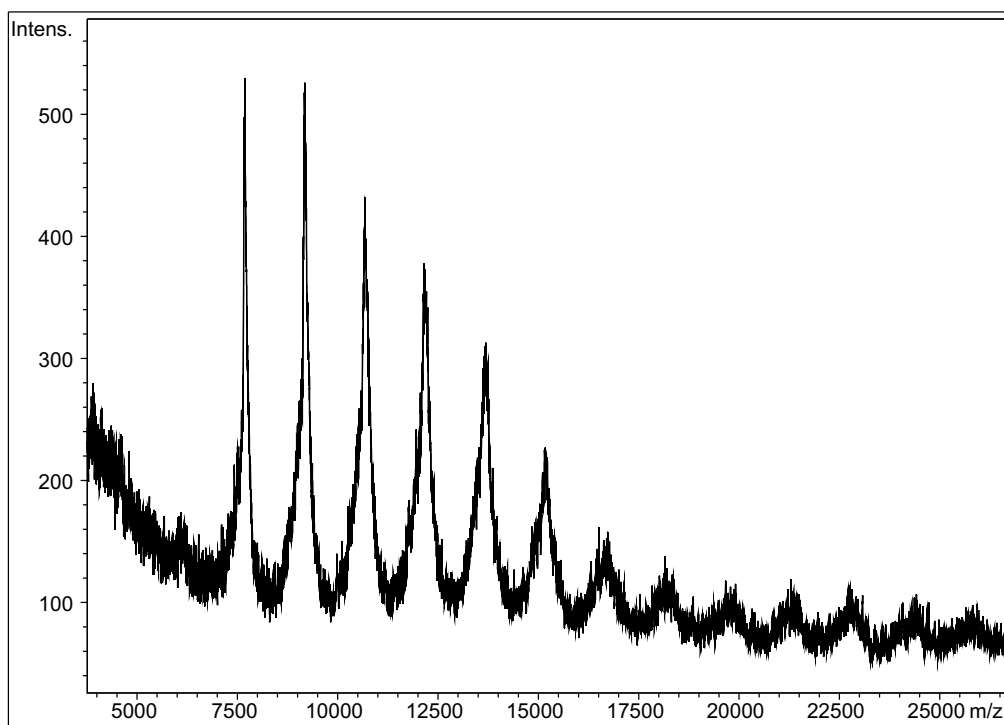


Abbildung 4.41: MALDI-TOF-Spektren des fraktionierten Polymerisationsprodukt von **116**.

Iodfunktionen auf der Polymeroberfläche in Phenylacetylengruppen überführt werden. Dadurch soll vermieden werden, dass bei einer Verwendung des Polymers in Solarzellen, die reaktiven Iodsubstituenten durch chemische Reaktionen stören.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden dem Reaktionsgemisch Wasser und Dichlormethan zugesetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte eingeeengt. Die rohe Mischung wird in DCM gelöst und auf eine kurze Silicasäule gegeben. Zunächst wird mit Dichlormethan und im Anschluss mit THF gewaschen. Während in der Dichlormethan-Fraktion mittels  $^1\text{H-NMR}$  keine Ankergruppen im Polymer nachweisbar sind, findet sich in der THF-Fraktion der charakteristische Methylenpeak der Ankergruppe. Setzt man das Integral des Methylensignals in Relation zu den Signalen der Kernprotonen der PDI, trägt eine Ankergruppe im Schnitt lediglich  $\sim 1.2$  PDI-Chromophore.

Wahrscheinlich verläuft die Kupplung zwischen Anker und Monomer langsamer als die Monomer-Monomer-Kupplung. Reagiert das Monomer deutlich schneller mit sich selbst als mit dem Anker, besteht die Gefahr, dass, trotz langsamer Monomerzugabe, vorwiegend Polymere ohne Ankergruppe und Ankergruppe-tragende Polymere mit nur geringer Masse gebildet werden.

Als Ausweg für zukünftige Experimente bietet sich die Synthese einer PDI-Ankergruppe **130** an (siehe Abbildung 4.42). Dieser Baustein bietet mehrere Vorteile. Zum Einen ist er vergleichsweise einfach zugänglich, und zum Anderen entspricht die Reaktivität der Halogenkomponente der des  $\text{AB}_2$ -Monomers **116**. Dies sollte einen nahezu vollständigen Umsatz des PDI-Ankers mit dem Monomer **116** zu Beginn der Polymerisation bei langsamer Monomerzugabe gewährleisten. Des Weiteren handelt es sich bei **130** gleichzeitig um einen bifunktionalen Kern, was zu einer geringeren Polydispersität des Polymers, im Vergleich zum Einsatz monofunktionaler Anker, führen sollte.

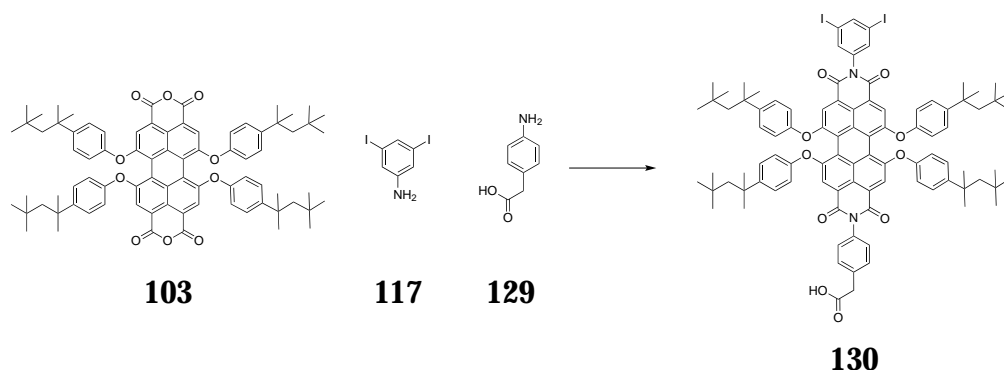


Abbildung 4.42: Geplante Synthese zur Darstellung eines bisfunktionellen PDI-Anker **130**.

#### 4.4.4 Ergebnisse und Diskussion

Der *inverse* AB<sub>2</sub>-Verzweigungsbaustein **116** konnte erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden, womit in Verbindung mit **99** zwei Verzweigungsbausteine des AB<sub>2</sub>-Typs mit inverser Funktionalität für Polymerisationen bereit stehen. Bei Polymerisationsversuchen hat sich gezeigt, dass der AB<sub>2</sub>-Verzweigungsbaustein **99** mit zwei Ethinyl- und einer Iodfunktion zur Synthese hochverzweigter Polymere ungeeignet ist. Es ist davon auszugehen, dass es Aufgrund von Acetylen-Acetylen-Kupplungen zur Bildung hochvernetzter Polymere kommt, die sich wegen ihrer mangelnden Löslichkeit einer weiteren Nutzung entziehen.

Das Monomer **116** konnte ebenfalls erfolgreich polymerisiert werden. Wie erste Versuche gezeigt haben, lässt sich das Polymer mittels GPC fraktionieren. Dies ist im Hinblick auf eine spätere Anwendung in Solarzellen oder Einzelphotonenquellen von großem Interesse, da hier enge Molmassenverteilungen und möglichst homogene Materialeigenschaften gewünscht werden.

Mit der erfolgreichen Synthese der Ankergruppe-tragenden Modellverbindung **127** wurde der erste Schritt zu einem Modellsystem gegangen, das eine Untersuchung von verzweigten PDI-Polymeren als Lichtsammelkomplexe in photoelektrochemischen Farbstoff-Solarzellen ermöglichen wird.

Die Darstellung des Verzweigungsbausteins **116** und seine erfolgreiche Polymerisation bilden den Grundstein für weiterführende Arbeiten an verzweigten PDI-Polymeren.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen ist besonders im Hinblick auf eine Verringerung der Polydispersität von Bedeutung. Wie bereits dargelegt, ist eine möglichst enge Molmassenverteilung von auf PDI-Monomeren basierenden Polymeren von großer Bedeutung für eine spätere praktische Anwendung. Dies kann zum Beispiel durch multifunktionelle Kernbausteine und eine Optimierung der Reaktionsbedingungen, wie Konzentration oder Zutropfgeschwindigkeit des Monomers, erreicht werden. In diesem Zusammenhang ist auch die weitere Verbesserung der Trennung mittels GPC von Bedeutung.

Des Weiteren können durch den Einsatz von Kernbausteinen unterschiedlicher Multiplizität und räumlicher Vororientierung der reaktiven Gruppen Polymere mit verschiedenen Formen und unterschiedlichen Eigenschaften dargestellt werden.

Neben der Optimierung der Darstellung und der Synthese verschiedener Polymerarchitekturen, wird auch die photophysikalische Untersuchung der Polymere und deren Einsatz in Solarzellen von großem Interesse sein. Im Hinblick auf einen Einsatz in Solarzellen ist die Synthese einer Triadenstruktur denkbar. Dabei wird ein phenoxylierter TDI-Kern als Anker und multifunktionaler Kern dienen. Durch Aufpolymerisieren eines PDI-Mantels und abschließendes Endcapping mit Naphtalinmonoimid kann ein Lichtsammelkomplex dargestellt werden, der Licht des gesamten sichtbaren Spektrums absorbiert.

## **4.5 Zusammenfassung und Ausblick**

In diesem Kapitel konnten erfolgreich die Möglichkeiten des Aufbaus ethinylverbrückter PDI-Multichromophore über die Sonogashira-Hagihara-Kupplung aufgezeigt werden. Die auf Poly(phenylenethinyl)-Dendrimeren basierenden Multichromophore zeichnen sich durch einen hohen Photonenabsorptionsquerschnitt und ein geringes optisches Totvolumen aus.



Des Weiteren bilden Poly(phenylenethinyl)-Dendrimere keine Rotations- oder Konstitutionsisomere was photophysikalische Untersuchungen und deren Interpretation stark vereinfacht.

Es konnten erfolgreich die Dendrimere 8PDI **76** und 5PDI **107**, sowie die Modellverbindungen **108** und **109** dargestellt und charakterisiert werden. Durch einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen können diese Verbindungen zu einem vertieften Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften ethinylverbrückter PDI-Multichromophore beitragen. Beim Aufbau des Dendrimers der zweiten Generation G2 **89** haben sich die Grenzen der gewählten Strategie gezeigt. Der achtfach ethinylfunktionalisierte Kernbaustein **93** lässt sich nicht erfolgreich zu **89** umsetzen. Die Gründe hierfür sind in der Bildung vernetzter Polymere durch Acetylen-Acetylenbindungen und der mangelnden Stabilität des Kerns zu suchen. Des Weiteren haben sich niedrige Ausbeuten und anspruchsvolle Reinigungsprozeduren der dargestellten Multichromophore als problematisch erwiesen.

Vielversprechend sind die ersten Ergebnisse im Feld der hochverzweigten PDI-Polymere. Mit dem *inversen* AB<sub>2</sub>-Verzweigungsbaustein **116** wurde ein gut zu polymerisierendes PDI-Chromophor geschaffen, das sich unter Sonogashira-Hagihara-Bedingungen einfach zu löslichen Multichromophoren polymerisieren lässt. Diese Polymere können in Zukunft als Lichtsammelsysteme in photoelektrochemischen Farbstoff-Solarzellen oder als einfach darzustellende Einzelphotonenemitter eine wichtige Rolle in der organischen Elektronik spielen.

## 4.6 Literaturverzeichnis

- [1] Carothers, W. H. *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 353–426.
- [2] Staudinger, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1920**, *53B*, 1073–85.
- [3] Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis* **1978**, 155–158.
- [4] Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7647.
- [5] Fréchet, J.; Hawker, C. J. Patent US 5041516, 1991.

#### 4 Literaturverzeichnis

---

- [6] Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466–2468.
- [7] Tomalia, D. A. *Soft Matter* **2010**, *6*, 456–474.
- [8] Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 138–175.
- [9] Dvornic, P. R.; Tomalia, D. A. *Macromol. Symp.* **1994**, *88*, 123–148.
- [10] Hart, H. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 27–34.
- [11] de Meijere, A.; Kozhushkov, S. I. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 93–142.
- [12] Xu, Z. F.; Kahr, M.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537–4550.
- [13] Morgenroth, F.; Müllen, K. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349–15366.
- [14] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–70.
- [15] Weil, T. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2001.
- [16] 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*, 4643–4648.
- [17] Vosch, T.; Cotlet, M.; Hofkens, J.; Van 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.
- [18] 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.
- [19] Moore, J. S.; Xu, Z. F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5893–5894.
- [20] Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2633–2657.
- [21] Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402–413.

- [22] Bharathi, P.; Patel, U.; Kawaguchi, T.; Pesak, D. J.; Moore, J. S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5955–5963.
- [23] Pesak, D. J.; Moore, J. S.; Wheat, T. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6467–6482.
- [24] Moore, J. S.; Weinstein, E. J.; Wu, Z. Y. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2465–2466.
- [25] Kim, Y. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1685–1698.
- [26] Voit, B. I. *Acta Polym.* **1995**, *46*, 87–99.
- [27] Fréchet, J. M. J. *Science* **1994**, *263*, 1710–15.
- [28] Tomalia, D. A.; Durst, H. D. *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 193–313.
- [29] Voit, B. I.; Lederer, A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5924–5973.
- [30] Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718–23.
- [31] Gooden, J. K.; Gross, M. L.; Mueller, A.; Stefanescu, A. D.; Wooley, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10180–10186.
- [32] Gong, C.; Miravet, J.; Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3193–3201.
- [33] Holter, D.; Frey, H. *Acta Polym.* **1997**, *48*, 298–309.
- [34] Hanselmann, R.; Hoelter, D.; Frey, H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3790–3801.
- [35] Radke, W.; Litvinenko, G.; Mueller, A. H. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 239–248.
- [36] Bharathi, P.; Moore, J. S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3212–3218.
- [37] Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [38] Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422.
- [39] Glaser, C. *Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *154*, 137.
- [40] Waggoner, A. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 62–66.
- [41] 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.

#### 4 Literaturverzeichnis

---

- [42] De Schryver, F.; Vosch, T.; Cotlet, M.; van der Auweraer, M.; Müllen, K.; Hofkens, J. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 514–522.
- [43] Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237.
- [44] Freeman, A.; Fréchet, J. M. J.; Koene, S.; Thompson, M. *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 163–169.
- [45] Champness, N. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2274–2275.
- [46] Addicott, C.; Oesterling, I.; Yamamoto, T.; Müllen, K.; Stang, P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 797–801.
- [47] Froehling, P. E. *Dyes Pigm.* **2001**, *48*, 187–195.
- [48] Lounis, B.; Orrit, M. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1129–1179.
- [49] Turchette, Q. A.; Hood, C. J.; Lange, W.; Mabuchi, H.; Kimble, H. J. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4710–13.
- [50] Cotlet, M.; Hofkens, J.; Habuchi, S.; Dirix, G.; Van Guyse, M.; Michiels, J.; Vanderleyden, J.; De Schryver, F. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2001**, *98*, 14398–14403.
- [51] Messin, G.; Hermier, J. P.; Giacobino, E.; Desbiolles, P.; Dahan, M. *Opt. Lett.* **2001**, *26*, 1891–1893.
- [52] Kimble, H. J.; Dagenais, M.; Mandel, L. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 691–695.
- [53] Beveratos, A.; Kuhn, S.; Brouri, R.; Gacoin, T.; Poizat, J.-P.; Grangier, P. *Eur. Phys. J. D* **2002**, *18*, 191–196.
- [54] Beveratos, A.; Brouri, R.; Gacoin, T.; Poizat, J. P.; Grangier, P. *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.* **2001**, 6406.
- [55] Michler, P.; Imamoglu, A.; Mason, M. D.; Carson, P. J.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K. *Nature* **2000**, *406*, 968–970.
- [56] Michler, P.; Kiraz, A.; Becher, C.; Schoenfeld, W. V.; Petroff, P. M.; Zhang, L.; Imamoglu, A. *Science* **2000**, *290*, 2282–2284.
- [57] Lounis, B.; Moerner, W. E. *Nature* **2000**, *407*, 491–493.

- [58] 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.
- [59] Christ, T.; Kulzer, F.; Bordat, P.; Basché, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4192–4195.
- [60] Herrmann, A.; Müllen, K. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1–12.
- [61] Uji-i, H.; Melnikov, S. M.; Deres, A.; Bergamini, G.; De Schryver, F.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Enderlein, J.; Hofkens, J. *Polymer* **2006**, *47*, 2511–2518.
- [62] 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.
- [63] Sliwa, M.; Flors, C.; Oesterling, I.; Hotta, J.; Müllen, K.; De Schryver, F. C.; Hofkens, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 445004.
- [64] Förster, T. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1949**, *4*, 321–327.
- [65] Förster, T. *Ann. Phys.* **1948**, *2*, 55–75.
- [66] Moerner, W. E.; Kador, L. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2535–2538.
- [67] Weston, K. D.; Dyck, M.; Tinnefeld, P.; Müller, C.; Herten, D. P.; Sauer, M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5342–5349.
- [68] Oesterling, I. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- [69] Mandel, L. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 136–138.
- [70] Mandel, L. *Opt. Lett.* **1979**, *4*, 205–207.
- [71] Short, R.; Mandel, L. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 384–387.
- [72] Constable, E. C.; Eich, O.; Housecroft, C. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1363–1364.
- [73] Flors, C.; Oesterling, I.; Schnitzler, T.; Fron, E.; Schweitzer, G.; Sliwa, M.; Herrmann, A.; van der Auweraer, M.; De Schryver, F.; Müllen, K.; Hofkens, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4861–4870.
- [74] Quante, H. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1994.

#### 4 Literaturverzeichnis

---

- [75] Former, C.; Becker, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1576–1582.
- [76] Oregan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [77] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 145–153.
- [78] Berube, M.; Poirier, D. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3127–3130.
- [79] Anderson, S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4706–4714.

# 5 Styrolfunktionalisierte Perylendiimide - Synthese und Anwendung

Synthetische Kunststoffe und die daraus zugänglichen Produkte, vom Polystyrol-Joghurtbecher bis zur Stoßstange aus ABS-Kunststoff, haben in den vergangenen einhundert Jahren unser tägliches Leben grundlegend verändert. Erst die Kunst, aus verschiedensten Monomeren hochmolekulare Verbindungen mit den unterschiedlichsten chemischen und physikalischen Eigenschaften herzustellen, hat eine Vielzahl neuer Produkte möglich gemacht. So ist es nicht verwunderlich, dass detaillierte Kenntnisse der bei Polymerisationen ablaufenden Vorgänge von immensem Interesse für Wissenschaft und Industrie sind. Durch die Synthese styrolfunktionalisierter Perylendiimide war es möglich, eine radikalische Polymerisation von Styrol mittels Einzelmolekülspektroskopie auf molekularer Ebene zu verfolgen und so zu einem tieferen Verständnis der ablaufenden Prozesse zu gelangen.<sup>[1,2]</sup>

## 5.1 Einleitung

Polymerisationsprodukte sind von enormer volkswirtschaftlicher Bedeutung (Jahresproduktion von annähernd 300 Megatonnen). Daher ist es von großem Interesse, die Zugrunde liegenden Vorgänge von Polymerisationsreaktionen, über den gesamten Polymerisationsprozess hinweg, zu verstehen, um so Produktionsprozesse und Produkteigenschaften weiter zu optimieren. In den letzten Jahrzehnten wurden, mit unterschiedlichen physikalischen Methoden, zahlreiche Experimente durchgeführt, um insbesondere mehr

über die Reaktionskinetik zu erfahren. Wichtige Beispiele hierfür sind die ESR-Spektroskopie,<sup>[3]</sup> durch Laserpulse induzierte Polymerisation in Verbindung mit Gel-Permeations-Chromatographie<sup>[4]</sup> sowie Massenspektrometrie,<sup>[5]</sup> NMR-<sup>[6]</sup> und Fluoreszenzspektroskopie.<sup>[7-13]</sup> Mit diesen Techniken konnten bereits detaillierte Informationen über die Polymerisationskinetik gewonnen werden. Allerdings können diese Methoden zwei Dinge nicht leisten: Zum einen ist es nicht möglich, die Polymerisationskinetik bei hohen Umsätzen zu verfolgen, und zum anderen können nur die Eigenschaften eines Ensembles untersucht werden. Letzteres bedeutet, dass lokale Heterogenitäten, die während des Polymerisationsverlaufs auftreten können, nicht erkannt werden, obwohl diese einen signifikanten Einfluss auf die finalen Polymereigenschaften haben. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Ensembletechniken, kann die Einzelmolekülspektroskopie (*single molecular spectroscopy*, SMS) diese Lücke schließen und auch bei hohen Umsätzen Informationen zur Reaktionskinetik liefern. Die Einzelmolekülspektroskopie wurde bereits zur Untersuchung der Dynamik von Einzelmolekülen<sup>[14-16]</sup> und einzelner Polymerketten<sup>[17,18]</sup> in einer Polymermatrix verwendet. Besonders die Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (*fluorescence correlations spectroscopy*, FCS) ermöglicht Studien zur Diffusion in Polymerlösungen und Gelen unterschiedlicher Vernetzungsgrade.<sup>[19]</sup>

### 5.1.1 Motivation und Zielsetzung

Wie bereits dargelegt, ist ein tieferes Verständnis des Ablaufs von Polymerisationsreaktionen von großer Bedeutung. Hierzu soll mittels einzelmolekülspektroskopischer Methoden ein Modellsystem *während* der Polymerisation beobachtet werden, um so Rückschlüsse auf Mobilitäten, Netzwerkbildung und Heterogenitäten ziehen zu können. Die Wahl eines Polymerisationssystems sowie geeigneter Fluoreszenzfarbstoffe ist von besonderer Bedeutung. Die Farbstoffe dienen als Fluoreszenzsonden und können mittels FCS und Weitfeldmikroskopie (*wide-field microscopy*, WFM) detektiert werden. Durch den Einbau der Farbstoffe in das Polymer sowie zunehmende Immobilisierung ungebundener Farbstoffe im wachsenden Polymernetzwerk verändern sich die Diffusionskoeffizienten  $D$  der Farbstoffe. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die Mobilitäten von Polymer



und Farbstoffen sowie, bei der Verwendung eines Vernetzers, den Vernetzungsgrad ziehen.

Als Modellsystem dient die radikalische Polymerisation von Styrol. Es wird also ein Farbstoff benötigt, der wenigstens eine polymerisierbare Gruppe zur Copolymerisation mit Styrol aufweist. Diesen Anforderungen Rechnung tragend, sollen in diesem Kapitel Perylenfarbstoffe synthetisiert werden, die eine bzw. zwei Styrolgruppen tragen. Während der Farbstoff mit einer Styroleinheit nur in ein wachsendes Polymer integriert werden kann, hat der Farbstoff mit zwei Styroleinheiten theoretisch auch die Möglichkeit als Vernetzer zu fungieren.

### 5.1.2 Synthesestrategie

Bei der Darstellung eines distyrylsubstituierten PDI bietet es sich an, ein Styrol-substituiertes Amin **134** durch Imidisierung in ein Perylendianhydrid einzuführen (siehe Abbildung 5.1). Die von *Lemma et al.* entwickelte Synthese des (4-Vinylphenyl)methanamins (**134**) beginnt mit der nucleophilen Substitution von Kaliumphthalimid (**131**) und 1-(Chlormethyl)-4-vinylbenzen (**132**) zum Phthalimid **133** (Gabrielsynthese). Es schließt sich die Hydrazinolyse des Säureamids zum Amin **134** an.<sup>[20]</sup> Da eine hohe Löslichkeit des PDI gewünscht wird, erfolgt die Imidisierung des Amins **134** in 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**15**). Durch anschließende Phenoxylierung des Zwischenprodukts **135** mit *tert*-Octylphenol erhält man das gewünschte Distyryl-PDI **136** (siehe Abbildung 5.1).

Zur Synthese des Monostyryl-PDI **138** wird Perylentetra-*tert*-octylphenoxytetracarbonsäuredianhydrid **103** statistisch mit dem styrolfunktionalisierten Amin **134** und Anilin (**137**) imidisiert (siehe Abbildung 5.2).

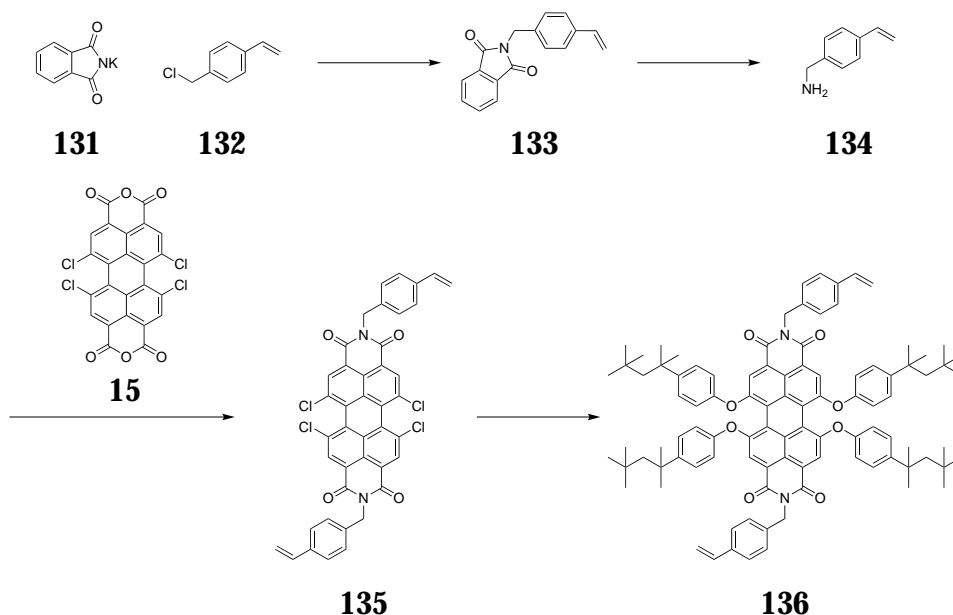


Abbildung 5.1: Darstellung des Distyryl-PDI **136**.

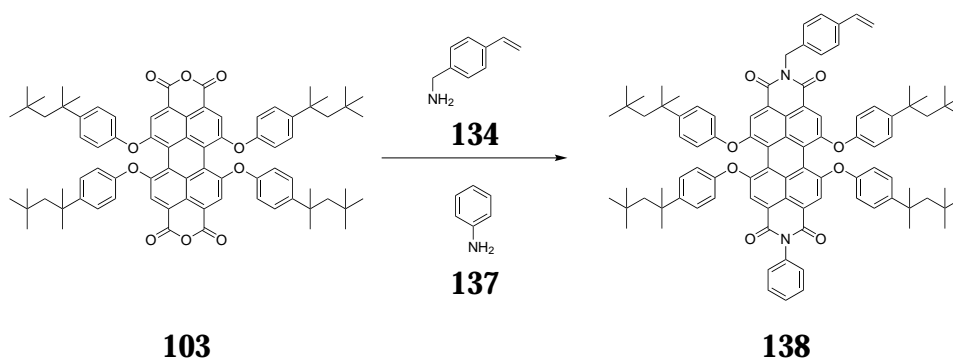


Abbildung 5.2: Darstellung des Monostyryl-PDI **138**.

## 5.2 Synthese und Charakterisierung

### Synthese des Distyryl-PDI **135**

Durch Imidisierung von Tetrachlor-PDA **15** mit einem Überschuss (sechs Äquivalente) des Amin **134** in siedender Propionsäure wird das Tetrachlor-PDI **135** dargestellt (siehe Abbildung 5.1). Nach 16 Stunden Reaktionszeit zeigt die FD-Masse vollständigen Umsatz, und die Reaktion kann abgebrochen werden. Das Rohprodukt wird durch Ausfällen in Wasser und anschließendes Waschen mit

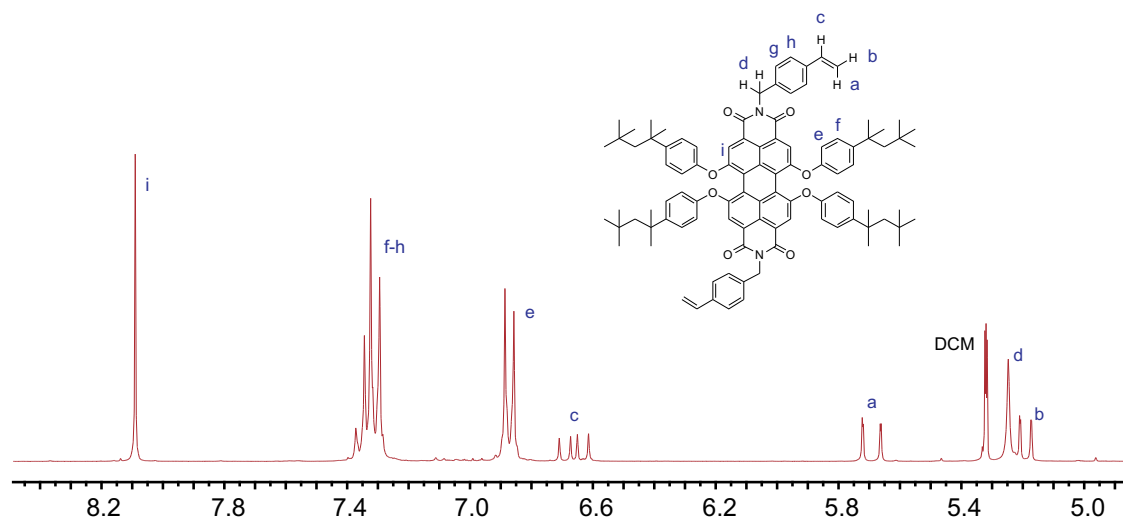


Abbildung 5.3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **136**.

einer Wasser/Methanol-Mischung (1:1) gereinigt. Durch Phenoxylierung mit 4-*tert*-Octylphenol bei  $90^\circ\text{C}$  in NMP erhält man nach 16 Stunden das gewünschte Produkt **136**. Das Rohprodukt wird durch Ausfällen in 2N Salzsäure, Waschen mit Wasser und anschließende Säulenchromatographie (an Kieselgel, Eluent PE/DCM 1:1) gereinigt. Man erhält das Produkt in einer Ausbeute von 23%.

**Charakterisierung** Den Beleg für das erfolgreiche Einführen zweier Styrylgruppen liefert das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 5.3). Besonders charakteristisch sind die Signale der Protonen der Vinylgruppen und das Signal der Methylenprotonen zwischen den Styrolen und den Stickstoffatomen der Imidgruppen. Die beiden endständigen Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  der Vinylgruppen erscheinen als Dublett von Dubletts bei 5.10 ppm ( $\text{H}_a$ ) und 5.60 ppm ( $\text{H}_b$ ), während das Proton  $\text{H}_c$  der Vinylgruppe ein Dublett von Dubletts bei 6.68 ppm erzeugt. Die ebenso charakteristischen Methylenprotonen  $\text{H}_d$  erscheinen als Singulett bei 5.16 ppm. Die aromatischen Protonensignale des Styrols fallen mit den Signalen der in meta-Stellung zum Sauerstoff stehenden Protonen der Phenoxygruppen zusammen. Des Weiteren wurde die Struktur mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt.

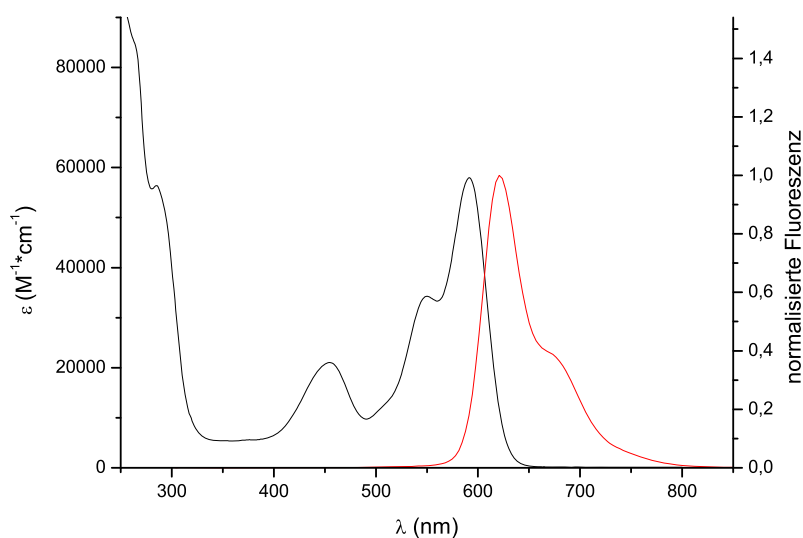


Abbildung 5.4: Absorptions- (schwarze Linie) und Emissionsspektrum (rote Linie) von **136** in Chloroform.

**Optische Eigenschaften** Das Absorptions- und Emissionsspektrum von **136** wurde in Chloroform gemessen (siehe Abbildung 5.4) und zeigt das für *tert*-Octylphenoxy-substituierte PDI typische Muster. Die Lage der Maxima ist mit der vergleichbarer *tert*-Octylphenoxy-PDI nahezu identisch. Somit haben die Styrolgruppen keinen signifikanten Einfluss auf das Absorptions- und Emissionsverhalten des Chromophors.

### Monostyryl-PDI **138**

Im Gegensatz zur Synthese des Distyryl-PDI **136** geht die der Synthese des Monostyryl-PDI **138** vom bereits phenoxylierten PDA **103** aus (siehe Abbildung 5.2). Durch statistische Imidisierung wurde das gewünschte monofunktionelle Produkt erhalten. Die Imidisierung wurde zunächst mit 2,6-Dimethylanilin und dem Styrol-Amin **134** durchgeführt. Die entsprechenden monofunktionellen Produkte konnten zwar massenspektrometrisch nachgewiesen werden, jedoch war eine säulenchromatographische Trennung nicht möglich. Erst die Verwendung von Anilin als Reaktionspartner führte zu einem Reaktionsgemisch,

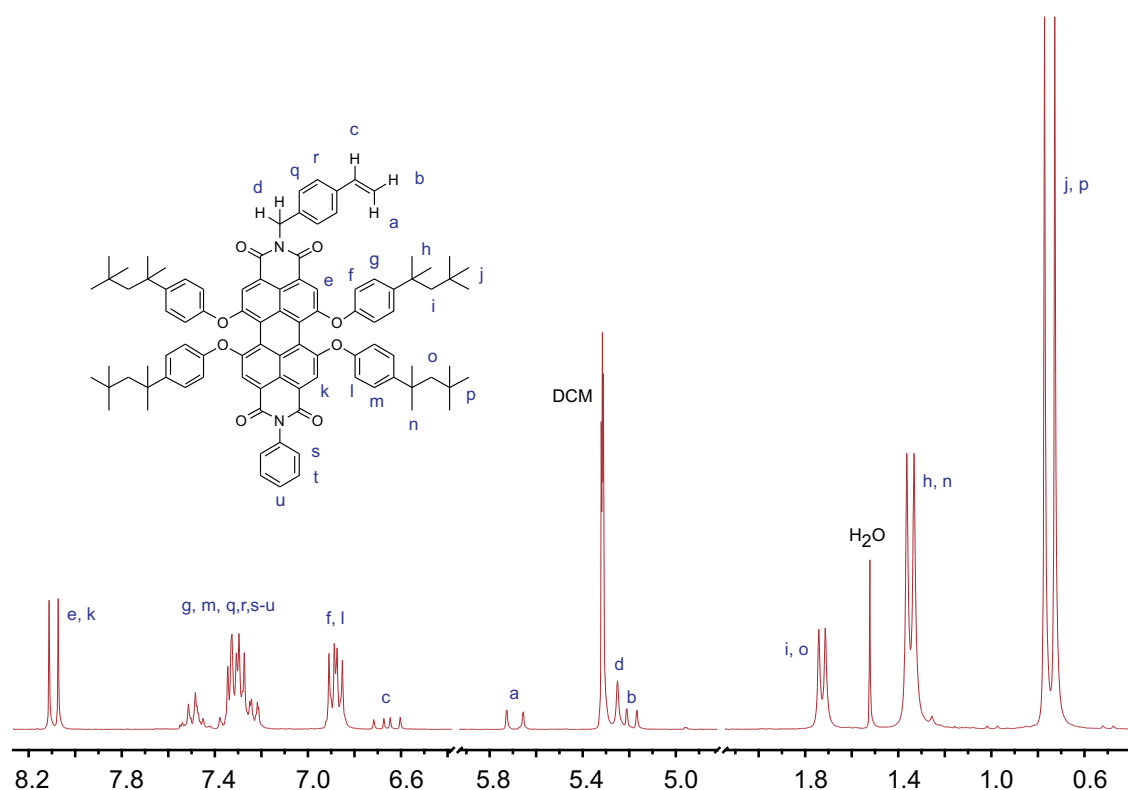


Abbildung 5.5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **138**.

mit ausreichend unterschiedlichen  $R_f$ -Werten. Das Produkt konnte so in einer, für eine statistische Imidisierung, guten Ausbeute von 23% erhalten werden.

**Charakterisierung** Die Charakterisierung des Monostyryl-PDI **138** ist mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (siehe Abbildung 5.5) leicht möglich. Besonders aussagekräftig sind, wie im Fall von **136**, die charakteristischen Signale der Vinyl- und Methylenprotonen, deren Lage jenen im Distyryl-PDI entspricht. Das Spektrum (Abbildung 5.5) ist auch ein typisches Beispiel für ein desymmetrisiertes PDI. Der Verlust einer Spiegelachse führt dazu, dass die Protonen  $\text{H}_e$  und  $\text{H}_k$  nicht mehr chemisch äquivalent sind und so zu je einem Singulett führen. Gleiches gilt für die Protonen der Phenoxygruppen und der *tert.*-Octylgruppen. Die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurden durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt.

**Optische Charakterisierung** Die Absorptions- und Emissionsspektren von **138** und **136** unterscheiden sich, von der Lage der Maxima, nicht. Der Extinktionskoeffizient des Monostyryl-PDI ist etwas niedriger.

### 5.3 Radikalischen Polymerisation von Styrol und Einzelmolekülspektroskopie

Es wurden einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen im Verlauf einer radikalischen Polymerisation durchgeführt. Die Messungen wurden in Kooperation mit *D. Wöll* in der Gruppe von *J. Hofkens* an der KU Leuven/Belgien durchgeführt.

Die Polymerisation konnte durch Änderungen der Diffusionskonstanten  $D$  verfolgt werden. Die Änderungen von  $D$  können hierbei mit der Beweglichkeit der Farbstoffe in der Monomerlösung bzw. in der entstehenden Polymermatrix korreliert werden. Zur Bestimmung von  $D$  wurden zwei sich ergänzende Methoden angewandt.

- *Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie* - mittels FCS kann die Zeit bestimmt werden, in der sich ein Molekül in einem definierten Volumen aufhält. Dies erlaubt die Bestimmung von Diffusionskonstanten mit  $D > 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  bis zu hohen Umsätzen  $U$ , bevor die Bewegung der Moleküle zu langsam wird und die Methode an ihre Grenzen stößt.
- *Weitfeldmikroskopie* - mit Hilfe der Weitfeldmikroskopie lassen sich langsame ( $D > 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) und stationäre fluoreszente Moleküle direkt visualisieren.

Durch die Kombination beider Methoden lässt sich die translatorische Bewegung von Farbstoffmolekülen über den gesamten Polymerisationsverlauf hinweg verfolgen. Während bei der klassischen Bestimmung von  $D$ , über die Stokes-Einstein-Beziehung, nur ein Durchschnittswert für das Ensemble ermittelt werden kann, werden hier, durch die Verwendung der Einzelmolekülspektroskopie, Informationen über lokale Heterogenitäten

### 5.3 Radikalischen Polymerisation von Styrol und Einzelmolekülspektroskopie

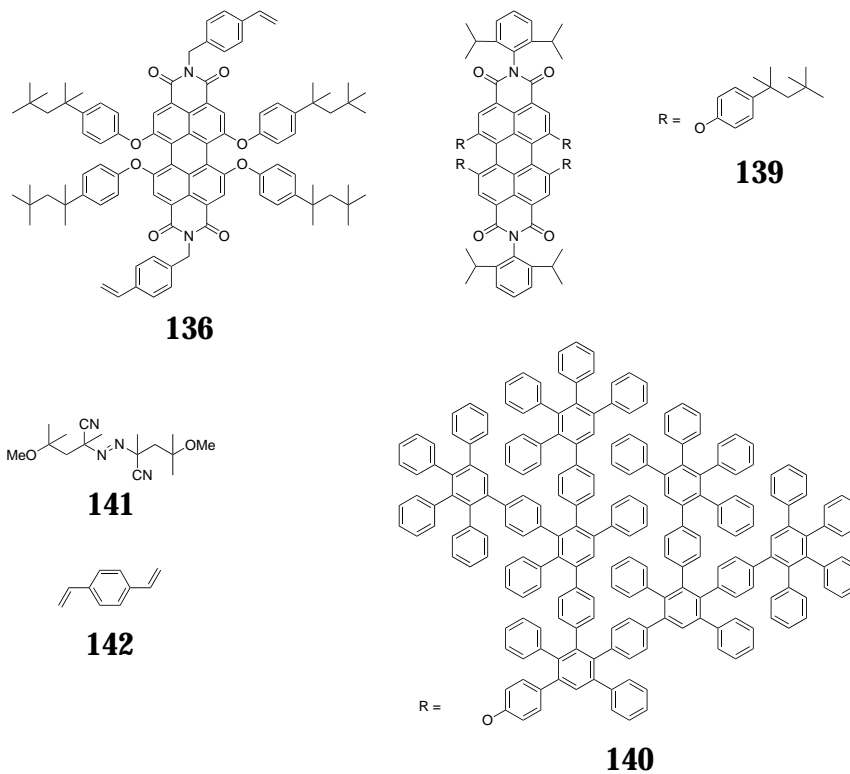


Abbildung 5.6: Verwendete PDI-Farbstoffe.

zugänglich.

Neben dem neu synthetisierten Divinyl-PDI **136** wurden die bereits literaturbekanntesten PDI **139** und **140**<sup>[21]</sup> untersucht (siehe Abbildung 5.6). Es wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt:

1. Polymerisation von Styrol mit dem Dendrimer **140**
2. Polymerisation von Styrol mit dem Dendrimer **140** und dem Vernetzer **142** in verschiedenen Konzentrationen
3. Polymerisation von Styrol mit dem Divinyl-PDI **136**

Das Dendrimer **140** erlaubt, aufgrund seiner Größe, den Einsatz der WFM bereits bei niedrigen Umsätzen. Das Divinyl-PDI **136** kann direkt mit Styrol copolymerisiert werden. Wegen der nahezu gleichen Größe des Divinyl-PDI **136** und des Tetraphenoxy-PDI **139** dient letzteres als Referenz.

Alle Polymerisationen wurden mit dem thermischen Radikalstarter **141** initiiert und bei Raumtemperatur ausgeführt.

Im ersten Experiment wurde das Dendrimer **140** als Fluoreszenzfarbstoff in einer Polymerisation ohne Vernetzer verwendet. Die FCS-Autokorrelationskurven wurden bis hin zu hohen Umsätzen (0.83) mit einer Diffusionszeit  $\tau$  angeglichen. In Abbildung 5.7a,b sind die Diffusionskonstanten als graue Kreise dargestellt. Durch die akzeptable Angleichung mit einer Diffusionskonstanten kann von einer recht homogenen Translationsbewegung der Farbstoffe ausgegangen werden. Selbst bei hohem Umsatz  $U$  sind die Polymerketten nur leicht miteinander verwoben. Dies räumt den Farbstoffmolekülen eine hohe Bewegungsfreiheit ein. Ab  $D < 3 \cdot 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  kann die Bewegung von Farbstoffmolekülen direkt mit WFM beobachtet werden. Da sich die Farbstoffmoleküle zu Beginn des Experiments zu schnell bewegen, sind sie in diesem Stadium nicht mittels WFM zu beobachten. Erst bei einem Umsatz von 0.42 lassen sich deren Spuren in den WFM-Filmen erkennen. Wie man deutlich sieht, verlangsamt sich die Translationsbewegung der Farbstoffmoleküle während der Polymerisation zunehmend. Der bei einem Umsatz von 0.64 aufgenommene Film zeigt, dass sich die Moleküle teilweise für mehrere hundert Millisekunden in der Konfokalebene befinden, bevor sie den Fokus wieder verlassen (siehe Abbildung 5.8a). Erst bei einem Umsatz von 0.7 sind die meisten Moleküle langsam genug, um ihrem Verlauf zu folgen. Die translatorische Bewegung nimmt zunehmend ab, bis sie bei 0.9  $U$  stoppt. Die nun stark eingeschränkte Molekülbewegung führt letztendlich zu sehr geringen Polymerisationsraten.<sup>[22]</sup>

Das zweite Experiment beschäftigt sich mit der Diffusion in Polymernetzwerken. Dazu wurde das erste Experiment wiederholt und zusätzlich 1 bzw. 3% Divinylbenzol (**142**) als Vernetzer zugesetzt (siehe Abbildung 5.7a,b). Bei niedrigen Umsätzen ähneln die Autokorrelationskurven, die Güte der Angleichungen und die Diffusionskonstanten dem ersten Experiment ohne Vernetzer.

Wenn jedoch die Gelbildung einsetzt, können die FCS-Kurven nur noch mit zwei Diffusionskonstanten angeglichen werden (siehe Abbildung 5.8, schnell: grün, langsam: rot, schwarz: gewichtete Mittelwerte). Die schnelle Komponente



### 5.3 Radikalischen Polymerisation von Styrol und Einzelmolekülspektroskopie

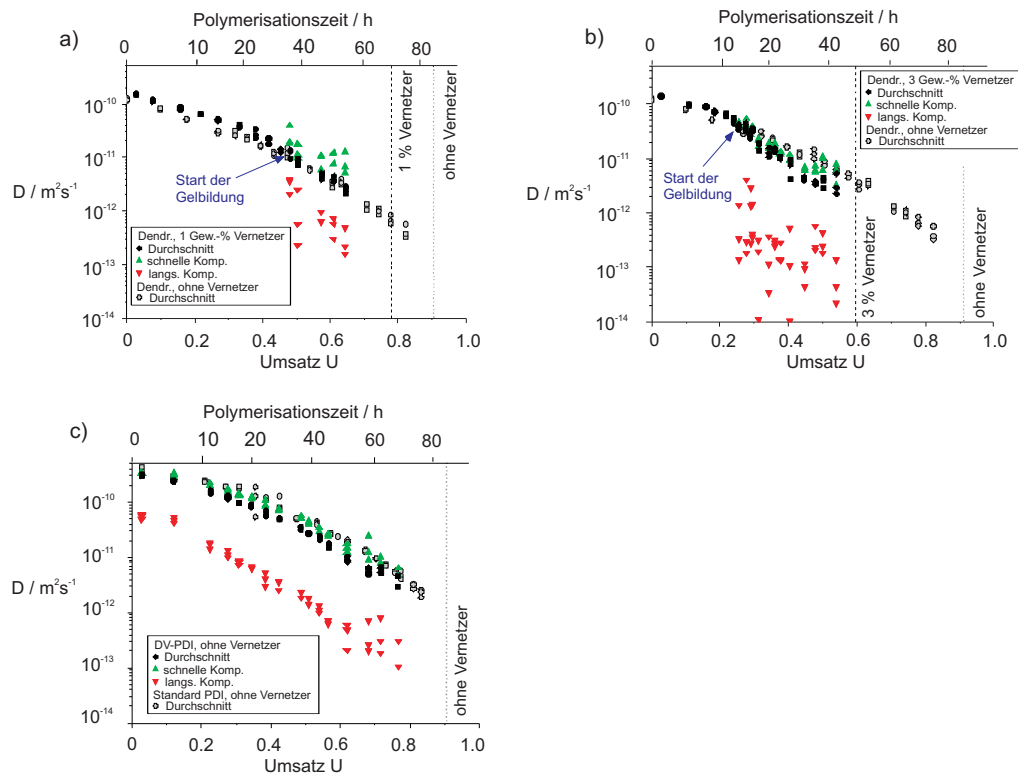


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der, mittels FCS bestimmten, Diffusionskonstanten vom Umsatz  $U$  und der Polymerisationszeit: a,b) Polymerisation von Styrol und 0%, 1% und 3% Vernetzer **142** in Gegenwart von **140**; c) für die Polymerisation von Styrol mit DV-PDI **136** und von Styrol in der Gegenwart von **139**. Die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt an dem alle Moleküle immobilisiert waren (WFM).

von  $D$  nimmt in vergleichbaren Maße wie  $D$  in Experiment 1 (ohne Vernetzer) ab (graue Kreise), die langsame Komponente von  $D$  fällt dagegen zum Zeitpunkt der Gelbildung um eine (1% Vernetzer) bzw. zwei Größenordnungen (3% Vernetzer) ab. In den WFM-Filmen ist zu sehen, dass vor der Gelbildung mehr als 90% der Moleküle zu schnell diffundieren, als das man sie mit der Auflösung des WFM erkennen könnte. Es gibt allerdings auch Farbstoffmoleküle, die sich nicht oder nur sehr langsam bewegen. Diese Moleküle befinden sich vermutlich in Bereichen, in denen sich bereits ein Polymernetzwerk ausgebildet hat. Nach Beginn der Gelbildung nimmt die Zahl der langsamen und unbeweglichen Mo-

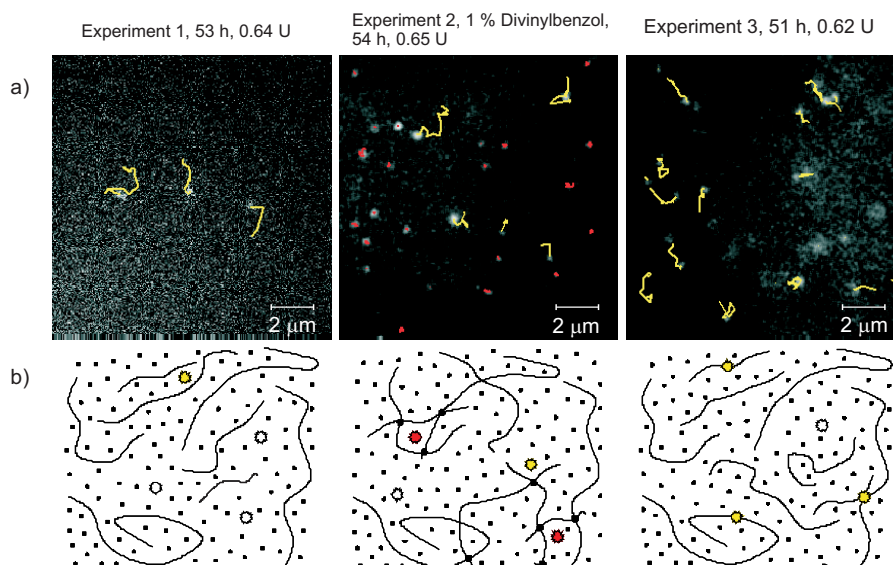


Abbildung 5.8: a) Verfolgung der Molekülbewegung für die drei im Text beschriebenen Experimente in WFM-Bildern (ca. 0.64 U, bis 20 Schritte); b) Schematische Darstellung der Farbstoffmoleküle in ihrer Umgebung als Kreise (weiß: zu schnell für eine WFM-Detektion, gelb: mit WFM detektierbar, rot: sehr langsam/unbeweglich).

leküle deutlich zu. Die Heterogenität durch die gleichzeitige Anwesenheit von „schnellen“, „langsamen“ und unbeweglichen Farbstoffmolekülen führt dazu, dass die FCS-Autokorrelationen nicht mehr mit nur einer Diffusionskonstanten durchgeführt werden können.

Mit zunehmendem Umsatz verlangsamt sich die Diffusion aller Moleküle, und die Anzahl der unbeweglichen Moleküle nimmt zu, bis die Translationsbewegung vollständig zum Stillstand kommt. Dieser Punkt wird umso früher erreicht, je höher die Vernetzerkonzentration ist.

Das DV-PDI **136** kann über eine oder zwei seiner Styrylgruppen in das wachsende Polymer eingebaut werden. Da während der Polymerisation der Farbstoff ungebunden als auch copolymerisiert vorliegen kann, ist eine simultane Untersuchung der Translationsbewegung von freiem und eingebautem Farbstoff möglich. Divinyl-PDI **136** wurde in nanomolaren Konzentrationen zu einer Lösung aus Styrol und Initiator gegeben. Durch die geringe Konzentration

on kann ein Einfluss auf die Viskosität der Reaktionsmischung ausgeschlossen werden. Über den gesamten Umsatz hinweg war eine Angleichung der FCS-Autokorrelationskurven mit zwei Diffusionskonstanten notwendig. Die Diffusionskonstante der schnellen Komponente stimmt mit der des, größenmäßig vergleichbaren, Referenzfarbstoffs **139** überein (siehe Abbildung 5.7c). Diese Fraktion entspricht dem nicht copolymerisierten, also freien Divinyl-PDI **136**. Der Diffusionskoeffizient der langsameren Komponente ist um etwa eine Größenordnung niedriger und lässt sich den bereits in das Polystyrol eingebauten Divinyl-PDI zuordnen. Da der Farbstoff in Ketten mit unterschiedlicher Länge und unterschiedlichen  $D$  eingebaut werden kann, konnte mittels FCS nur ein Mittelwert für  $D$  bestimmt werden. Bei vergleichbarer Farbstoffkonzentration ist der Anteil des Farbstoffs, welcher mittels WFM detektiert werden kann, stets höher als bei dem Experiment mit dem Farbstoff **140**, obwohl **140** größer ist. Man kann das dadurch erklären, dass mit dem Einbau von **136** in die wachsende Polymerkette die Bewegungsfreiheit des Farbstoffs schon in einer frühen Phase der Polymerisation abnimmt. Wie bei den anderen Experimenten ist ab einem Umsatz von 0.9 keine Bewegung des Farbstoffs mehr zu beobachten.

## 5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Es gelang, zwei neue Styrol-funktionalisierte PDI-Farbstoffe in guten Ausbeuten darzustellen und zu charakterisieren. Mit dem neuen Distyryl-PDI **136** wurden bereits erste Untersuchungen durchgeführt. Mit den einzelmolekülspektroskopischen Experimenten konnte auf elegante Art und Weise gezeigt werden, wie die zunächst freie translatorische Diffusion der Farbstoffe mit zunehmendem Polymerisationsgrad kontinuierlich abnimmt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass während der Polymerisation mehr und mehr Polymerketten gebildet werden, was eine erhöhte Viskosität der Lösung zur Folge hat und die freie Bewegung des Farbstoffs in zunehmendem Maße einschränkt. Es wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt:

1. Die Polymerisation von linearem Polystyrol mit dem Dendrimer **140**
2. Die Polymerisation eines quervernetzten Polystyrol mit dem Dendrimer **140**

### 3. Die Copolymerisation von Styrol und Divinyl-PDI **136**

Betrachtet man den ersten Fall der linearen Polymerisation, fällt bei einem Monomerumsatz von ca. 60% besonders die immer noch hohe Mobilität der Farbstoffmoleküle ins Auge. Die Moleküle bewegen sich noch immer zu schnell, um mittels WFM beobachtet werden zu können.

Im Fall 2, der Polymerisation eines Polymernetzwerks, können die Farbstoffmoleküle nach Einsetzen der Gelbildung in zwei Gruppen unterteilt werden. Bei einem Umsatz von ca. 60% können sich etwa die Hälfte der Moleküle noch frei bewegen, während die andere Hälfte immobilisiert und in dem sich bildenden Netzwerk „gefangen“ ist.

Im Fall der Copolymerisation von Styrol mit Divinyl-PDI **136** konnte der Einbau von **136** in das Polymer durch die FCS bewiesen werden. In den FCS-Messungen treten zwei Diffusionskonstanten  $D$  auf, wovon sich eine dem freien Farbstoff und die andere dem bereits polymerisierten PDI zuordnen lässt. Dieses bewegt sich, da es mit einem ständig wachsenden Polymer verbunden ist, deutlich langsamer.<sup>[2]</sup>

Der große Vorteil dieser einzelmolekülspektroskopischen Methoden liegt in der Tatsache, dass die Entstehung und die Entwicklung von Heterogenitäten direkt beobachtet und visualisiert werden kann. Durch die Synthese von Monovinyl-PDI **138** und Divinyl-PDI **136** wurden den Einzelmolekülspektroskopikern zwei wertvolle Werkzeuge an die Hand gegeben, die auch bei zukünftigen Untersuchungen eine wichtige Rolle spielen werden.

Die Untersuchungen können auf andere Polymerisationssysteme wie ineinandergreifender Netzwerke und Nanokomposite ausgedehnt werden.

## 5.5 Literaturverzeichnis

[1] Wöll, D.; Uji-i, H.; Schnitzler, T.; Hotta, J.-i.; Dedecker, P.; Herrmann, A.; De Schryver, F. C.; Müllen, K.; Hofkens, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 783–787.

[2] Wöll, D.; Braeken, E.; Deres, A.; De Schryver, F. C.; Uji-i, H.; Hofkens, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 313–328.

- [3] Yamada, B.; Westmoreland, D. G.; Kobatake, S.; Konosu, O. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 565–630.
- [4] Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254.
- [5] Schweer, J.; Sarnecki, J.; Mayer-Posner, F.; Müllen, K.; Räder, H. J.; Spickermann, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4536–4543.
- [6] Heatley, F.; Lovell, P. A.; McDonald, J. *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 255–68.
- [7] Bosch, P.; Catalina, F.; Corrales, T.; Peinado, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4314–4325.
- [8] Frahn, M. S.; Luthjens, L. H.; Warman, J. M. *Polymer* **2003**, *44*, 7933–7938.
- [9] Warman, J. M.; Abellon, R. D.; Luthjens, L. H.; Suykerbuyk, J. W. A.; Verhey, H. J.; Verhoeven, J. W. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1999**, *151*, 361–366.
- [10] Verhey, H. J.; Gebben, B.; Hofstraat, J. W.; Verhoeven, J. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 399–405.
- [11] Levitus, M.; Bourdelande, J. L.; Marque, G.; Aramendi, P. F. *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *126*, 77–82.
- [12] Loutfy, R. O. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1239–48.
- [13] Loutfy, R. O. *Macromolecules* **1981**, *14*, 270–5.
- [14] Uji-i, H.; Melnikov, S. M.; Deres, A.; Bergamini, G.; De Schryver, F.; Herrmann, A.; Müllen, K.; Enderlein, J.; Hofkens, J. *Polymer* **2006**, *47*, 2511–2518.
- [15] Schob, A.; Cichos, F.; Schuster, J.; von Borczyskowski, C. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1019–1026.
- [16] Vallée, R. A. L.; Marsal, P.; Braeken, E.; Habuchi, S.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Beljonne, D.; Hofkens, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12011–12020.
- [17] Pan, X.; Aw, C.; Du, Y.; Yu, H.; Wohland, T. *Biophys. Rev. Lett.* **2006**, *1*, 433–441.
- [18] Gavranovic, G. T.; Csihony, S.; Bowden, N. B.; Hawker, C. J.; Waymouth, R. M.; Moerner, W. E.; Fuller, G. G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8121–8127.
- [19] Michelman-Ribeiro, A.; Boukari, H.; Nossal, R.; Horkay, F. *Macromolecules* **2004**, *37*, 10212–10214.

## 5 Literaturverzeichnis

---

- [20] Bertini, V.; Alfei, S.; Poggi, M.; Lucchesini, F.; Picci, N.; Iemma, F. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11407–11414.
- [21] Qu, J.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Jaiser, F.; Yang, X.; Neher, D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8297–8306.
- [22] Yamazoe, H.; Zetterlund, P. B.; Yamada, B.; Hill, D. J. T.; Pomery, P. J. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 824–829.

# 6 Neue fluorierte Materialien für organische FET

Patented Oct. 3, 1950

2,524,035

## UNITED STATES PATENT OFFICE

2,524,035

### THREE-ELECTRODE CIRCUIT ELEMENT UTILIZING SEMICONDUCTIVE MATERIALS

John Bardeen, Summit, and Walter H. Brattain,  
Morristown, N. J., assignors to Bell Telephone  
Laboratories, Incorporated, New York, N. Y., a  
corporation of New York

Application June 17, 1948, Serial No. 33,466

40 Claims. (Cl. 179—171)

1

This application is a continuation-in-part of application Serial No. 11,165, filed February 26, 1948, and thereafter abandoned.

This invention relates to a novel method of and means for translating electrical variations for such purposes as amplification, wave generation, and the like.

The principal object of the invention is to amplify or otherwise translate electric signals or variations by use of compact, simple, and rugged apparatus of novel type.

Another object is to provide a circuit element for use as an amplifier or the like which does not require a heated thermionic cathode for its op-

2

When a metal electrode is placed in contact with a semiconductor and a potential difference is applied across the junction, the magnitude of the current which flows often depends on the sign as well as on the magnitude of the potential. A junction of this sort is called a rectifying contact. If the contact is made to an N-type semiconductor, the direction of easy current flow is that in which the semiconductor is negative with respect to the electrode. With a P-type semiconductor, the direction of easy flow is that in which the semiconductor is positive. A similar rectifying contact exists at the boundary between two semiconductors of opposite con-

Abbildung 6.1: U.S. Patent Nummer 2,524,035.

Das U.S. Patent mit der Nummer 2,524,035, vom 3. Oktober des Jahres 1950, ist Zeugnis einer bahnbrechenden Erfindung – der des *Transistors*. In den späten 40er Jahren des 20. Jahrhunderts arbeiteten die drei Wissenschaftler *William Shockley*, *John Bardeen* und *Walter Brattain* in den Bell Labs an der Entwicklung des Transistors. Sie waren erfolgreich und wurden zu Recht im Jahr 1956 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt.

Der Transistor ist als elektronisches Halbleiterbauelement, das zum Schalten und Verstärken von elektrischen Signalen, ohne mechanische Bewegung, Anwendung findet, unverzichtbarer Bestandteil fast aller elektronischer Geräte. Als elementare Teile integrierter Schaltungen, haben sie die Welt der elektrischen Schaltungen revolutioniert.

### 6.1 Organische Feldeffekttransistoren

Während über Jahrzehnte Transistoren aus anorganischen Halbleitern (zum Beispiel Gallium, Silicium) den Markt beherrschten, gilt der Entwicklung organischer Feldeffekttransistoren (OFET) seit geraumer Zeit das Interesse von Hochschule und Industrie.<sup>[1-5]</sup> Zu Beginn der Entwicklung ahmten OFET noch den Aufbau anorganischer Feldeffekttransistoren nach, lediglich der Halbleiter war ein organisches Material. Im Jahr 1998 gelang es jedoch in den Philips Research Laboratories/Eindhoven eine integrierte Schaltung herzustellen, die vollständig aus organischen Materialien besteht.<sup>[3]</sup> Besonders im Hinblick auf die zukünftige Entwicklung preiswerter elektronischer Bauteile, war diese Leistung bahnbrechend. Während zu Beginn der Entwicklung die organischen FET in ihrer Leistungsfähigkeit weit hinter den klassischen anorganischen FET zurücklagen, erreichen aus Lösung prozessierte OFETs inzwischen annähernd die Ladungsträgermobilitäten klassischer, auf amorphem Silicium basierender Feldeffekttransistoren.<sup>[6]</sup>

Der Verarbeitung der Materialien kommt eine besondere Bedeutung zu.<sup>[7]</sup> Während die Prozessierung von amorphem Silicium Verarbeitungstemperaturen von 350°C erfordert, können organische Halbleiter bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen aufgebracht und verarbeitet werden. Dies ist besonders bei der Verwendung von Polymerfolien (zum Beispiel aus Polyethylenterephthalat *PET*) als Substrat von Bedeutung. Polymerfolien sind nur bis ca. 180°C formstabil, nehmen aber bei der Herstellung flexibler Schaltungen (zum Beispiel für elektronisches Papier) eine Schlüsselstellung ein.

Die einzelnen Bauelemente eines OFET (Halbleiter, Elektroden, Isolator, Verkapselung) können durch verschiedene Techniken aufgebracht werden. So ist



es in Analogie zu anorganischen Halbleitern möglich, diese über die Gasphase abzuscheiden (physikalische Abscheidung über die Gasphase *PVD*, chemische Abscheidung aus der Gasphase *CVD*, Sputtern).<sup>[8-11]</sup> Des Weiteren sind vergleichsweise einfache Lösungstechniken wie Schleudertechnik, Siebdruck, Tintenstrahldruck etc. von Bedeutung.<sup>[12-16]</sup> Oft sind die physikalischen Eigenschaften der Materialien wie Dampfdruck, Stabilität und Löslichkeit bei der Wahl der Prozessierungstechnik entscheidend. So können die nahezu unlöslichen Phthalocyanine und Pentacen nur durch Gasphasenprozesse verarbeitet werden, während halbleitende Polymere wegen ihres extrem niedrigen Dampfdrucks oft nur aus Lösung prozessierbar sind. Materialien die aus Lösung verarbeitet werden können, sollen großflächige Rolle-zu-Rolle Verfahren ermöglichen, wie zum Beispiel in elektronischen Etiketten (RFID-Tags, *radio frequency identification tags*). Die Kostenvorteile lösungsbasierter Prozessierungstechniken, im Vergleich zu langsamen und kostenintensiven Aufdampfverfahren im Hochvakuum, sollen nicht unerwähnt bleiben.

## 6.2 1,7-Perfluorphenylperylendiimide - Synthese, Eigenschaften, Anwendung

### 6.2.1 Motivation und Zielsetzung

Während p-Halbleiter ausgiebig erforscht wurden und bereits viele Anforderungen der Industrie, wie hohe Ladungsträgermobilitäten, einfache Modifizier- und Prozessierbarkeit erfüllen,<sup>[5]</sup> sind lösliche n-Halbleiter weit weniger intensiv untersucht worden. Die Forschung an neuen n-Halbleitern konzentriert sich besonders auf folgende Eigenschaften: Mobilität, Luftstabilität und Löslichkeit. Des Weiteren sollen neue n-Leiter über eine hohe Elektronenaffinität verfügen (niedriges LUMO), um eine effiziente Elektroneninjektion in die Oberfläche gängiger Metallelektroden zu gewährleisten. Perylendiimide sind wegen ihrer niedrigen LUMOs per se vielversprechende Materialien für organische n-Halbleiter.<sup>[17]</sup> Mit dem Einführen von zwei weiteren elektronegativen Substituenten im Perylengrundkörper, wurde eine erfolgreiche Strategie entwickelt, um die Leistungsfähigkeit von Perylendiimiden in n-Kanal FET weiter zu erhöhen.

Zwischenzeitlich wurden 1,7-Dicyano-,<sup>[18]</sup> 1,7-Difluor- und 1,6,7,12-Tetrafluor-<sup>[19,20]</sup> sowie 1,7-Perfluoralkyl-PDI<sup>[21]</sup> dargestellt und untersucht. All diese Verbindungen zeichnen sich durch hohe Luftstabilität sowie gute Löslichkeit und Leistungsfähigkeit aus.

Es hat sich auch gezeigt, dass elektronenziehende Substituenten in der Imidstruktur einen positiven Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Rylenen in OFETs haben.<sup>[22,23]</sup> Insbesondere fluorierte Alkyl- und Phenylsubstituenten beeinflussen die Orbitalenergie des LUMO, das Packungsverhalten der Perylendiimide sowie die Luftstabilität.<sup>[20,24]</sup>

Ziel ist die Synthese neuer Perylendiimide, welche die vielseitigen Anforderungen an neue n-Leiter erfüllen. Dazu sollen, auf synthetisch möglichst effiziente Weise, stark elektronenziehende Perfluorphenyl-Substituenten in den Perylengrundkörper eingeführt werden. Durch Variation der Imidsubstituenten soll deren Einfluss auf die Grenzorbitalenergien und die Leistungsfähigkeit in OFETs untersucht werden.

### 6.2.2 Synthesestrategie

Die Synthese der 1,7-Perfluorphenyl-PDI **144** beginnt mit der Imidisierung von 1,7-Dibrom-PDA **18**. Es sollen drei verschiedene Amine in **18** imidisiert werden (siehe Abbildungen 6.2 und 6.3).

Bisher wurden 1,7-Phenyl-substituierte PDI über Palladium-katalysierte *Suzuki-Kupplungen* von Phenylboronsäuren mit 1,7-Dibrom-PDI **143** dargestellt.<sup>[25,26]</sup> Der Nachteil dieses Syntheseweges liegt im Einsatz von teilweise nur schwer zugänglichen Boronsäuren bzw. Boronsäureester, und in der Verwendung teurer Palladiumkatalysatoren. Daher soll hier statt der klassischen Suzuki-Kupplung die Kupfer-katalysierte *Ullmann-Kupplung*<sup>[27]</sup> zur Synthese der 1,7-Phenyl-substituierten PDI herangezogen werden. Der Vorteil liegt in der Verwendung leicht zugänglicher und preiswerter Edukte sowie der einfachen Reaktionsführung.

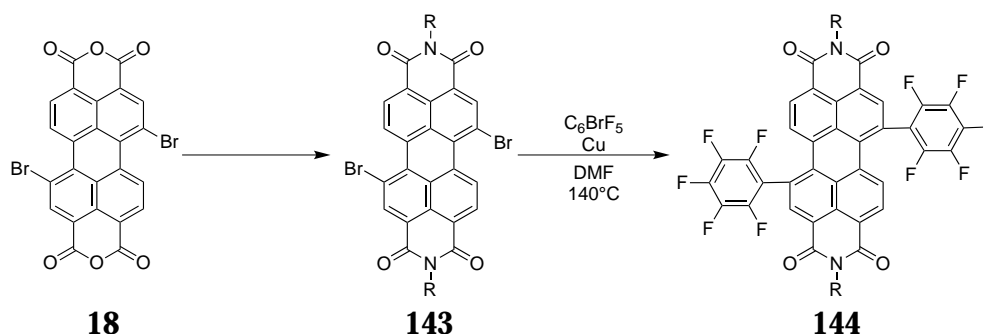


Abbildung 6.2: Syntheschema der 1,7-Perfluorphenyl-PDI **144**.

### 6.2.3 Synthese und Charakterisierung

#### Synthese

Die Imidisierung von 1,7-Dibrom-PDA **18** mit n-Octylamin und 2,2,3,3,4,4,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluorooctylamin wurde über Nacht unter Argon in refluxierender Essigsäure in guten Ausbeuten durchgeführt (75% bzw. 78%, siehe Abbildung 6.3).<sup>[24,28]</sup> Aufgrund der geringen Nucleophilie des Pentafluoranilins gelang die Synthese des Pentafluorphenylderivats **147** nicht auf diese Weise. Erst der Einsatz von NMP als Lösungsmittel und eines massiven Überschusses an Perfluoranilin führte zum gewünschten Produkt. Trotzdem blieb die Ausbeute mit 22% sehr niedrig, und die Reaktionszeit war mit fünf Tagen außergewöhnlich lang. Diese Ergebnisse wurden inzwischen durch *Würthner et al.* bestätigt.<sup>[20]</sup> Die Reinigung der 1,7-Dibrom-PDI **143** erfolgte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent.

Die anschließende Umsetzung der 1,7-Dibrom-PDI **143** zu den 1,7-Pentafluorphenyl-PDI **144** wurde Kupfer-katalysiert durchgeführt. Die Aktivierung der Kupferbronze ist entscheidend für die Ausbeuten der *Ullmann-Kupplung*.<sup>[29,30]</sup> 1,7-Dibrom-PDI, Brompentafluorbenzol (10 eq.) und die aktivierte Kupferbronze (60 eq.) wurden in DMF suspendiert. Nach Spülen der Reaktionsapparatur mit Argon wird das Reaktionsgemisch über Nacht auf  $140^\circ C$  erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und der Aufarbeitung erhält man die 1,7-Pentafluorphenyl-PDI in Ausbeuten zwischen 55 und 68%.

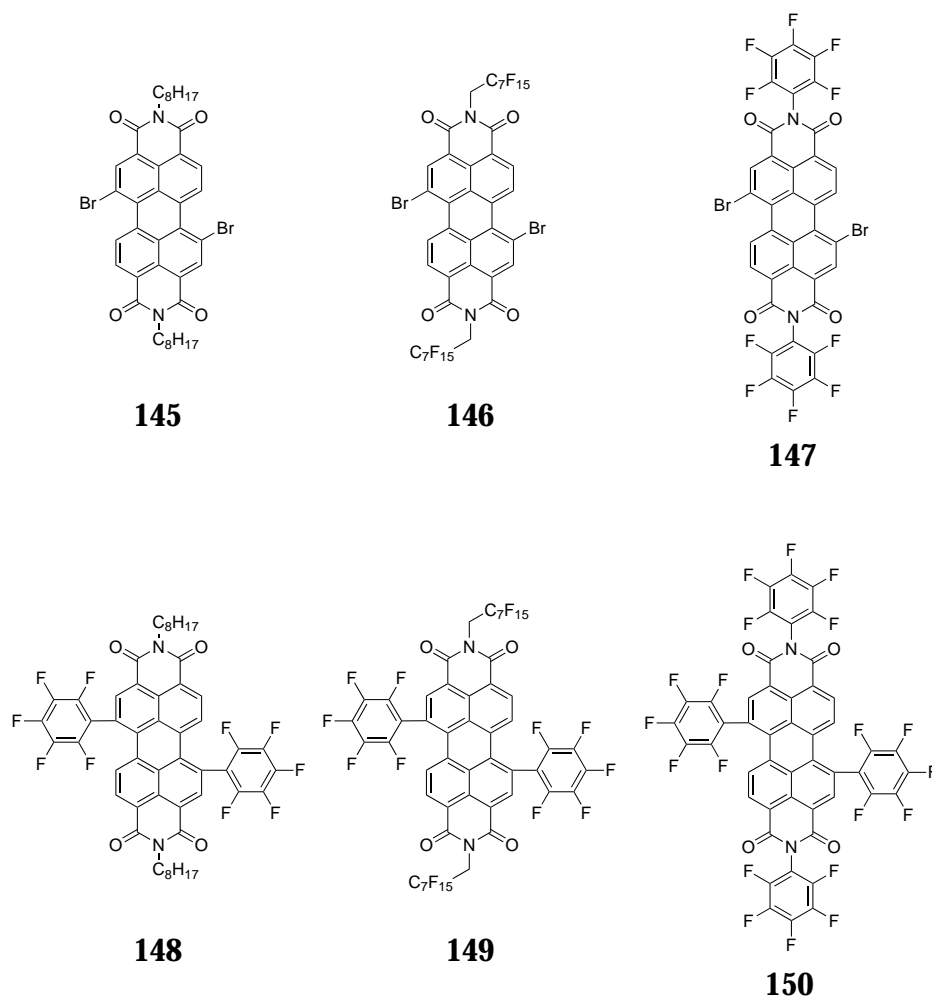


Abbildung 6.3: Dargestellte Verbindungen.

### Charakterisierung

**NMR-Spektroskopie** Abbildung 6.4 zeigt exemplarisch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **149**. Im Bereich der aromatischen Signale ist das typische Spektrum eines 1,7-substituierten PDI zu sehen. Während die beiden benachbarten Protonen  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_c$  als Dubletts erscheinen, erscheint das Proton  $\text{H}_d$  als tieffeldverschobenes Singulett bei 8.69 ppm. Die Methylenprotonen  $\text{H}_a$  erfahren aufgrund der H-F-Kopplung eine Aufspaltung zum Triplett bei 5.06 ppm.

## 6.2 1,7-Perfluorphenylperylendiimide - Synthese, Eigenschaften, Anwendung

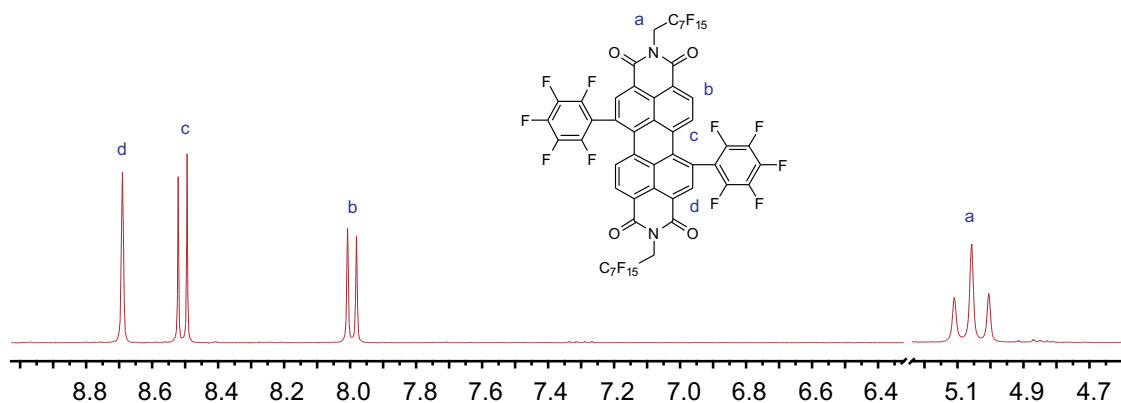


Abbildung 6.4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von **149**.

**Optische Eigenschaften** Abbildung 6.5 zeigt die UV/Vis-Spektren der 1,7-Perfluor-PDI **148** - **150** in Chloroform. Die Perfluorphenyl-PDI zeigen im Vergleich zu den 1,7-Dibrom-PDI eine minimale bathochrome Verschiebung von 2 nm. Dies kann mit den sterischen Anforderungen der Pentafluorphenylsubstituenten erklärt werden. Die Substituenten in der 1,7-Position werden in eine orthogonale Anordnung zum Perylengrundkörper gezwungen, was zu einer Minimierung der  $\pi$ -Konjugation zwischen Perylen und Substituent führt. Der Einfluss der Imidsubstituenten auf das Absorptionsmaximum ist minimal. Die Extinktionskoeffizienten liegen unter denen der 1,7-Dibrom-PDI **145** - **147**. Vergleicht man die Absorptionsspektren von **148** - **150** mit denen unsubstituierter PDI, fällt die deutliche Linienverbreiterung auf. Die sterisch anspruchsvollen Perfluorphenylsubstituenten führen zu einer Verzerrung des Perylengrundkörpers, was mit dem Verlust der vibronischen Feinstruktur einhergeht.

Die Perfluorphenyl-PDI **148** - **150** sind hoch fluoreszent und weisen Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen 91 und 95% auf. Die Fluoreszenzmaxima liegen zwischen 555 und 559 nm (Details siehe Tabelle 6.1, Seite 168).

**Elektrochemische Eigenschaften** Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit Lösungen von **148** - **150** in trockenem Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Argon durchgeführt. Als Leitsalz diente Tetrabutylammoniumhexafluorosphat (0.1 M), die Vorschubgeschwindigkeit

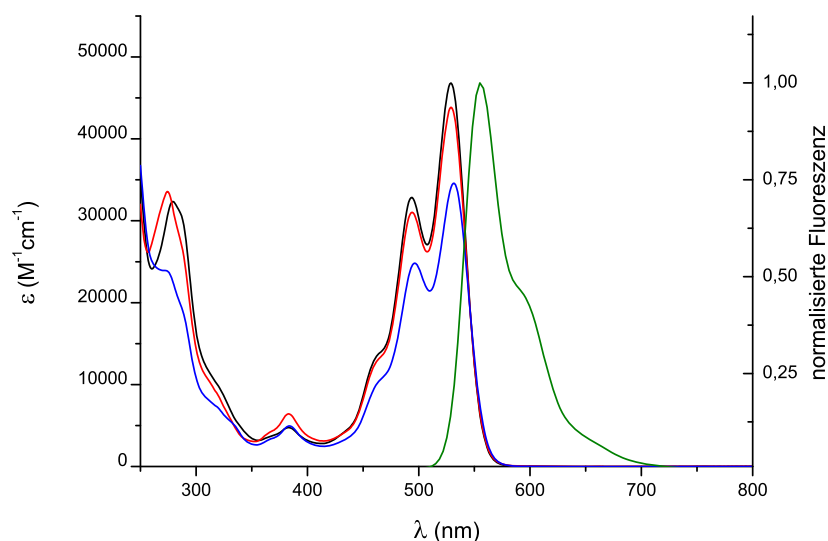


Abbildung 6.5: UV/Vis-Spektren von **148** (schwarz), **149** (rot) und **150** (blau); Fluoreszenzspektrum von **148** (grün), in Chloroform.

	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{kM}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\max, \text{fl}}$ (nm)	$\phi_{\text{fl}}$ (%)
<b>145</b>	527	47.8	554	0.77
<b>146</b>	527	46.1	552	0.80
<b>147</b>	530	49.2	554	0.88
<b>148</b>	529	46.8	555	0.93
<b>149</b>	529	43.8	556	0.92
<b>150</b>	530	34.6	559	0.95

Tabelle 6.1: Optische Eigenschaften der Verbindungen **145** - **150** in Chloroform.

betrug 50 mV/s. Das System wurde mit Ferrocen/Ferrocenium kalibriert.

Die 1,7-Perfluorphenyl-PDI **145** - **150** zeigen in den cyclovoltammetrischen Messungen zwei, für PDI typische,<sup>[31]</sup> reversible Reduktionsschritte (siehe Beispiel in Abbildung 6.6). Wegen des beschränkten Messbereichs des verwendeten Lösungsmittels (DCM), konnte kein Oxidationsschritt beobachtet werden. Die Bandlücke wurde daher durch Anlegen einer Gerade an das UV/Vis-Spektrum bestimmt (Ergebnisse siehe Tabelle 6.2).<sup>[32]</sup> Die LUMO und HOMO-Energien unsubstituierter PDI liegen bei -3.8 bzw. -5.8 eV. Durch Einführen der Perfluor-

## 6.2 1,7-Perfluorphenylperylendiimide - Synthese, Eigenschaften, Anwendung

phenylsubstituenten konnten die LUMO und HOMO-Energien deutlich gesenkt werden. So liegen die LUMO-Energien der Perfluorphenyl-PDI zwischen -4.21 und -4.33 eV, die HOMO-Energien zwischen -6.25 und -6.44 eV.

Der Einfluss der Imidsubstituenten lässt sich nicht eindeutig beurteilen. So liegt zum Beispiel das LUMO des n-Alkyl-substituierten PDI **148** 0.1 eV höher als das des Pentafluorphenyl-substituierten PDI **150**, unterscheidet sich aber nur marginal von dem des Perfluoralkyl-substituierten **149**. Um ein abschließendes Urteil fällen zu können, wie sich fluoriierte Imidsubstituenten auf die Energieniveaus auswirken, ist die Synthese weiterer Derivate notwendig, um eine breitere Datenbasis zu schaffen.

	E (PDI <sup>-</sup> /PDI <sup>2-</sup> )	E (PDI/PDI <sup>-</sup> )	E <sub>g</sub> (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
<b>148</b>	-0.77	-0.57	2.23	-4.23	-6.40
<b>149</b>	-0.83	-0.59	2.23	-4.21	-6.44
<b>150</b>	-0.66	-0.47	2.20	-4.33	-6.25

Tabelle 6.2: Reduktionspotentiale (in V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) von **148**, **149** und **150** in Dichlormethan.

### FET-Messungen

Die Herstellung und Messung der OFETs wurde in Zusammenarbeit mit *D. Beckmann* im Arbeitskreis von *K. Müllen* durchgeführt.

Als Gate-Elektrode der OFETs diente hochdotiertes Silicium mit einer Isolatorschicht aus thermisch aufgewachsenem Siliciumdioxid. Die Substrate wurden mit Hexamethyldisilan (HMDS) silanisiert. Es wurde eine Serie von Bottom-Contact FET durch drop-casting einer Lösung der 1,7-Perfluorphenyl-PDI (in Toluol, 10 mg/mL) hergestellt.

**Verbindung 148** Die durch drop-casting erzeugten Filme weisen eine Dicke von durchschnittlich 1.75 µm auf. Die Löslichkeit und die Filmbildungseigenschaften sind gut, auch wenn die Filme Schrumpfrisse zeigen (siehe Abbildung 6.7). Die Transistoreigenschaften sind in Tabelle 6.3

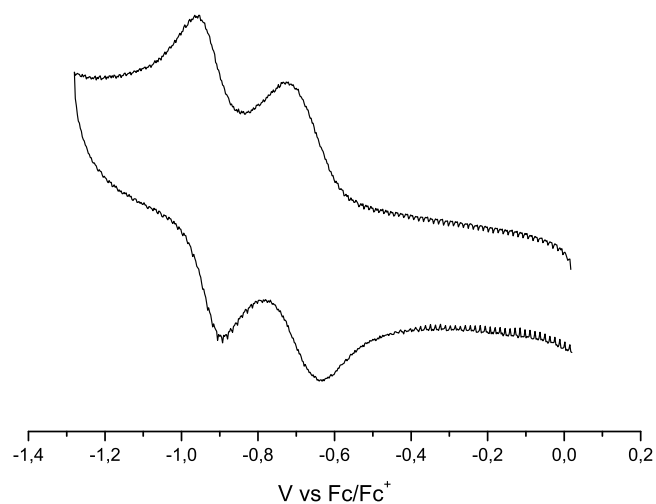


Abbildung 6.6: Cyclovoltammogramm von **149** in Dichlormethan.

zusammengefasst.

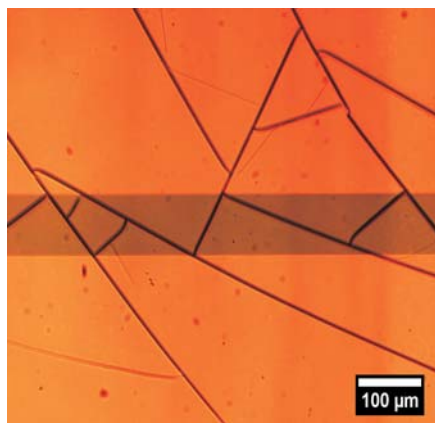


Abbildung 6.7: Mikroskopische Aufnahme des Transistorfilm von **148**.

**Verbindung 149** Verbindung **149** bildet nadelförmige kristalline Objekte (siehe Abbildung 6.8) mit einer durchschnittlichen Dicke von 30  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit musste die Substanz aus warmem Toluol



$\mu_{sat} \leq 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$I_{on}/I_{off} \approx 10^4$
$V_T \approx -400 \text{ A}$	$I_{on} \approx 10^{-7} \text{ A}$
$S \approx -10 \text{ V/dec}$	$I_{off} \approx 10^{-11} \text{ A}$

Tabelle 6.3: Transistoreigenschaften von **148**

prozessiert werden. Die Kristalle zeigen keine Doppelbrechung, was auf eine geringe Ordnung hinweist. Der Film zeigte im Experiment keine leitenden Eigenschaften.

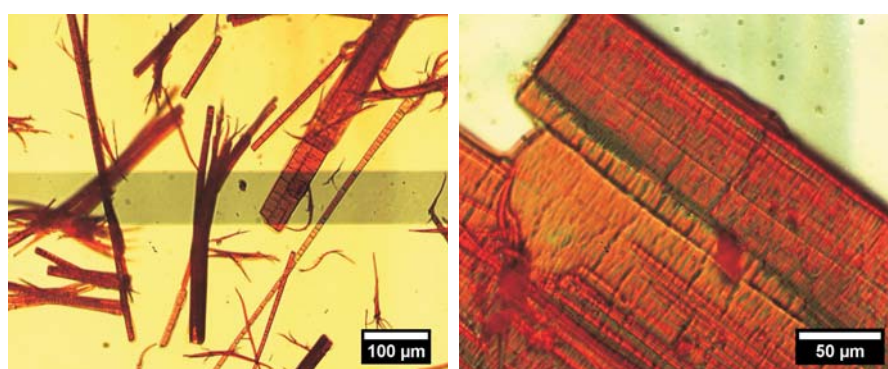


Abbildung 6.8: Mikroskopaufnahme des Transistorfilm von **149**.

**Verbindung 150** Das Material zeigt eine gute Löslichkeit in Toluol, bildet aber bei drop-casting, wie in Abbildung 6.9 zusehen ist, nur einen uneinheitlichen Film. Im Experiment waren keine leitenden Eigenschaften zu beobachten.

Lediglich Verbindung **148** bildete einen einheitlichen Film und zeigt leitende Eigenschaften im Transistor. Mit  $\mu_{sat} \leq 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  liegt die Mobilität aber weit unter der *bay*-unsubstituierter Perylendiimide (bis zu  $\mu_{sat} \leq 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , Prozessierung aus Lösung). Aufgrund der starken Verdrillung des Perylengrundkörpers durch die Perfluorphenylsubstituenten, neigen die Materialien nur eingeschränkt zur Bildung homogener kristalliner Filme aus Lösung. Dies ist aber eine Voraussetzung für gute Leistungen in OFET. Auch die Prozessierung aus Chloroform führte nicht zu besseren Ergebnissen.

Die Performance ist nur schwer mit der anderer *bay*-substituierter PDI ver-

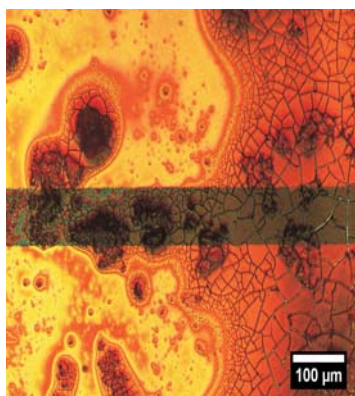


Abbildung 6.9: Mikroskopaufnahme des Transistorfilm von **150**.

gleichbar,<sup>[18-21]</sup> da diese in OFET-Studien physikalisch aus der Gasphase abgeschieden und nicht aus Lösung prozessiert wurden. Dabei wird eine höhere Ordnung im Film erreicht, was zu einer wesentlich verbesserten Leistungsfähigkeit des Transistors führt. Um die 1,7-Perfluorphenyl-PDI mit diesen Materialien vergleichen zu können, müssen diese unter vergleichbaren Bedingungen prozessiert werden.

### 6.2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Ullmann-Kupplung konnte ein effizienter Weg für die Synthese 1,7-Perfluorphenyl-substituierter Perylendiimide etabliert werden. Die Vorteile liegen in

- der einfachen Reaktionsführung,
- den leicht zugänglichen Edukten,
- und den guten Ausbeuten.

Die stark elektronenziehenden Perfluorphenylsubstituenten führten zu einer deutlichen Erniedrigung der LUMO-Energien im Vergleich zu unsubstituierten PDI. Dieser positive Effekt wird aber durch die schlechte Filmbildung bei der Prozessierung aus Lösung relativiert. Auch die Variation des Lösungsmittels führte nicht zu besseren Ergebnissen.

## 6.2 1,7-Perfluorphenylperylendiimide - Synthese, Eigenschaften, Anwendung

Für zukünftige Untersuchungen bietet sich die Prozessierung aus der Gasphase an, was in der Regel zu höherer Ordnung und besserer Leistungsfähigkeit der OFET führt.

## 6.3 Die Ullmann-Kupplung – Ein neuer Zugang zu Dibenzocoronendiimiden?

### 6.3.1 Motivation und Zielsetzung

Nach den positiven Erfahrungen, die mit der Ullmann-Kupplung bei der Synthese der 1,7-Perfluorphenylperylendiimide gemacht wurden, stellt sich die Frage, ob dieser Reaktionstyp auch zur Darstellung von perfluorierten Dibenzocoronendiimiden geeignet ist (siehe Abbildung 6.10). Dibenzocoronendiimide sind eine Substanzklasse die zuerst von *S. Müller* in der Arbeitsgruppe von *K. Müllen* im Jahr 2005 dargestellt und beschrieben wurde. Es handelt sich dabei im Prinzip um ein, entlang der kurzen Molekülachse, erweitertes Perylendiimid.<sup>[25,33]</sup> Charakteristisch für diese Materialien ist eine starke hypsochrome Verschiebung der Absorption, was ihnen eine gelbliche Farbe verleiht. Des Weiteren sind die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten sowie die hohe Stabilität verglichen mit Coronendiimiden<sup>[34]</sup> zu erwähnen. Durch Fluorieren der beiden Benzogruppen erhielt man ein perfluoriertes Dibenzocoronon, das aufgrund der stark elektronenziehenden Fluorsubstituenten ein sehr vielversprechendes Material für den Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren und Solarzellen darstellt. Neben dem positiven elektronischen Einfluss der Fluorsubstituenten auf das LUMO, ist auch deren Einfluss auf die Packung der Moleküle von großer Bedeutung. Wie bereits in Kapitel 4 dargelegt wurde, könnte auf diese Weise ein phasensepariertes Donor-Akzeptorsystem aus Perfluordibenzocoronon und Hexabenzocoronon (HBC) zugänglich sein, das den separierten Ladungstransfer von Löchern und Elektronen in einer bulk-heterojunction Solarzelle effizienter gestaltet. Durch das zusätzliche Einführen fluoriertes Alkylketten in der Imidstruktur, könnte eine solche Phasenseparation weiter favorisiert werden. In diesem Abschnitt soll geklärt werden, ob perfluorierte Dibenzocoronene mittels Ullmann-Kupplung zugänglich sind und wenn ja, welche Eigenschaften diese Materialien aufweisen.

### 6.3.2 Synthesestrategie

S. Müller stellte die Dibenzocoronene in einer zweistufigen Reaktion, ausgehend von 1,6- und 1,7-Dibrom-PDI, dar. Dabei wurde zunächst in einer Palladium-katalysierten Suzuki-Reaktion ein 1,7-Diphenyl-PDI dargestellt, das im zweiten Schritt unter basischen Bedingungen ebenfalls Palladium-katalysiert zum Dibenzocoronene geschlossen wurde.

Hier dagegen soll in einer Einstufenreaktion 1,6,7,12-Tetrabrom-PDI **151** mit 1,2-Dibromperfluorbenzol (**152**) in einer Ullmann-Kupplung zum perfluorierten Dibenzocoronene umgesetzt werden (siehe Abbildung 6.10).

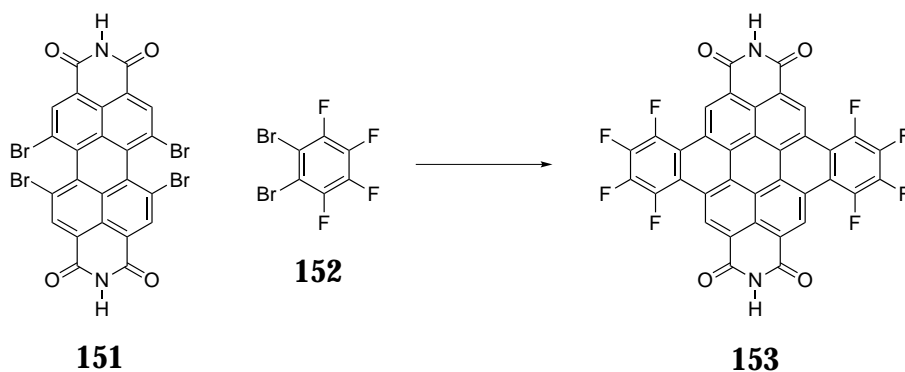


Abbildung 6.10: Syntheschema zur Darstellung des Perfluordibenzocoronenen **153** via Ullmann-Kupplung.

### 6.3.3 Synthese

Zunächst wurde die Reaktion mit dem in der Imid unsubstituierten Tetrabrom-PDI **151** durchgeführt. Dazu wurde das PDI mit einem Überschuss an **152** (10-15 Äquivalente) und aktivierter Kupferbronze (60-65 Äquivalente) in wenig DMF suspendiert und unter Argon auf 145°C erwärmt. In mehreren Versuchen hat sich gezeigt, dass bei der Verwendung des in Ullmann-Kupplungen reaktiveren 1,2-Diodperfluorbenzol weniger Nebenprodukte entstehen, weshalb dieses das 1,2-Dibromperfluorbenzol ersetzte. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, gibt Wasser zu, filtriert und wäscht mit Wasser. Da es sich bei dem zu erwartenden Reaktionsprodukt um eine sehr schwer lösliche Substanz handelt - es sind keine

solubilisierenden Imidsubstituenten vorhanden, und die N-H-Gruppen bilden mit den Carbonylsauerstoff benachbarter Moleküle starke Wasserstoffbrücken aus - bietet sich das Waschen mit einem organischen Lösungsmittel als ersten Reinigungsschritt an. Dazu wird das Rohprodukt in einer Soxhlett-Apparatur über Nacht mit THF extrahiert. Bei mehreren Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln (unter anderem Toluol, Dichlormethan, 1,2-Dichlorbenzol) hat sich THF als bestes Extraktionsmittel erwiesen. Im nächsten Schritt muss der Kupferkatalysator aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Dazu wird das Gemisch in konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen. Während sich die organischen Bestandteile in der Schwefelsäure lösen, bleibt das Kupfer als Feststoff zurück. Man filtriert über eine Fritte (Größe 4) und wäscht mit konzentrierter Schwefelsäure nach. Das Rohprodukt wird in Wasser ausgefällt, filtriert, neutral gewaschen und getrocknet. Das MALDI-TOF dieser Rohmischung (siehe Abbildung 6.11, oberes Spektrum) zeigt als Hauptprodukt bei 682 m/z einen Peak, der mit der Masse des erwarteten Produkts ( $M=682.43$  g/mol) übereinstimmt. Des Weiteren findet man bei 664 m/z und 646 m/z zwei Peaks, die der Masse des Produkts nach Verlust von einem bzw. zwei Fluoratomen entsprechen. Man findet weiterhin einen vergleichsweise großen Peak bei 578 m/z sowie eine Vielzahl weiterer, wenig intensiver, Verunreinigungen. Da das Gemisch, wie viele Versuche gezeigt haben, in organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, wurde versucht, das Produkt durch fraktionierte Fällung aus konzentrierter Schwefelsäure zu reinigen. Dazu wurde das Produkt in Schwefelsäure gelöst und langsam mit 20%iger Schwefelsäure versetzt. Der Niederschlag wurde fraktioniert gesammelt und mit MALDI-TOF untersucht. Es hat sich gezeigt, dass sich auf diese Weise die Verunreinigung mit 578 m/z weitgehend entfernen lässt. Die weiteren Nebenprodukte waren aber nach wie vor enthalten.

Als nächstes wurde versucht, die Mischung im Hochvakuum ( $1 \cdot 10^{-5}$  mbar) bei hohen Temperaturen zu sublimieren. Dazu wurde das Rohprodukt in eine Sublimationsapparatur eingebracht und im Vakuum auf bis zu 230°C erhitzt, wobei es aber zu keiner Sublimation des Produkts kam.

Da eine Reinigung des Rohprodukts nicht möglich war, muss nach neuen Ansätzen gesucht werden, um perfluorierte Dibenzocoronene darzustellen. Dazu

### 6.3 Die Ullmann-Kupplung – Ein neuer Zugang zu Dibenzocoronendiimiden?

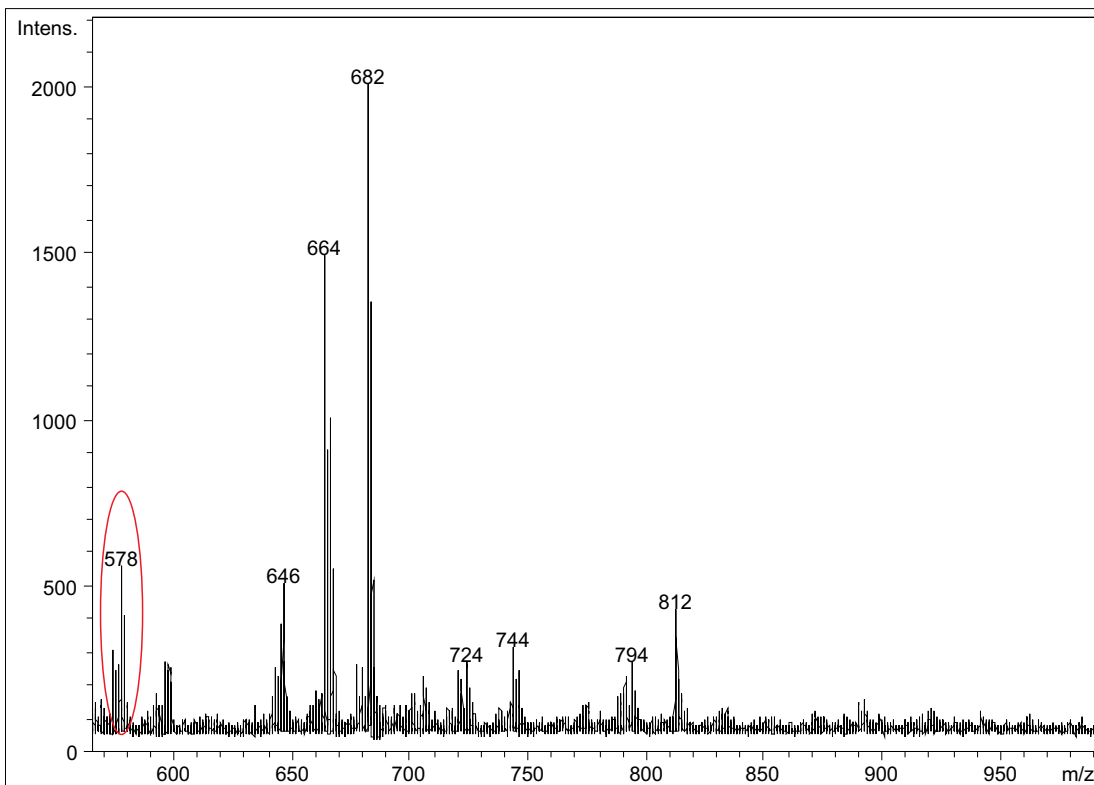
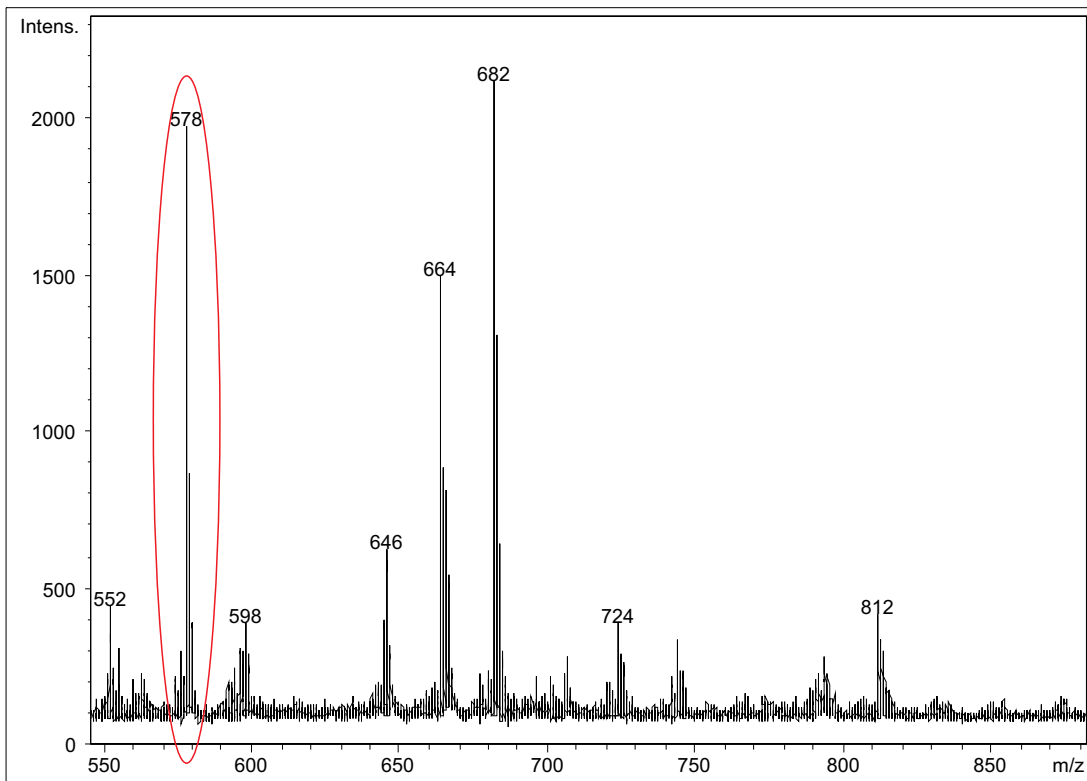


Abbildung 6.11: MALDI-TOF-Spektrum des Rohprodukts von **153** vor (oben) und nach dem Umfällen (unten).

bieten sich drei Strategien an:

- Verseifung des rohen **153** und anschließende Imidisierung mit einem solubilisierenden Substituenten,
- Ullmann-Kupplung von 1,6,7,12-Tetrabrom-Perylendianhydrid **20** mit 1,2-Diodperfluorbezol und anschließende Imidisierung,
- Ullmann-Kupplung eines Tetrabrom-PDI mit Imidsubstituenten die ausreichend Löslichkeit induzieren und nach der Reaktion eine chromatographische Reinigung ermöglichen.

Zunächst wurde versucht, das Rohprodukt von **153** zu verseifen und das entstehende Anhydrid **154** mit n-Octylamin zu imidisieren (siehe Abbildung 6.12). Dazu wurde das rohe **153** in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf 200°C erhitzt. Nach fünf Stunden Reaktionszeit lässt man das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen, fällt in 2N Salzsäure aus, filtriert und wäscht neutral. Die Analyse von **154** ist schwierig, da das aus dem Reaktionsgemisch durch Ausfällen isolierte Rohprodukt in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich die Molekülmasse nur minimal von der des Edukts unterscheidet. Das rohe Zwischenprodukt wird mit n-Octylamin und Zinkacetat in Imidazol suspendiert und unter Argon auf 160°C erwärmt. Massenspektrometrisch lässt sich aber kein Produkt nachweisen.

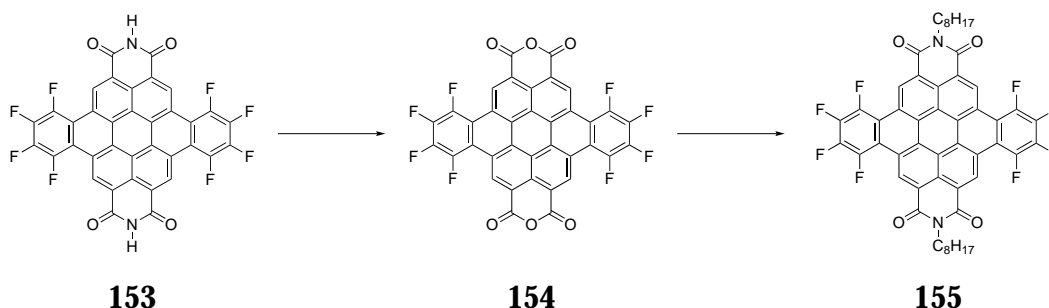


Abbildung 6.12: Syntheschema zur Darstellung von **155** über ein Anhydrid.

Setzt man das 1,6,7,12-Tetrabrom-PDA **20** in einer Ullmann-Kupplung (siehe Abbildung 6.13) unter gleichen Bedingungen wie das PDI um, lässt sich massenspektrometrisch kein Produkt nachweisen. Nach der oben beschriebenen Aufar-



### 6.3 Die Ullmann-Kupplung – Ein neuer Zugang zu Dibenzocoronendiimiden?

beitungsprozedur zeigt das MALDI-TOF lediglich einen Peak bei 471 m/z, der sich aber keinem zu erwartendem Neben- oder Abbauprodukt zuordnen lässt.

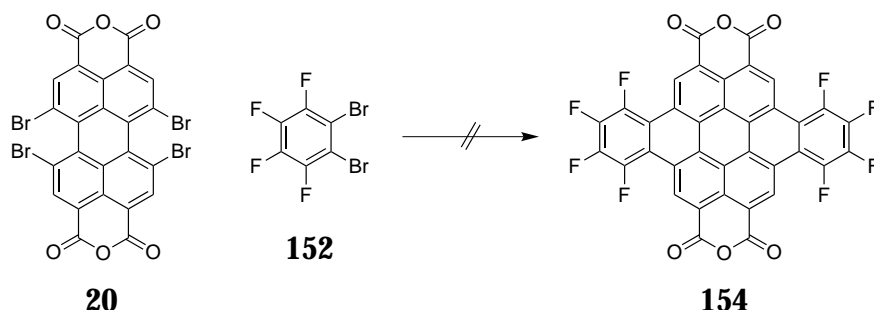


Abbildung 6.13: Syntheschema zur Darstellung von **154**.

Da die beiden ersten alternativen Synthesemethoden nicht erfolgreich waren, wurde nun ein lösliches 1,6,7,12-Tetrabrom-PDI **156** synthetisiert, welches n-Octylketten in den Imidstrukturen trägt (siehe Abbildung 6.14). Dazu wurde Tetrabrom-PDA **20** mit n-Octylamin unter Standardimidisierungsbedingungen in NMP umgesetzt, die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel. **156** wurde nun mit 1,2-Diodperfluorbenzol unter den bekannten Reaktionsbedingungen umgesetzt. In Abbildung 6.15 ist das FD-Massenspektrum der Reaktion nach drei Stunden zu sehen. Das Spektrum zeigt neben dem Signal des gewünschten Produkts bei 907.0 m/z, das Signal des auf nur einer Seite umgesetzten Produkts bei 918.7 m/z sowie das Signal des Startmaterials. In einer weiteren Masse nach fünf Stunden Reaktionszeit ist nur noch das Signal des Produkts erkennbar. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wird aber offensichtlich, dass die Reaktion nicht so sauber abgelaufen ist, wie es das Massenspektrum suggeriert. Die Dünnschichtchromatographie zeigt ein sehr komplexes Produktgemisch, dessen Trennung sich als unmöglich erwiesen hat. Es wurden Reinigungsversuche mittels Säulenchromatographie, präparativer Dünnschichtchromatographie und Recycling-GPC durchgeführt, ohne das sich das Produkt isolieren ließ. Des Weiteren zeigten die FD-Massen der verschiedenen Fraktionen, teils sehr komplexe Produktgemische. Zwar konnte durch das Einführen der löslichkeitssteigernden Alkylsubstituenten die Löslichkeit des Produkts erhöht werden, auf der anderen Seite lassen sich nun aber Nebenprodukte nicht mehr durch Soxhletextraktion entfernen, wie es bei dem unsubstituierten

Derivat **153** der Fall ist.

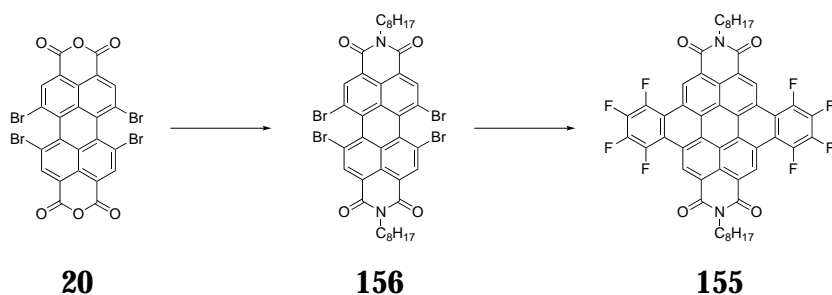


Abbildung 6.14: Syntheschema zur Darstellung von **155**.

Zhu *et al.* beschreiben die Ullmann-Kupplung zweier Perylendiimide mit einem Katalysatorsystem, bestehend aus Kupfer(I)iodid, L-Prolin und Kaliumcarbonat in DMSO.<sup>[35]</sup> Die Verwendung dieses Systems mit dem Tetrabrom-PDI **156** und Diiod- und Dibromperfluorbenzol brachte nicht das gewünschte Ergebnis. Es konnte massenspektrometrisch kein Produkt nachgewiesen werden.

## 6.3 Die Ullmann-Kupplung – Ein neuer Zugang zu Dibenzocoronendiimiden?

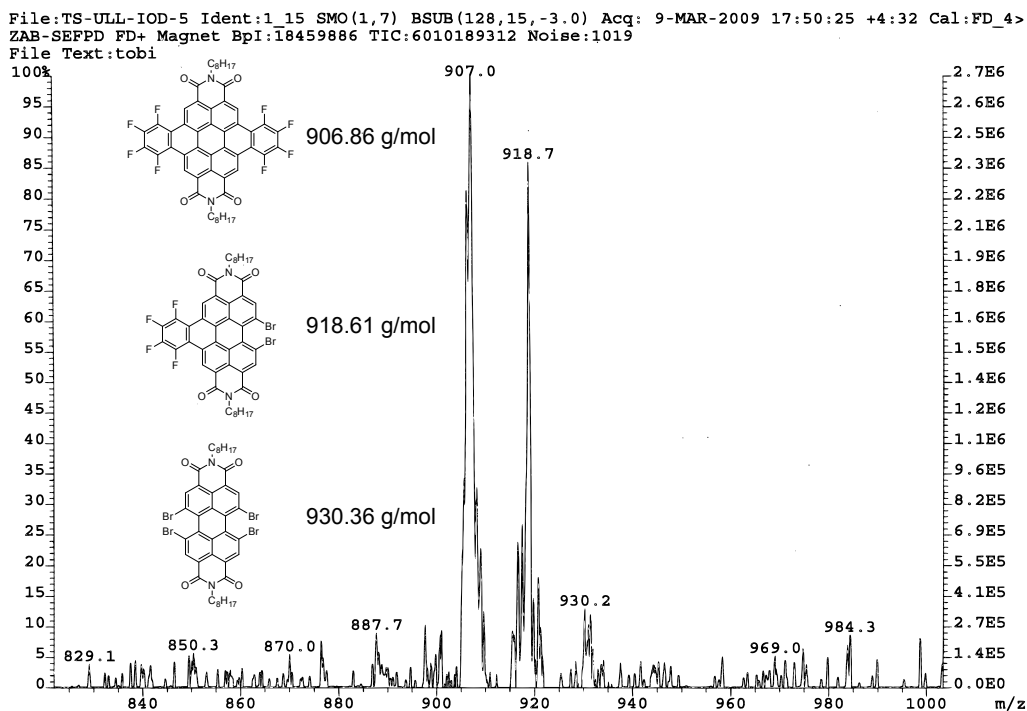


Abbildung 6.15: FD-Masse der Reaktionsmischung aus Abbildung 6.14.

### 6.3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Hinblick auf die Synthese von Perfluordibenzocoronendiimiden mittels Ullmann-Kupplung fällt das Resümee zwiespältig aus. Es konnte zwar Produkt massenspektrometrisch nachgewiesen werden, die Reinigung und Isolation gelangen aber nicht. Im Fall des unlöslichen Pigments scheiterte eine Reinigung an der mangelnden Löslichkeit des Produkts und der Nebenprodukte in organischen Lösungsmitteln. Aufgrund starker  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sowie starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Imidwasserstoff und den Imidcarbonylsauerstoff benachbarter Einheiten ist die Verdampfungstemperatur stark erhöht, was eine Reinigung durch Vakuumsublimation unmöglich macht.

Im Fall des massenspektrometrisch nachgewiesenen löslichen Derivats **155** hat sich die hohe Zahl an Nebenprodukten als Haupthindernis bei der

Reinigung erwiesen. Während im Fall des unlöslichen Pigments eine Vielzahl von Nebenprodukten durch Soxhlett-Extraktion entfernt werden konnte, war dies hier nicht möglich. Eine hohe Anzahl an Nebenprodukten, mit ähnlichen Laufeigenschaften bei der chromatographischen Trennung, haben in Verbindung mit einer niedrigen Ausbeute eine Isolierung von **155** aus dem Reaktionsgemisch unmöglich gemacht. Auch durch die Variation des Katalysatorsystems und der Reaktionsbedingungen war es nicht möglich, die Ausbeute zu steigern und Nebenprodukte zurückzudrängen.

Aufgrund der Erfahrungen im Hinblick auf die Reinigung der Produkte muss eine neue Synthesestrategie für Perfluordibenzocoronendiimide gesucht werden. Zwar lassen sich die Edukte einfach, schnell und in großer Menge darstellen, was auch niedrige Ausbeuten tolerierbar macht, aber ohne eine praktikable Möglichkeit der Reinigung müssen andere Wege beschritten werden. So wäre eine Übertragung des von *S. Müller* beschrittenen Weges mit fluorierten Edukten ein möglicher Weg zu Perfluordibenzocoronendiimiden.

### 6.4 Literaturverzeichnis

- [1] Madru, M.; Guillaud, G.; Al Sadoun, M.; Maitrot, M.; Clarisse, C.; Le Contellec, M.; Andre, J. J.; Simon, J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *142*, 103–5.
- [2] Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699–704.
- [3] Drury, C. J.; Mutsaers, C. M. J.; Hart, C. M.; Matters, M.; de Leeuw, D. M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108–110.
- [4] Gelinck, G. H.; Geuns, T. C. T.; de Leeuw, D. M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1487–1489.
- [5] Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359–369.
- [6] Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411–2425.
- [7] Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070–4098.

- [8] Sheraw, C. D.; Nichols, J. A.; Gundlach, D. J.; Huang, J. R.; Kuo, C. C.; Klauk, H.; Jackson, T. N.; Kane, M. G.; Campi, J.; Cuomo, F. P.; Greening, B. K. *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2000**, 619–622.
- [9] Crone, B.; Dodabalapur, A.; Lin, Y.-Y.; Filas, R. W.; Bao, Z.; LaDuca, A.; Sarpeshkar, R.; Katz, H. E.; Li, W. *Nature* **2000**, *403*, 521–523.
- [10] Sheraw, C. D.; Zhou, L.; Huang, J. R.; Gundlach, D. J.; Jackson, T. N.; Kane, M. G.; Hill, I. G.; Hammond, M. S.; Campi, J.; Greening, B. K.; Francl, J.; West, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1088–1090.
- [11] Rogers, J. A.; Bao, Z. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3327–3334.
- [12] Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H. *MRS Bull.* **2001**, *26*, 539–543.
- [13] Huitema, H. E. A.; Gelinck, G. H.; van der Putten, J. B. P. H.; Kuijk, K. E.; Hart, C. M.; Cantatore, E.; Herwig, P. T.; van Breemen, A. J. J. M.; de Leeuw, D. M. *Nature* **2001**, *414*, 599.
- [14] Burns, S. E.; Cain, P.; Mills, J.; Wang, J.; Sirringhaus, H. *MRS Bull.* **2003**, *28*, 829–834.
- [15] Bao, Z. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 137–138.
- [16] Subramanian, V.; Fréchet, J. M. J.; Chang, P. C.; Huang, D. C.; Lee, J. B.; Molesa, S. E.; Murphy, A. R.; Redinger, D. R.; Volkman, S. K. *Proc. IEEE* **2005**, *93*, 1330–1338.
- [17] Zang, L.; Che, Y.; Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1596–1608.
- [18] Ahrens, M.; Fuller, M.; Wasielewski, M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684–2686.
- [19] Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Koenemann, M.; Bao, Z.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692–3695.
- [20] Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Koenemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215–6228.
- [21] Li, Y.; Tan, L.; Wang, Z.; Qian, H.; Shi, Y.; Hu, W. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 529–532.
- [22] Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; KLoc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404*, 478–479.

- [23] Chen, H. Z.; Ling, M. M.; Mo, X.; Shi, M. M.; Wang, M.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 816–824.
- [24] Weitz, R. T.; Amsharov, K.; Zschieschang, U.; Barrena Villas, E.; Goswami, D. K.; Burghard, M.; Dosch, H.; Jansen, M.; Kern, K.; Klauk, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4637–4645.
- [25] Avlasevich, Y.; Müller, S.; Erk, P.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6555–6561.
- [26] Chao, C.-C.; Leung, M.-k.; Su, Y. O.; Chiu, K.-Y.; Lin, T.-H.; Shieh, S.-J.; Lin, S.-C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4323–4331.
- [27] Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3096–3099.
- [28] Ahrens, M. J.; Tauber, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2107–2114.
- [29] Nelson, T. D.; Crouch, R. D. *Org. React.* **2004**, *63*, 265.
- [30] Parish, E. J.; Kizito, S. A. *e-EROS Encycl. Reagents Org. Synth.* **2001**.
- [31] Lee, S. K.; Zu, Y.; Herrmann, A.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513–3520.
- [32] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley VCH, Weinheim, 2000.
- [33] Müller, S.; Müllen, K. *Chem. Commun.* **2005**, 4045 – 4046.
- [34] Rohr, U.; Kohl, C.; Müllen, K.; van de Craats, A.; Warman, J. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1789–1799.
- [35] Qian, H.; Wang, Z.; Yue, W.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10664–10665.

# 7 Neue in der Imidstruktur alkylsubstituierte Perylendiimide

## *Das KISS-Prinzip*

Keep it simple and straightforward

Keep it short and simple

Keep it simple and smart

...

„Das KISS-Prinzip entstammt ursprünglich dem Bereich der Informatik. Als Designprinzip beschreibt es, im Gegensatz zu einer Problemlösung nach dem Motto „*quick and dirty*“, die möglichst einfache, minimalistische und leicht verständliche Lösung eines Problems, welche meistens als optimal angesehen wird.“ [1]

### 7.1 Einleitung

Wie bereits in den Einführungen der vorherigen Kapitel dargelegt, sind Perylendiimide vielversprechende Materialien für die organische Elektronik (siehe auch Kapitel 3 und 6). Sowohl in organischen Feldeffekttransistoren als auch in organischen Solarzellen sind Alkyl-substituierte Perylendiimide eine etablierte Substanzklasse die Standards gesetzt hat. So sind mittlerweile die Alkyl-substituierten Perylendiimide PDI-C8 **157** und PDI2 **158** (siehe Abbildung 7.1)

kommerziell erhältlich und finden breite Anwendung in der Entwicklung und Optimierung neuer Devicearchitekturen.<sup>[2-7]</sup>

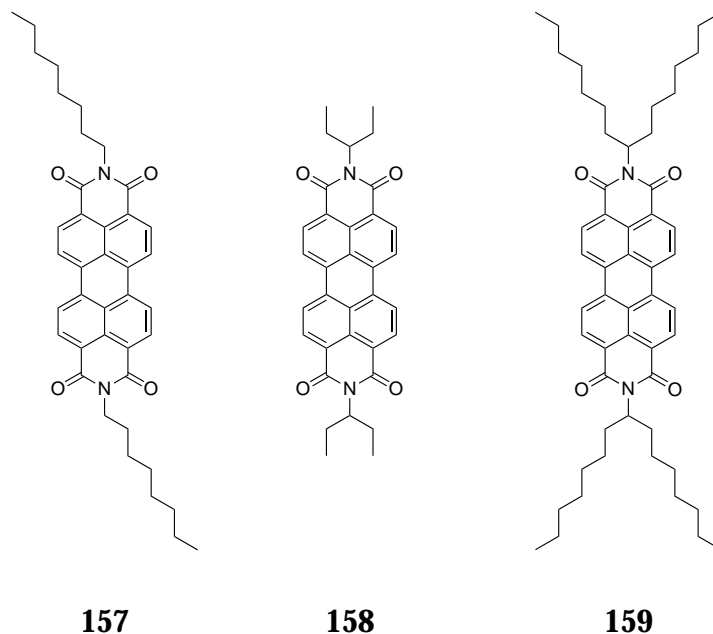


Abbildung 7.1: Kommerziell erhältliche Perylendiimide PDI-C8 **157** und PDI2 **158** sowie PDI7 **159**.

Bei der Darstellung neuer Perylendiimide für die organische Elektronik geht die Entwicklung immer mehr in die Richtung zunehmend komplexer und aufwändig zu synthetisierender Materialien. Insbesondere durch die Funktionalisierung der *bay*-Region wurde eine Vielzahl neuer Derivate zugänglich. Auf der einen Seite konnten dadurch Materialeigenschaften wie die HOMO- und LUMO-Levels gezielt beeinflusst werden,<sup>[8-10]</sup> auf der anderen Seite haben aber auch die Komplexität und der Anspruch an die Synthesen stark zugenommen.

Betrachtet man zum Beispiel die mehr als zehnstufige Synthese eines Donor-Akzeptor-Paars aus Pyren und PDI durch *Wasielewski et al.*,<sup>[11]</sup> stellt sich natürlich die Frage, in welcher Relation der Aufwand zum Ergebnis steht.

### 7.1.1 Motivation und Zielsetzung

*Keep it simple and straightforward*



Dieser Ansatz ist die Maßgabe für die Synthesen dieses Kapitels. In einer einstufigen Synthese sollen neue alkylsubstituierte Perylendiimide synthetisiert und charakterisiert werden. Durch Variation der Alkylsubstituenten soll deren Einfluss auf die Materialeigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die organische Elektronik, näher beleuchtet werden.

Die supramolekulare Ordnung der neuen PDI-Derivate wird durch zweidimensionale Weitwinkelröntgendiffraktometrie (*2D-WWRD*) untersucht. In organischen Solarzellen und Feldeffekttransistoren sollen die PDI auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht und mit den kommerziell erhältlichen Peryldiimiden PDI-C8 **157** und PDI2 **158** sowie PDI7 **159**<sup>[12]</sup> verglichen werden.

Ziel ist es, zu klären, ob durch die Variation der Alkylsubstituenten eine deutliche Verbesserung der Materialeigenschaften gegenüber den bereits bekannten PDI zu erzielen ist oder ob hier bereits eine Grenze erreicht wurde und nur durch neue Konzepte leistungsfähigere Materialien zugänglich sind. Es werden drei verschiedenen aliphatische Amine mit einer Methylgruppe am stickstofftragenden Kohlenstoff eingesetzt. Durch diese kleine Verzweigung soll die Löslichkeit erhöht werden, um eine effiziente Prozessierung aus Lösung zu ermöglichen.

Wenn die neuen Materialien verbesserte Eigenschaften gegenüber den kommerziell erhältlichen PDI zeigen, soll geklärt werden, worauf dies zurückzuführen ist, um in Zukunft eine bessere Planung des Moleküldesigns zu ermöglichen.

### 7.1.2 Synthesestrategie

Die Synthese der Perylendiimide **160**, **161** und **162** erfolgt durch Imidisierung der entsprechenden Amine in Perylentetracarbonsäurdianhydrid (siehe Abbildung 7.2, Seite 188).

## 7.2 Synthese und Charakterisierung

### 7.2.1 Synthese

Zur Darstellung von **160** - **162** werden die entsprechenden Amine, Perylentetracarbonsäurdianhydrid und Zinkacetat in NMP suspendiert und über Nacht

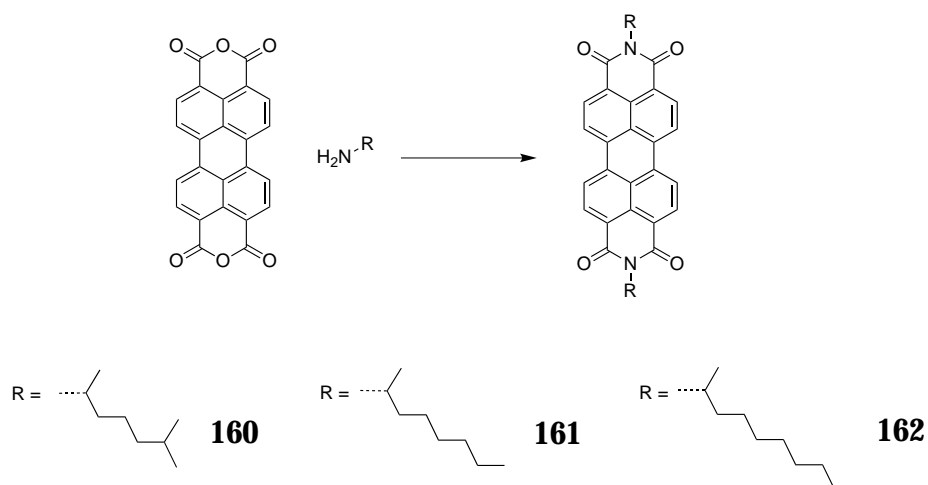


Abbildung 7.2: Synthese der PDI **160**, **161** und **162**.

unter Argonatmosphäre auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Rohprodukte in 2N Salzsäure ausgefällt, filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Die Rohprodukte werden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent gereinigt. Man erhält die PDI **160** - **162** in guten Ausbeuten von 75-83%.

### 7.2.2 Charakterisierung

**160**, **161** und **162** wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert.

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie von **160**** Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **160** soll exemplarisch besprochen werden. Im aromatischen Bereich findet sich das typische Muster eines in der *bay* unsubstituierten PDI, zwei Dubletts. Besonders charakteristisch ist das Multiplett des Methinproton  $\text{H}_a$  bei 5.27 ppm und das Dublett der benachbarten Methylgruppe  $\text{H}_b$  bei 1.60 ppm. Bemerkenswert ist, dass die Protonen der beiden endständigen Methylgruppen  $\text{H}_c$  und  $\text{H}_d$  je ein Dublett erzeugen. Da es sich bei dem N-C-Kohlenstoff um ein chirales Zentrum handelt, kommt es durch optische Induktion zu zwei unterschiedlichen Signalen der Methylprotonen  $\text{H}_c$  und  $\text{H}_d$ .

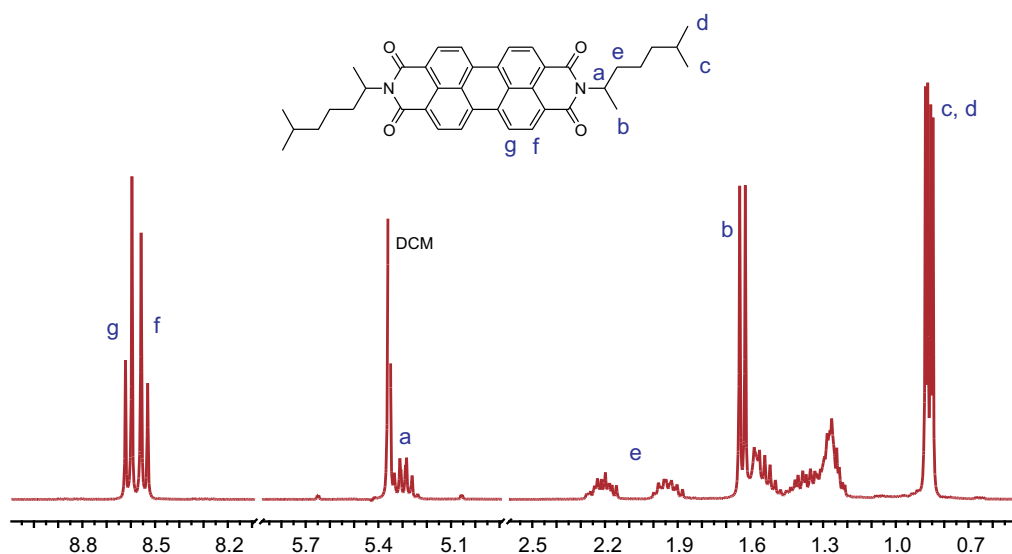


Abbildung 7.3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **160**.

**Optische Charakterisierung** Abbildung 7.4 zeigt die Absorptions- und normalisierten Fluoreszenzspektren von **160**, **161** und **162**. Die Absorptionsspektren zeigen das für *bay*-unsubstituierte PDI typische Muster mit einem Hauptmaximum bei 526 nm. Die Extinktionskoeffizienten liegen zwischen 73000 und 93000  $\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  in einem für unsubstituierte PDI zu erwartenden Bereich. Die normalisierten Fluoreszenzspektren zeigen drei Maxima bei 535, 575 und 622 nm. Die unterschiedlichen Intensitäten der Banden bei 575 und 622 nm sind auf die Aggregation der Farbstoffe in Lösung und die damit verbundenen Löschungseffekte zurückzuführen.

**Phasenverhalten** Die Materialien wurden mittels DSC untersucht. Die PDI **160** und **161** zeigen keinen Phasenübergang und gehen bei Temperaturen über 300°C in die isotrope Phase über. Verbindung **162** zeigt einen Phasenübergang bei 101°C und bildet eine Mesophase (siehe Abbildung 7.5).

**Röntgendiffraktometrische Messungen und POM** Die folgenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit *W. Pisula* und *Alexey Mavrinskiy* aus der Arbeitsgruppe von *K. Müllen* durchgeführt.

Abbildung 7.6 zeigt die 2D-WWRD-Beugungsmuster und POM-Bilder von

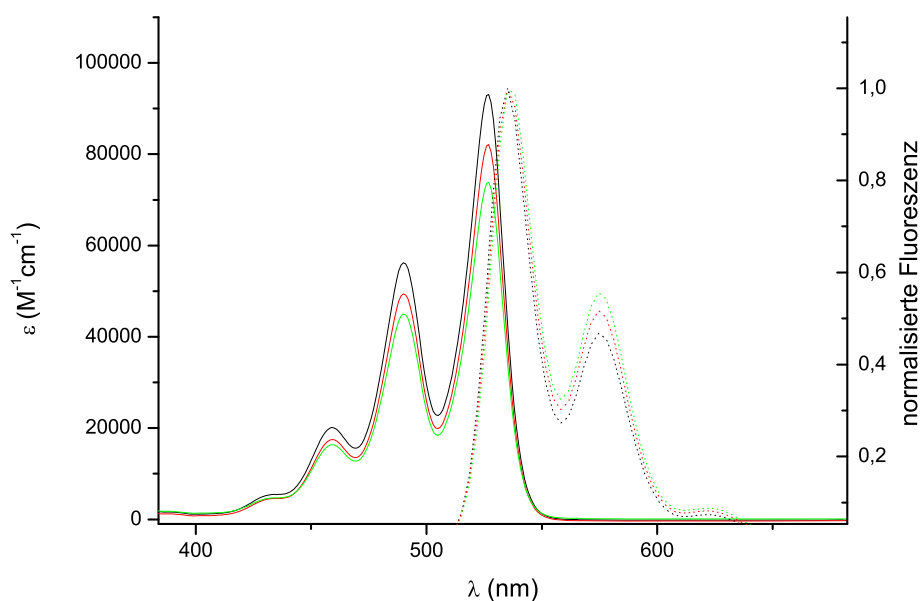


Abbildung 7.4: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) von **160** (schwarz), **161** (rot) und **162** (grün) in Chloroform.

**160**, **161** und **162**. Die bei 30°C aufgenommenen Beugungsmuster zeigen deutlich das charakteristische Streumuster einer diskotisch kolumnaren Anordnung. Die Auswertung der äquatorialen Reflexe weisen in allen Fällen auf eine Anordnung der Kolumnen in einer hexagonalen Elementarzelle hin. Die meridionalen Reflexe im Weitwinkelbereich zeigen einen  $\pi$ - $\pi$ -Abstand von 0,35 nm. Die zusätzlichen schwachen off-meridionalen Reflexe entsprechen einem Ebenenabstand von 0,7 nm. Dies impliziert eine 90° Anordnung benachbarter PDI-Grundkörper, die schon für die in Kapitel 3 beschriebenen PDI-Derivate BPF-PDI **37** und BTEG-PDI **60** beobachtet wurde. Während **160** und **161** die gleichen Parameter für die monoklinischen Elementarzellen aufweisen ( $a=2.09$ ,  $b=2.34$ ,  $\gamma=118^\circ$ ), weichen die Werte von **162** leicht ab ( $a=3.05$ ,  $b=2.28$ ,  $\gamma=91^\circ$ ). Alle Verbindungen gehen, wie POM-Untersuchungen zeigen, bei Temperaturen von über 350°C in die isotrope Schmelze über und zeigen eine vergleichbare Morphologie, wenn sie aus selbiger erstarren.

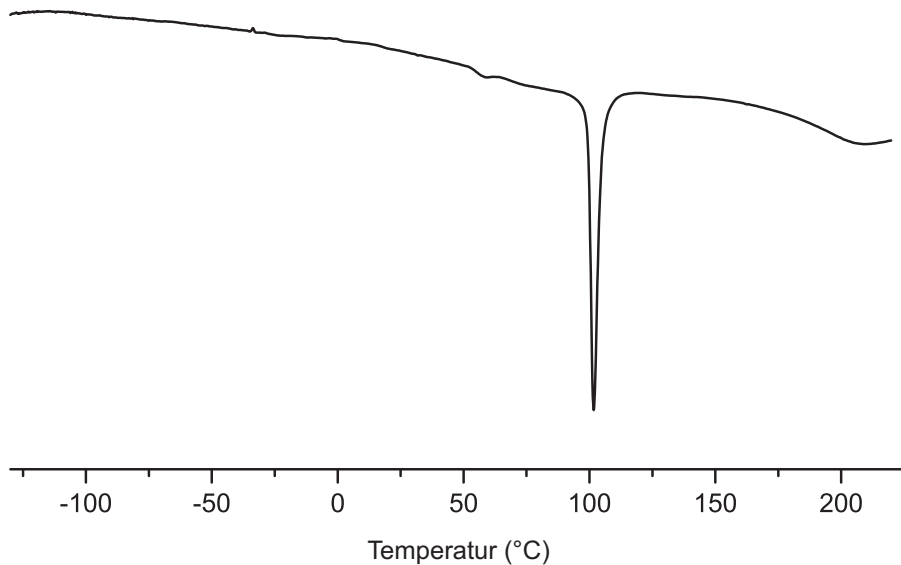


Abbildung 7.5: DSC von **162** (10 K/min)

### FET-Messungen

Die Herstellung und Messung der OFETs wurde in Zusammenarbeit mit *D. Beckmann* im Arbeitskreis von *K. Müllen* durchgeführt.

Als Gate-Elektrode der OFETs diente hochdotiertes Silicium mit einer Isolatorschicht (200 nm) aus thermisch aufgewachsenem Siliciumdioxid. Die Substrate wurden mit Hexamethyldisilan (HMDS) silanisiert (Kontaktwinkel von  $93.2 \pm 1.3^\circ$ ). Es wurde eine Serie von Bottom-Contact FETs (Kanallänge 5-100  $\mu\text{m}$  und -breite 0.35-7.0 mm,  $W/L=70$ ) durch drop-casting von Lösungen der organischen Halbleiter hergestellt (10mg/mL). Als Lösungsmittel dienten Toluol und Chloroform. Probenpräparation und Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Glove-Box bei Raumtemperatur durchgeführt (Sauerstoff <2 ppm, Luftfeuchtigkeit <0.2 ppm, Druck 1120 mbar). Die Messungen der elektronischen Eigenschaften wurden mit einem Keithley 4200 durchgeführt.

Betrachtet man die mikroskopischen Aufnahmen der Transistorfilme in Abbildung 7.8, erkennt man deutliche Unterschiede zwischen aus Toluol

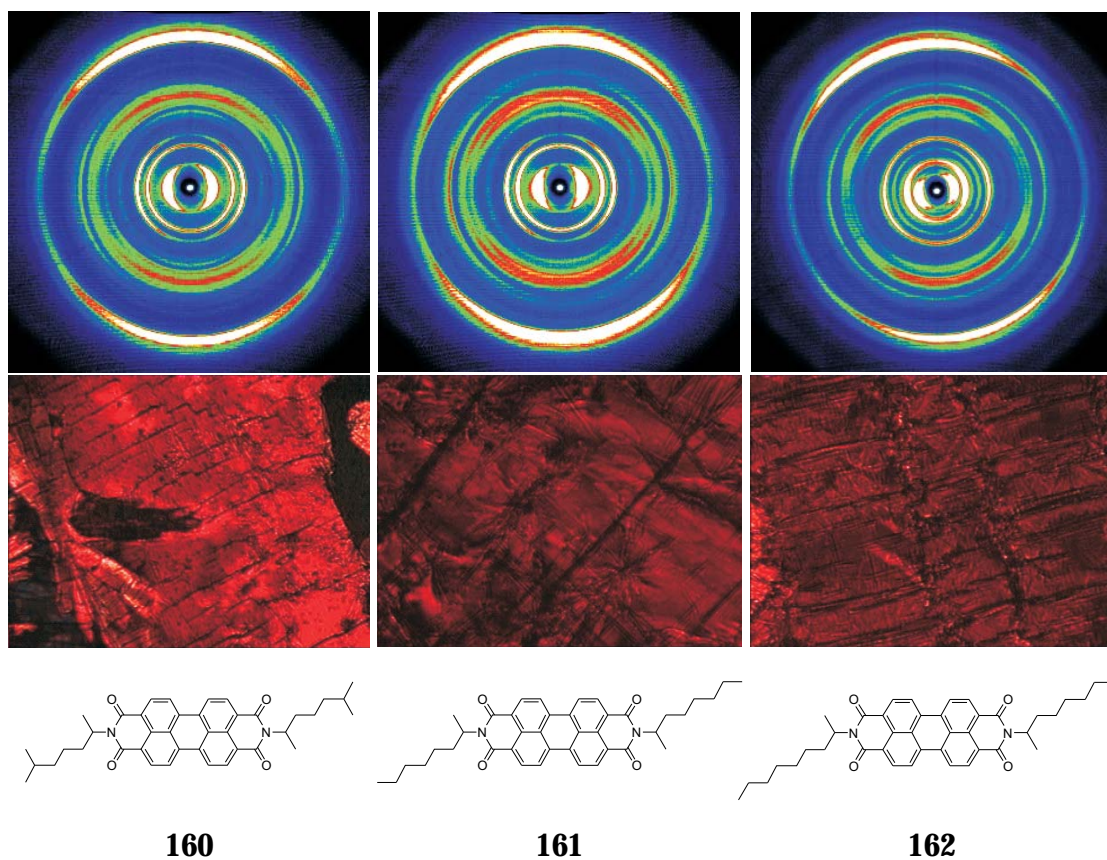


Abbildung 7.6: 2D-WWRD Beugungsmuster und POM-Bilder von **160**, **161** und **162**.

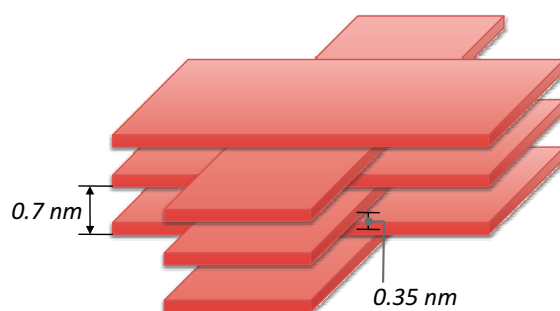


Abbildung 7.7: Kolumnare Anordnung der PDI-Derivate **160-162**

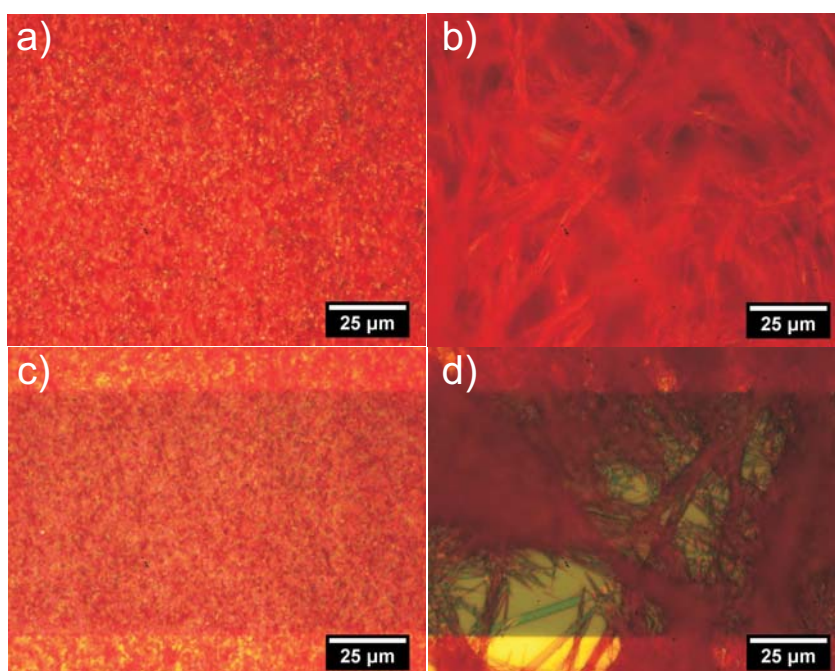


Abbildung 7.8: Mikroskopaufnahmen der Transistorfilme von **160** aus Chloroform (a) und Toluol (b) sowie **161** aus Chloroform (c) und Toluol (d).

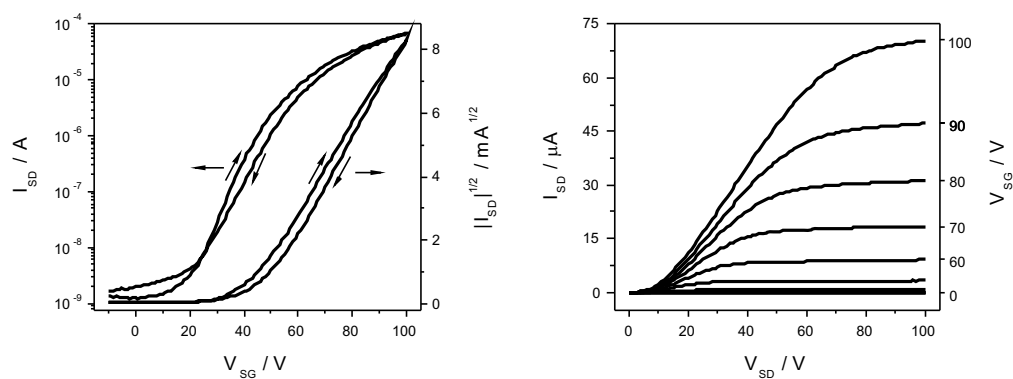


Abbildung 7.9: Charakteristische Transistor Transfer- (links) und Outputkurven (rechts), hier am Beispiel von **161**.

## 7 Neue in der Imidstruktur alkylsubstituierte Perylendiimide

	$\mu_{sat}(cm^2/Vs)$	$I_{on}/I_{off}$	$V_T$	$I_{on}(A)$	$I_{off}(A)$	$S(V/dec)$
<b>157</b>	$3.26 \cdot 10^{-4}$	$5.52 \cdot 10^3$	37.7	$8.45 \cdot 10^{-7}$	$1.53 \cdot 10^{-10}$	17.3
<b>160</b>	$5.06 \cdot 10^{-5}$	9	59.8	$7.52 \cdot 10^{-8}$	$8.41 \cdot 10^{-9}$	47.1
<b>161</b>	$3.65 \cdot 10^{-4}$	$7.65 \cdot 10^3$	7.6	$2.02 \cdot 10^{-6}$	$5.39 \cdot 10^{-10}$	10.8
<b>162</b>	$2.13 \cdot 10^{-5}$	660	59.9	$2.38 \cdot 10^{-8}$	$3.60 \cdot 10^{-11}$	23.0

Tabelle 7.1: Elektronische Eigenschaften der aus Toluol prozessierten Transistoren.

	$\mu_{sat}(cm^2/Vs)$	$I_{on}/I_{off}$	$V_T$	$I_{on}(A)$	$I_{off}(A)$	$S(V/dec)$
<b>157</b>	$3.65 \cdot 10^{-4}$	11	31.7	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-7}$	53.5
<b>158</b>	$1.04 \cdot 10^{-6}$	223	2.4	$7.03 \cdot 10^{-8}$	$3.15 \cdot 10^{-10}$	-177
<b>159</b>	$9.95 \cdot 10^{-7}$	$1.44 \cdot 10^3$	-110	$3.04 \cdot 10^{-8}$	$2.11 \cdot 10^{-11}$	-17.5
<b>160</b>	$1.26 \cdot 10^{-2}$	$3.35 \cdot 10^4$	41.1	$3.02 \cdot 10^{-5}$	$9.79 \cdot 10^{-10}$	15.5
<b>161</b>	$2.07 \cdot 10^{-2}$	$4.90 \cdot 10^4$	35.0	$4.55 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-9}$	76.9
<b>162</b>	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$4.83 \cdot 10^4$	54.4	$2.28 \cdot 10^{-5}$	$5.59 \cdot 10^{-10}$	15.8

Tabelle 7.2: Elektronische Eigenschaften der aus Chloroform prozessierten Transistoren.

und Chloroform prozessierten Filmen. Die Bilder a) und c) zeigen die aus Chloroform dargestellten Filme von **160** und **161**. Die Materialien sind in Chloroform gut löslich, was in homogenen Filmen mit geringer Kristallgröße resultiert, weshalb die FET-Resultate durch den Einfluss von Grain-Boundaries (Kristallgrenzen) negativ beeinflusst werden.

Die in b) und d) gezeigten Filme wurden aus Toluol prozessiert. Die Löslichkeit der PDI in Toluol ist geringer als in Chloroform, was in der Bildung größerer Kristalle resultiert. Diese haben jedoch nur einen schlechten Grenzflächenkontakt zum Dielektrikum und füllen den Kanal nicht aus, weshalb die FET-Leistung deutlich hinter der aus Chloroform prozessierten FET zurückbleibt.

Die aus Chloroform prozessierten Transistoren der drei neuen PDI-Derivate **160**, **161** und **162** zeigen eine um zwei Größenordnungen höhere Ladungsträgermobilität als das leistungsfähigste kommerziell erhältliche PDI-Derivat PDI-C8 **157**. Das An/Aus-Verhältnis der neuen PDI-Derivate ist um drei bis vier Größenordnungen höher als das der



kommerziellen PDI-C8 **157** und PDI2 **158** und immer noch um den Faktor 10 besser als das von PDI7 **159** (siehe Tabelle 7.2), welches allerdings die niedrigste Ladungsträgermobilität aller untersuchten Alkyl-substituierten PDI aufweist. Die geringe Ladungsträgermobilität von PDI7 könnte an der stark abweichenden Packung im Vergleich zu den anderen PDI-Derivaten liegen. Während **160**, **161** und **162** wie beschrieben in einem 90°-Winkel zu ihrem nächsten Kolumnennachbarn angeordnet sind, bildet PDI7 eine helikale kolumnare Struktur aus, in der die benachbarten PDI-Moleküle um 45° zueinander gedreht angeordnet sind.<sup>[12,13]</sup> Es ist anzunehmen, dass die Abweichung im kolumnaren Packungsverhalten einen deutlichen Einfluss auf die Effizienz des Ladungstransports in organischen FET hat.

Neben der lösungsbasierten Verarbeitung der PDI wurden auch Versuche unternommen, die Leistungsfähigkeit der FET durch Tempern zu verbessern. Dahinter steht die Annahme, dass durch Tempern des PDI-Derivats **162**, welches eine flüssigkristalline Phase aufweist, die Morphologie der Substrate verbessert und so höhere Leistungen im FET erzielt werden können.

Es war zwar möglich, eine verbesserte kristalline Kanalfüllung zu erreichen, allerdings resultierte diese nicht in einer besseren, sondern einer schlechteren Leistungsfähigkeit der FET. Durch das „Hineinziehen“ von PDI-Molekülen in die Kristalldomänen kommt es zwar zu einer verbesserten kristallinen Kanalfüllung, gleichzeitig verarmen dadurch die Korngrenzen an leitenden Molekülen, was mit einer Verkümmern der halbleitenden Eigenschaften einhergeht.

Als Konsequenz bieten sich für die Zukunft Untersuchungen von PDI-Einkristallen an, um die intrinsische Leistungsfähigkeit der einzelnen PDI-Derivate in OFET zu bestimmen.

## 7.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Perylendiimide **160**, **161** und **162** konnten erfolgreich in guten Ausbeuten synthetisiert und charakterisiert werden. Während die Verbindungen **160**

und **161** keine flüssigkristalline Phase aufweisen, geht **162** bei 101°C in eine flüssigkristalline Phase über. Alle Verbindungen weisen im Festkörper eine hexagonal kolumnare Packung auf, wobei benachbarte Perylene, wie 2D-WWRD-Messungen gezeigt haben, in einem 90° Winkel zueinander angeordnet sind. Diese Art der Packung konnte bereits bei den in Kapitel 3 beschriebenen PDI-Derivaten BPF-PDI **37** und BTEG-PDI **60** beobachtet werden.

In aus Chloroform prozessierten OFET zeigen sich die neuen Perylenderivate den kommerziell erhältlichen PDI **157** und **158** deutlich überlegen. Diese Überlegenheit resultiert aus der höheren Löslichkeit der neuen PDI-Derivate und den damit verbundenen verbesserten Filmbildungseigenschaften. Auch gegenüber dem sehr gut löslichen PDI **159** sind die neuen Perylenderivate deutlich im Vorteil. Hier kann die Ursache nicht in Löslichkeitsunterschieden gesucht werden, sondern ist vielmehr in der unterschiedlichen Packung der PDI-Kolumnen zu suchen. Mit Ladungsträgermobilitäten  $\mu_{sat}$  von  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  zeigen die neuen Perylenderivate gute Leistungsfähigkeiten für aus Lösung prozessierte OFET.

## 7.4 Literaturverzeichnis

- [1] <http://de.wikipedia.org/wiki/KISS-Prinzip>.
- [2] Dabirian, R.; Palermo, V.; Liscio, A.; Schwartz, E.; Otten, M. B. J.; Finlayson, C. E.; Treossi, E.; Friend, R. H.; Calestani, G.; Müllen, K.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E.; Samorì, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7055–7063.
- [3] Rajaram, S.; Armstrong, P. B.; Kim, B. J.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1775–1777.
- [4] Feng, X.; Liu, M.; Pisula, W.; Takase, M.; Li, J.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2684–2689.
- [5] Liscio, A.; De Luca, G.; Nolde, F.; Palermo, V.; Müllen, K.; Samorì, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 780–781.

- [6] Li, J.; Kastler, M.; Pisula, W.; Robertson, J. W. F.; Wasserfallen, D.; Grimsdale, A. C.; Wu, J.; Müllen, K. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2528–2533.
- [7] Wen, Y.; Liu, Y.; Di, C.-a.; Wang, Y.; Sun, X.; Guo, Y.; Zheng, J.; Wu, W.; Ye, S.; Yu, G. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1631–1635.
- [8] Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Koenemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215–6228.
- [9] Weitz, R. T.; Amsharov, K.; Zschieschang, U.; Barrena Villas, E.; Goswami, D. K.; Burghard, M.; Dosch, H.; Jansen, M.; Kern, K.; Klauk, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4637–4645.
- [10] Ahrens, M.; Fuller, M.; Wasielewski, M. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684–2686.
- [11] Bullock, J. E.; Carmieli, R.; Mickley, S. M.; Vura-Weis, J.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11919–11929.
- [12] Nolde, F. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.
- [13] Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Robertson, J. W. F.; Nolde, F.; Kohl, C.; Müllen, K. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 834–838.



# 8 Rylendiimide als Fluoreszenzmarker für biologische Systeme

## 8.1 Einleitung

Der Einsatz von Farbstoffen in Medizin und Biologie hat eine lange Tradition und nahm bereits gegen Ende des 19. Jahrhunderts ihren Anfang. So wurde durch die von *Paul Ehrlich* entwickelte Technik der Färbung von Zellen mit Anilinfarbstoffen die Identifizierung des Tuberkuloseerregers durch *Robert Koch* ermöglicht.

Zwischenzeitlich hat sich die Fluoreszenzmikroskopie zu einer der wichtigsten Methoden zur Visualisierung von zellulären und molekularen Strukturen sowie Vorgängen in den modernen Biowissenschaften entwickelt. Die Effizienz von fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen hängt maßgeblich von den Eigenschaften der verwendeten Fluoreszenzfarbstoffe ab.<sup>[1]</sup> Viele der kommerziell erhältlichen Fluoreszenzfarbstoffe wie Rhodamine, Cyanine oder Oxazine verfügen über hohe Extinktionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten, sind wasserlöslich und weisen eine hohe chemische Stabilität auf. Oft erweist sich aber die geringe Photostabilität der Farbstoffe als problematisch, da durch schnelles Ausbleichen der Chromophore zelluläre Vorgänge nur über einen kurzen Zeitraum hinweg beobachtet werden können.

Durch die Entwicklung wasserlöslicher Rylenfarbstoffe in der Arbeitsgruppe von *K. Müllen* konnten große Fortschritte im Hinblick auf photostabile Fluoreszenzfarbstoffe für biologische Anwendungen erzielt werden.<sup>[2-5]</sup> Wie bereits in Kapitel 1.2 dargelegt, verfügen Rylenfarbstoffe neben hohen Extinktionskoeffizi-

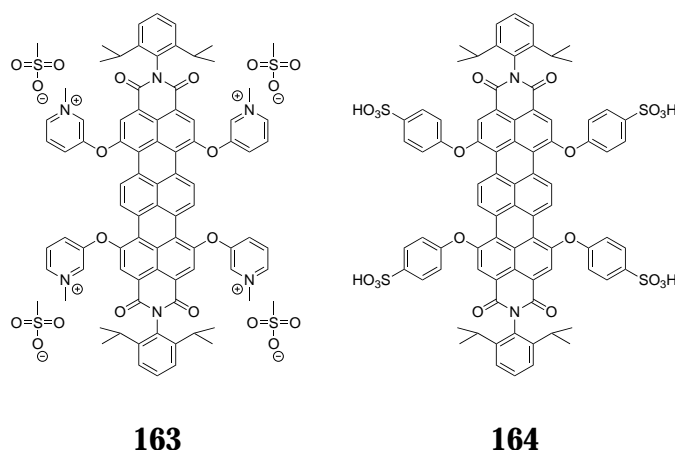


Abbildung 8.1: Beispiele wasserlöslicher Terylendiimide mit solubilisierenden Gruppen unterschiedlicher Ladung.

enten und Fluoreszenzquantenausbeuten über eine außergewöhnlich hohe Photostabilität, was sie als Marker in biologischen Systemen geradezu prädestiniert. Durch das Einführen geladener Phenoxysubstituenten in Perylen- und Terylen-Grundkörper konnten sowohl positiv (zum Beispiel Pyridoxy-TDI **163**) als auch negativ geladene (zum Beispiel Sulfonyl-TDI **164**), wasserlösliche PDI- und TDI-Derivate dargestellt und in biologischen Studien untersucht werden.<sup>[5,6]</sup>

Wasserlösliche Terylendiimide sind aufgrund ihrer spektralen Eigenschaften von besonderem Interesse bei der Untersuchung lebender Zellen. Aufgrund der Fluoreszenz endogener Zellbestandteile (zum Beispiel von Aminosäuren, Coenzymen, Flavinen oder Porphyrinen) kommt es im gelb-grünen Spektralbereich zwischen 500-600 nm zu einer Hintergrundfluoreszenz in lebenden Zellen, die besonders bei schwach fluoreszierenden Markern die Detektion des Fluoreszenzsignals stört. Bei Anregungswellenlängen über 550 nm können Autofluoreszenz und Lichtstreuungseffekte gegenüber kürzeren Wellenlängen deutlich zurückgedrängt werden.<sup>[7,8]</sup> Da Terylendiimide vorwiegend bei hohen Wellenlängen über 600 nm absorbieren und fluoreszieren, sind sie als Fluoreszenzmarker in lebenden Zellen von besonderer Bedeutung. Ein weiterer Vorteil der Terylendiimide liegt in der Tatsache begründet, dass sie gegenüber konventionellen Fluoreszenzfarbstoffen und auch gegenüber wasserlöslichen PDI-Derivaten eine bislang unerreichte Photostabilität aufweisen und zahlreiche etablierte Lasersysteme mit geeigneten Anregungswellenlängen zur Verfügung stehen (zum Beispiel

der Helium-Neon-Laser mit 633 nm, rote Diodenlaser 635 nm oder der Krypton-Ionen-Laser 647 nm).

## 8.2 Motivation und Zielsetzung

Wie in der Einleitung dieses Kapitels dargelegt, besteht ein großes Interesse an photostabilen wasserlöslichen Rylendiimiden als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen.

Untersuchungen der Arbeitsgruppe von *C. Bräuchle* an der LMU-München haben gezeigt, dass die Ladung der Phenoxygruppen einen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit und die Fluoreszenzeigenschaften der untersuchten Rylendiimide hat.<sup>[2,5]</sup> Während bis dato vor allem positiv und negativ geladene phenoxylierte Rylendiimide dargestellt und untersucht wurden, sind neutrale wasserlösliche PDI wenig und wasserlösliche neutrale TDI bisher nicht bekannt. Durch Einführen des bereits in Kapitel 3 vorgestellten verzweigten Alkoxyamin **59** in PDI und TDI sollen neue, ungeladene hydrophile Rylendiimide dargestellt und untersucht werden. Dabei sollen sowohl die photophysikalischen Eigenschaften als auch das Verhalten in biologischen Systemen untersucht und mit jenen etablierter wasserlöslicher Rylendiimide verglichen werden.

Abbildung 8.2 zeigt eine Bibliothek aus je zwei hydrophilen PDI- und TDI-Derivaten, wovon je eines symmetrisch mit zwei verzweigten Alkoxyketten und das andere asymmetrisch mit einer verzweigten Alkoxy- und einer verzweigten Alkylkette substituiert ist. Neben dem bereits in Kapitel 3 beschriebenen symmetrisch substituierten PDI **60** zeigt Abbildung 8.2 die Zielverbindungen dieses Kapitels: das asymmetrisch substituierte PDI **165** sowie die beiden TDI-Derivate **166** und **167**.

Die Rylendiimide **165** und **167** können beispielsweise als Membranmarker Anwendung finden. Bei der Untersuchung von wasserlöslichen sulfonierten TDI-Derivaten hat sich gezeigt, dass durch eine lange Alkylkette in einer der Imidstrukturen die Affinität der Farbstoffe zu lipophilen Umgebungen, zum Beispiel einer Zellmembran, erheblich gesteigert werden kann. Durch die Synthese der asymmetrisch substituierten Rylendiimide **165** und **167** werden zwei Farbstoffe erhalten, die einen stark amphiphilen Charakter aufweisen und auf diese Weise

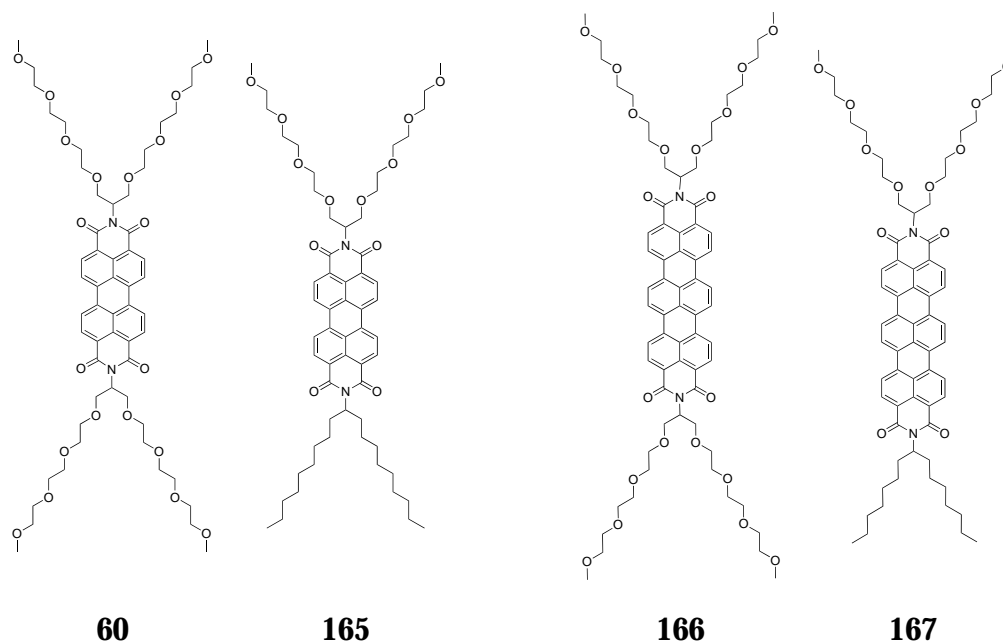


Abbildung 8.2: PDI- und TDI-Verbindungen mit hydrophilen verzweigten Alkoxygruppen.

als Label für künstliche und natürliche Membranen von Interesse sind.

Des Weiteren soll untersucht werden, inwieweit sich die Aufnahme der neuen ungeladen PDI- und TDI-Derivate in die Zelle von jener geladener unterscheidet. Es besteht die Vermutung, dass sich auf diese Weise neue Erkenntnisse auf zelluläre Transportwege und -prozesse gewinnen lassen.

## 8.3 Darstellung und Charakterisierung

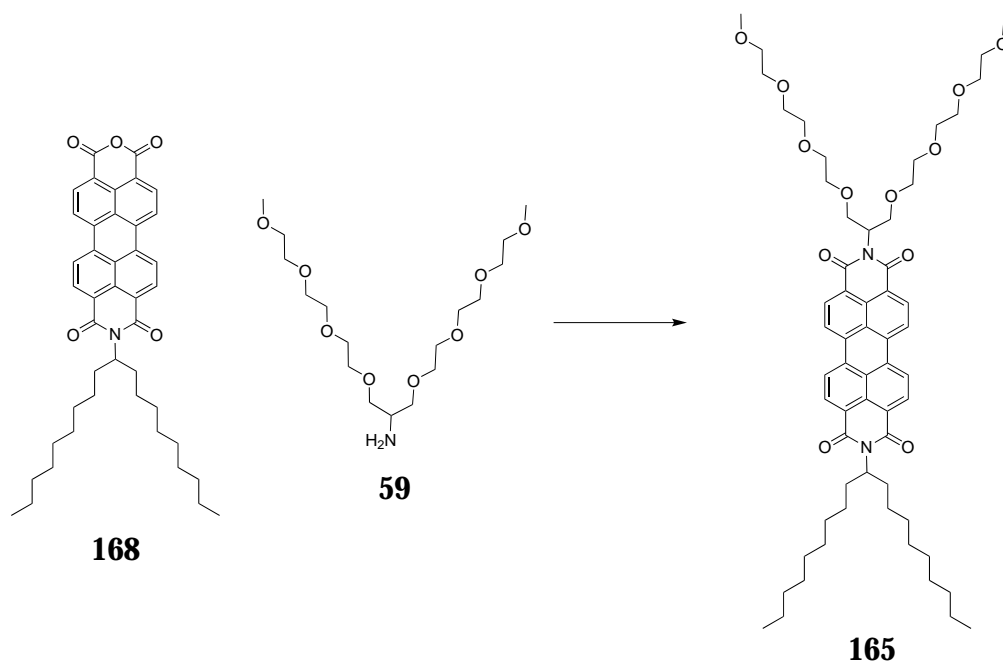
### 8.3.1 Darstellung und Charakterisierung des amphiphilen PDI

#### 165

#### Synthesestrategie

Zur Synthese des amphiphilen PDI **165** wird das Perylenmonoimidmonoanhydrid **168**,<sup>[9]</sup> das auf der Imidseite eine 1-Nonyldecylkette trägt, mit dem verzweigten Alkoxyamin **59** (siehe Kapitel 3.2) imidisiert (siehe Abbildung 8.3).



Abbildung 8.3: Darstellung des amphiphilen PDI-Derivats **165**.

### Darstellung und Charakterisierung

Zur Darstellung von **165** muss das Monoimidmonoanhydrid **168** synthetisiert werden. Zunächst wird das verzweigte Amin **171** ausgehend von 10-Nonadecanon (**169**) dargestellt (siehe Abbildung 8.4). Hierzu wird das Keton mit Hydroxylamin und KOH in Methanol refluxiert und so in das Oxim **170** überführt. Im nächsten Schritt folgt die Reduktion mit 65%iger Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)-dihydroaluminat-Lösung in siedendem Toluol zum Amin **171**. Es hat sich gezeigt, dass die in der Literatur beschriebene aufwändige Isolierung des Produkts mit einer Wasserdampfdestillation<sup>[10]</sup> nicht notwendig ist. Man gibt nach Abkühlen der Reaktion auf Raumtemperatur langsam Wasser zu, um überschüssiges Reduktionsmittel zu vernichten, und anschließend Toluol. Die organische Phase kann einfach abgetrennt und eingeeengt werden. Eine weitere Reinigung ist nicht notwendig.

Im Anschluss folgt die Imidisierung von Perylendianhydrid **13** mit dem verzweigten aliphatischen Amin **171**.<sup>[11]</sup> Im nächsten Schritt wird **172** zum Monoimidmonoanhydrid **168** verseift (siehe Abbildung 8.5). Dazu wird das PDI **172** in *t*-Butanol gelöst, mit Kaliumhydroxid versetzt

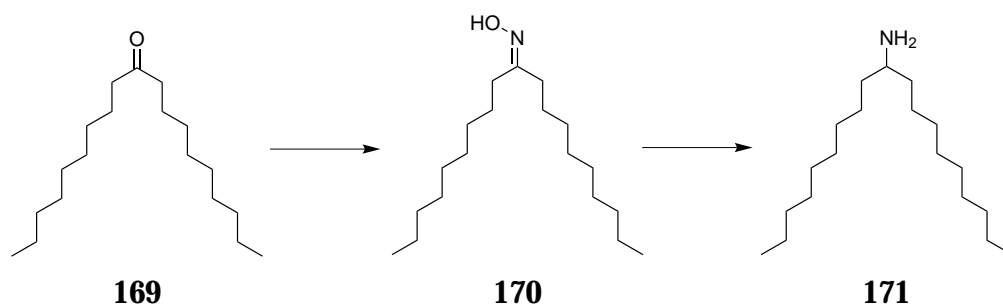


Abbildung 8.4: Darstellung des verzweigten Amin **171**.

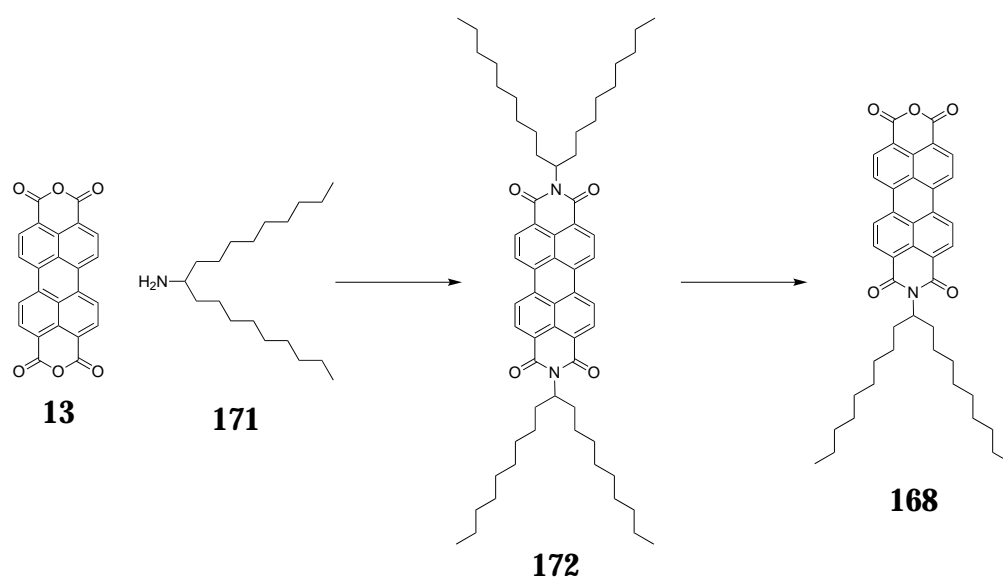


Abbildung 8.5: Darstellung des Monoimidmonoanhydrid **168**.

und zum Sieden erhitzt. Die Reaktion wird abgebrochen, indem das Reaktionsgemisch gekühlt und mit Eisessig versetzt wird. Nach Zugabe von Salzsäure wird der entstehende rote Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird mit Kaliumcarbonatlösung zum Sieden erhitzt und filtriert. Man reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel um nicht umgesetztes Edukt und andere Nebenprodukte abzutrennen.

Im letzten Schritt folgt die Imidisierung des Monoimidmonoanhydrid mit dem verzweigten Alkoxyamin **59** zur Zielverbindung **165** (siehe Abbildung 8.3). Die Reaktanden werden in Toluol gelöst und die Reaktionsmischung wird un-

ter Schutzgas über Nacht bei 90°C gerührt. Das Rohprodukt wird durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, DCM/MeOH 95:5) vorgereinigt. Die abschließende Reinigung wird mittels Recycling-GPC durchgeführt. Das Produkt kann in einer Ausbeute von 28% isoliert werden.

**Charakterisierung** **165** wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie und hochaufgelöste Masse vollständig charakterisiert.

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie** In Abbildung 8.6 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **165** zu sehen. Die Protonen des verzweigten Alkylsubstituenten bilden ein charakteristisches Signalmuster. Die Protonen der endständigen Methylgruppe  $\text{H}_a$  erscheinen als Triplett bei 0.8 ppm. Die Protonen  $\text{H}_b$ - $\text{H}_h$  erzeugen ein Multiplett zwischen 1.43-1.09 ppm. Die Methylenprotonen  $\text{H}_i$  führen zu zwei Multipletts zwischen 2.35-2.15 und 1.97-1.79 ppm. Das Signal des Methinproton  $\text{H}_j$  ist aufgrund seiner Nähe zur elektronenziehenden Imidstruktur stark tieffeldverschoben und taucht als Multiplett zwischen 5.27-5.06 ppm auf.

Die Protonen des verzweigten Alkoxysubstituenten weisen ebenfalls ein typisches Muster auf. Das Methinproton  $\text{H}_k$  ist wegen seiner Nähe zur stark elektronenziehenden Imidstruktur und den ebenfalls elektronenziehenden Ethergruppen stark tieffeldverschoben und erscheint als Multiplett zwischen 5.78-5.54 ppm. Die Protonen  $\text{H}_l$  führen zu zwei charakteristischen Dubletts von Dubletts bei 4.18 und 3.94 ppm. Die Ethylenprotonen  $\text{H}_m$ - $\text{H}_r$  kommen als breites Multiplett zwischen 3.76-3.36 ppm. Die endständigen Methylprotonen  $\text{H}_s$  der Alkoxyketten bilden ein scharfes Singulett bei 3.26 ppm. Wegen der asymmetrischen Substitution des Grundkörpers bilden die Kernprotonen des Perylens ein breites Multiplett aus sich überlagernden Signalen zwischen 8.70-8.38 ppm.

**Optische Charakterisierung** Abbildung 8.7 zeigt das Absorptions- und das normierte Fluoreszenzspektrum von **165**. Die Spektren sind typisch für im Kern unsubstituierte PDI. Das UV-Spektrum zeigt drei charakteristische Maxima bei 528, 490 und 459 nm mit einem maximalen

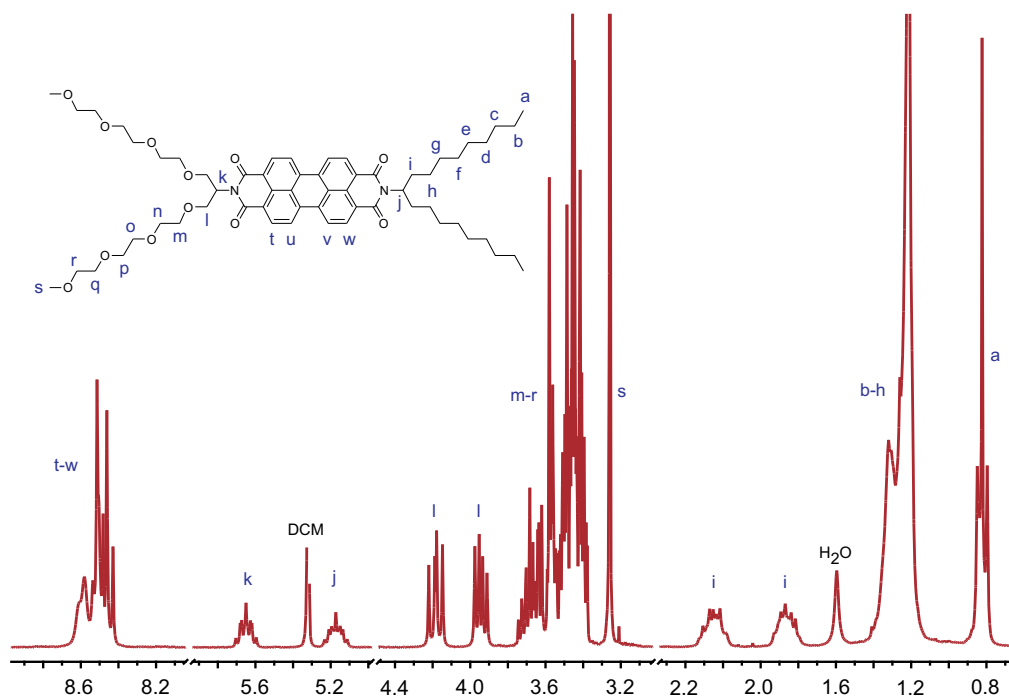


Abbildung 8.6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **165**.

Absorptionskoeffizienten bei 528 nm von  $\sim 99000 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Das Fluoreszenzspektrum hat ebenso die zu erwartende Bandenstruktur mit drei Maxima bei 537, 575 und 620 nm. Die spektroskopischen Eigenschaften sind, im Hinblick auf die Bandenlage und die Absorptionskoeffizienten, identisch mit dem auf beiden Seiten Alkoxy-substituierten PDI **60**.

**Röntgendiffraktometrische Messungen und POM** Die folgenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit *W. Pisula* und *A. Mavrinskiy* aus der Arbeitsgruppe von *K. Müllen* durchgeführt.

Das in Abbildung 8.8(d) abgebildete 2D-WWRD Beugungsmuster zeigt eine massive Abweichungen im Packungsverhalten von **165**, verglichen mit dem auf beiden Seiten mit verzweigten Alkoxy substituenten substituierten BTEG-PDI **60** (siehe Kapitel 3.2.3). Während sich BTEG-PDI **60** in einer hexagonalen Elementarzelle anordnet, bildet **165** eine kubische Elementarzelle. Die Auswertung der meridionalen Reflexionen im Weitwinkelbereich ergibt einen

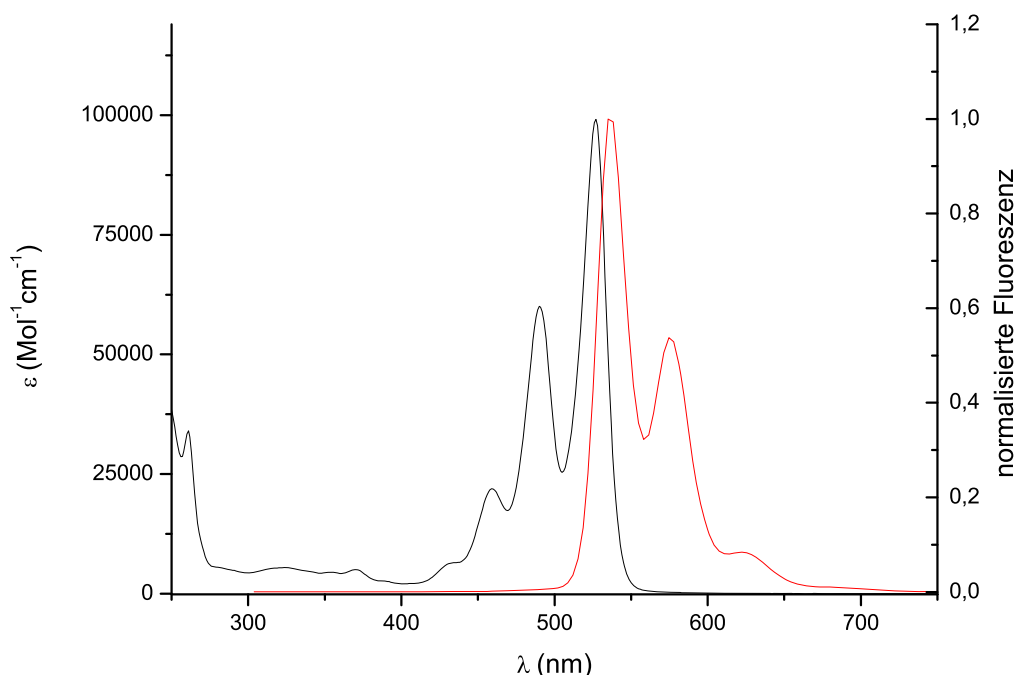


Abbildung 8.7: Absorptions- (schwarz) und normalisiertes Fluoreszenzspektrum (rot) von **165** in  $\text{CHCl}_3$ .

$\pi$ - $\pi$ -Abstand von 0.35 nm, wie er auch für andere PDI-Derivate beobachtet wird.

In Abbildungen 8.8(a) und (b) sind die typischen, zwischen dem Kreuzpolarisatoren schwarz erscheinenden, dendritischen Texturen zu sehen, die sich beim Abkühlen (1 K/min) aus der isotropen Schmelze (über 140°C) bilden und auf eine homöotrope kolumnare Anordnung hinweisen.

Wie das 2D-WWR-Diffraktogramm in Abbildung 8.8(e) zeigt, „stehen“ die Kolumnen von **165**, ebenso wie es bei BTEG-PDI **60** (siehe Kapitel 3.2.3) beobachtet wurde, auf der Substratoberfläche. Diese sogenannte face-on-Anordnung ist auf die starke Wechselwirkung zwischen dem Alkoxy substituenten und der Substratoberfläche zurückzuführen (siehe auch Kapitel 3.2.3).

Abbildung 8.9 zeigt eine schematische Darstellung der räumlichen Anordnung

der PDI-Chromophore. Die Abweichungen im Packungsverhalten sind auf den stark amphiphilen Charakter von **165** zurückzuführen. Durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den polaren Alkoxyseitenketten zweier benachbarter PDI-Molekülen und repulsiven Wechselwirkungen zwischen raumfüllenden aliphatischen und polaren Substituenten, kommt es zu der gezeigten räumlichen Anordnung von **165**.

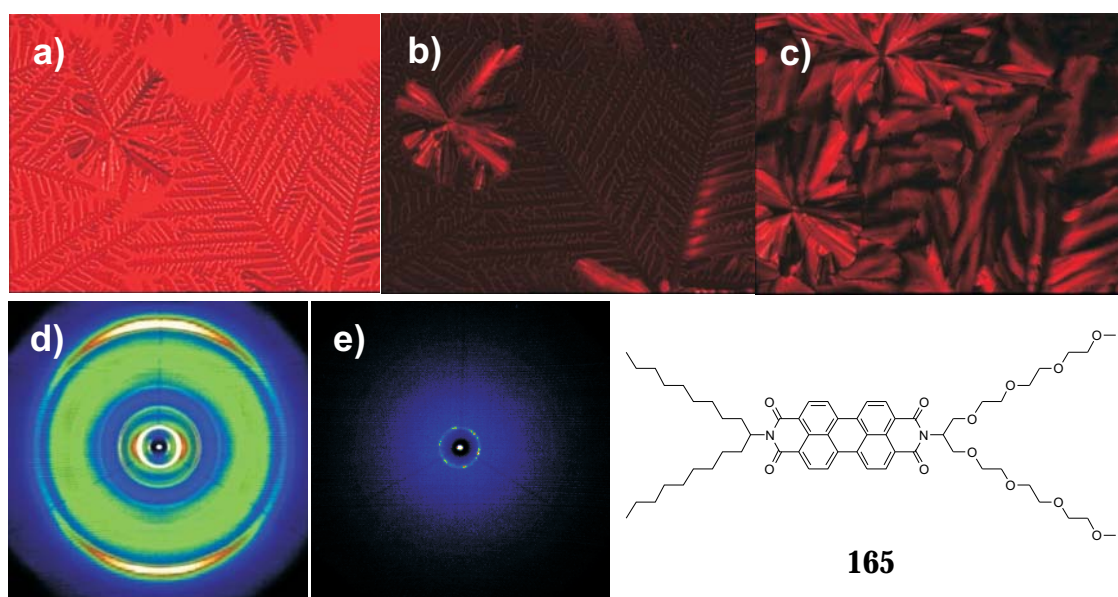
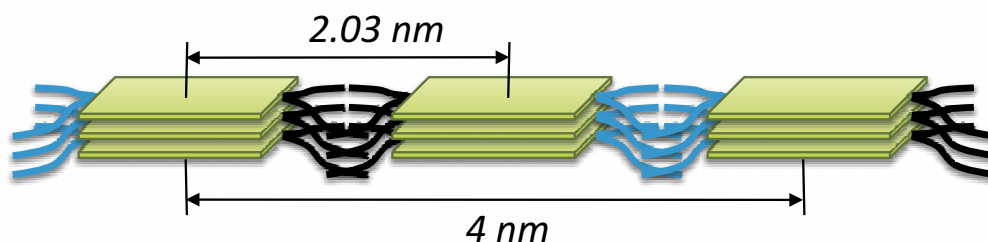


Abbildung 8.8: (a) und (b) zeigen die mikroskopischen Aufnahmen des homöotrop angeordneten Films von **165** zwischen Kreuzpolarisatoren bei 130°C; (c) kristalline Phase bei 30°C; (d) 2D-WWR-Diffraktogramm bei 30°C; (e) 2D-WWR-Diffraktogramm des homöotrop angeordneten **165**, aufgenommen im Transmissionsmodus bei 120°C.

Das Packungsverhalten von **165** ist von Interesse, da es sich stark von dem anderer PDI unterscheidet. Während sich die bisher untersuchten PDI-Derivate in einer hexagonalen Elementarzelle anordnen, bildet das amphiphile PDI **165** eine kubische Elementarzelle, in der sich die einzelnen PDI in Kolonnen anordnen. In diesen Kolonnen sind die benachbarten PDI aber nicht verdreht, sondern parallel zueinander orientiert.

Neben diesem System wäre auch die Untersuchung eines amphiphilen PDI

Abbildung 8.9: Anordnung von **165**.

interessant, das auf einer Seite verzweigte Alkyl- und auf der anderen verzweigte Perfluoralkylsubstituenten in der Imidstruktur trägt. Mit solchen amphiphilen Architekturen könnten neue nanophasenseparierte Donor-Akzeptor-Systeme zugänglich werden, die in der organischen Elektronik von großem Interesse sind.

### 8.3.2 Darstellung und Charakterisierung der TDI-Farbstoffe **166** und **167**

#### Synthesestrategie

Die beiden TDI-Derivate **166** und **167** sollen in einer Art *one-pot*-Synthese dargestellt werden. Dazu soll zunächst das TDI mit verzweigten Alkylketten **173**<sup>1</sup> verseift werden. Da sowohl Terrylendianhydrid als auch Terrylenmonoimidmonoanhydrid entstehen, wird das Reaktionsgemisch ohne Trennung der Produkte direkt zu **166** und **167** umgesetzt (siehe Abbildung 8.10).

#### Darstellung und Charakterisierung

Zunächst wird Terrylen **173**<sup>[6]</sup> in 2-Methyl-2-butanol gelöst, mit einem massiven Überschuss Kaliumhydroxid versetzt und erwärmt. Man kontrolliert die Reaktion ständig durch Dünnschichtchromatographie. Nach ca. 15 Minuten wurde das Edukt mit Masse zu **174** und **175** umgesetzt. Es ist darauf zu achten, dass die Reaktion rechtzeitig abgebrochen wird, da sonst nur das Dianhydrid **175** entsteht. Zum Abbruch der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und im An-

<sup>1</sup>Zur Verfügung gestellt durch [REDACTED]

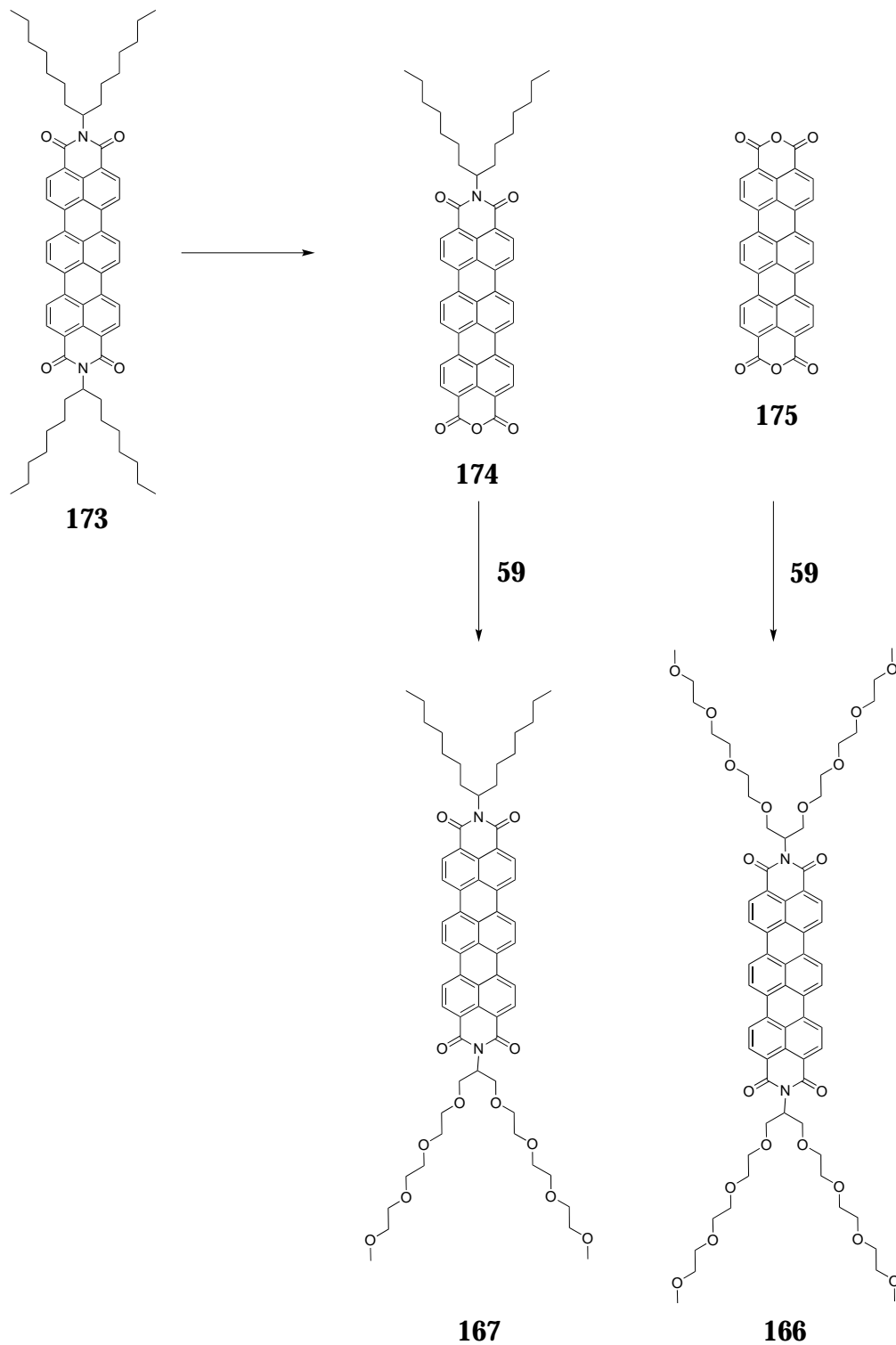


Abbildung 8.10: Darstellung der TDI-Derivate **166** und **167**.



schluss langsam und unter Eiskühlung Eisessig und Wasser zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Man setzt die Rohprodukte ohne Reinigung weiter um. Dazu wird das Gemisch mit dem verzweigten Alkoxyamin **59** und Zinkacetat in Imidazol über Nacht unter Argon bei 90°C gerührt. Das Rohprodukt wird durch präparative Dünnschichtchromatographie vorgereinigt. Die beiden Fraktionen, die **166** und **167** enthalten, werden nochmals einer präparativen Dünnschichtchromatographie unterworfen. Die abschließende Reinigung der beiden Verbindungen wurde mittels Recycling-GPC durchgeführt, da sich chromatographisch nicht alle Nebenprodukte abtrennen lassen.

**Charakterisierung 166 und 167** wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, FD-Masse, IR-Spektroskopie und hochaufgelöste Masse vollständig charakterisiert.

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie** Abbildung 8.11 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des symmetrische substituierten TDI-Derivat **166**. Das Substitutionsmuster der Alkoxy substituenten ist mit dem des verzweigten Alkoxy substituenten des asymmetrischen PDI **165** identisch, die Zuordnung der Signale kann der Abbildung entnommen werden. Die TDI-Kernprotonen  $\text{H}_k$  führen zu einem Dublett bei 8.37 ppm. Das Dublett der Protonen  $\text{H}_j$  und das Singulett von  $\text{H}_i$  fallen zusammen und bilden ein Multiplett zwischen 8.2-8.09 ppm.

In Abbildung 8.12 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des asymmetrisch substituierten TDI-Derivat **167** zu sehen. Das Signalmuster der Alkyl- und Alkoxy substituenten ist mit dem des homologen PDI **165** identisch. Aufgrund der unterschiedlichen Imid substituenten des TDI, ist das Spektrum im Signalbereich der Protonen des TDI-Kerns wesentlich komplexer als das des symmetrisch substituierten TDI **166**. Das Signal des Protons  $\text{H}_s$  ist wegen der stark elektronenziehenden Ethergruppen des Alkoxy substituenten und der Imidgruppe am stärksten tieffeldverschoben. Die weiteren Protonen des TDI-Kerns überlagern in zwei Multipletts.

## 8 Rylendiimide als Fluoreszenzmarker für biologische Systeme

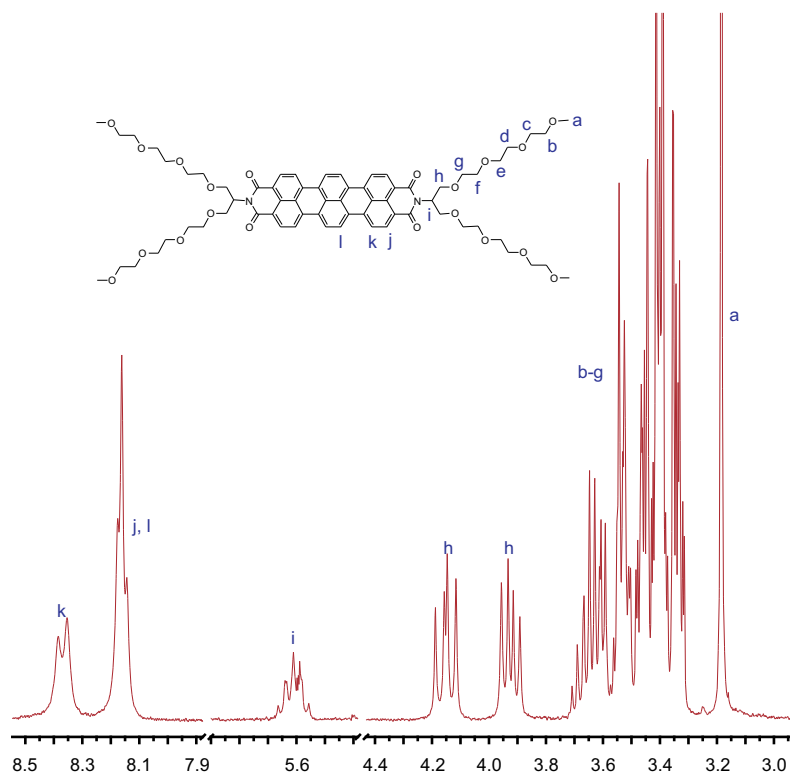


Abbildung 8.11: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von 166.

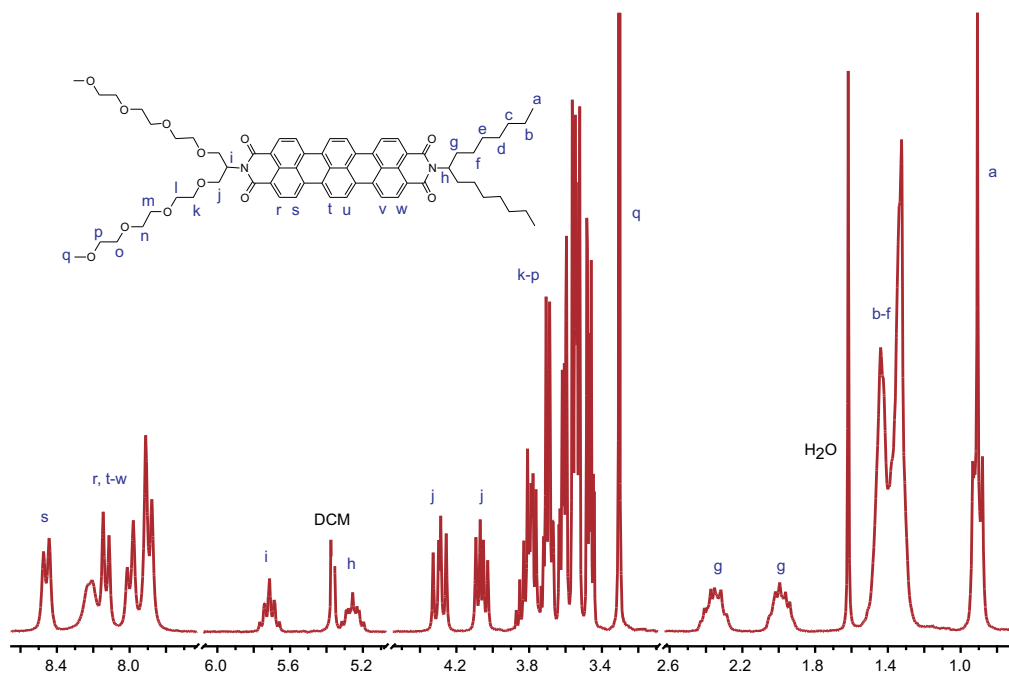


Abbildung 8.12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von 167.

**Optische Charakterisierung** Abbildung 8.7 zeigt die Absorptions- und normierten Fluoreszenzspektren von **166** und **167**. Die Absorptionsspektren zeigen das typische Bandenmuster für im Kern unsubstituierte TDI mit drei Maxima bei 653, 599, und 555 nm. Der Absorptionskoeffizient bei 653 nm ist für beide Derivate mit  $\sim 130000 \text{ Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  nahezu identisch. Somit scheint es für das Absorptionsverhalten keinen Unterschied zu machen, ob ein oder zwei verzweigte Alkoxy substituenten im Molekül vorhanden sind. Betrachtet man die normalisierten Fluoreszenzspektren, zeigen sich zwei Maxima bei 673 und 729 nm, wobei die Intensität der zweiten Bande bei **166** niedriger ausfällt als bei **167**.

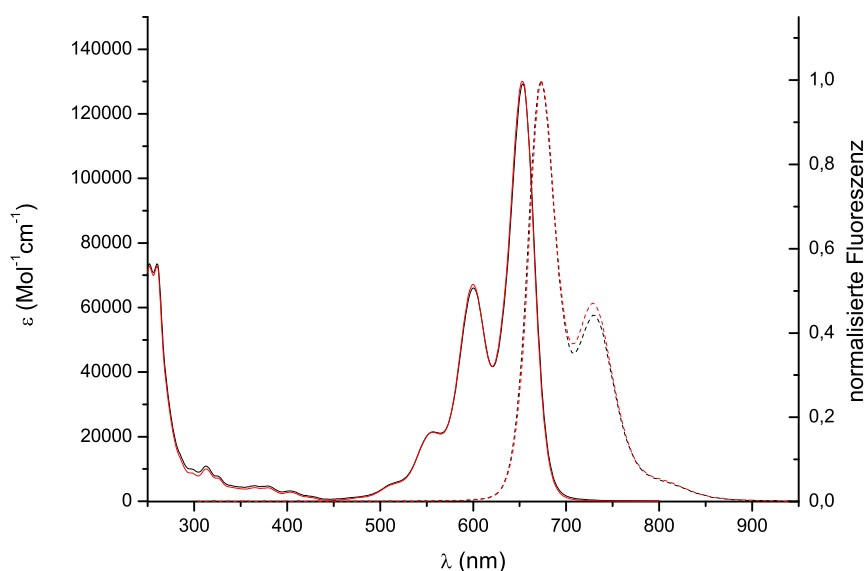


Abbildung 8.13: Absorptions- (durchgezogene Linien) und normalisierte Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) von **167** (rot) und **166** (schwarz) in  $\text{CHCl}_3$ .

## 8.4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Synthese der in der Abbildung 8.2 dargestellten Verbindungen konnten neue stark hydrophile Rylendiimidderivate dargestellt werden. Die TDI-Derivate **166** und **167** erweitern die Bibliothek von Fluoreszenzmarkern

auf TDI-Basis um zwei ungeladene Verbindungen, die sich dadurch in ihren Eigenschaften von den bisher bekannten wasserlöslichen TDI-Derivaten unterscheiden.

Das asymmetrisch substituierte PDI-Derivat **165** zeigt unter anderem auch vielversprechende supramolekulare Eigenschaften. Das asymmetrische Substitutionsmuster führt, im Vergleich zu anderen PDI-Derivaten, zu einer deutlichen Änderung der supramolekularen Ordnung, was im Hinblick auf eine Anwendung in organischen Solarzellen oder FET von Interesse ist. In diesem Zusammenhang ist auch die Ausdehnung der Untersuchungen auf die entsprechenden TDI-Homologe geplant.

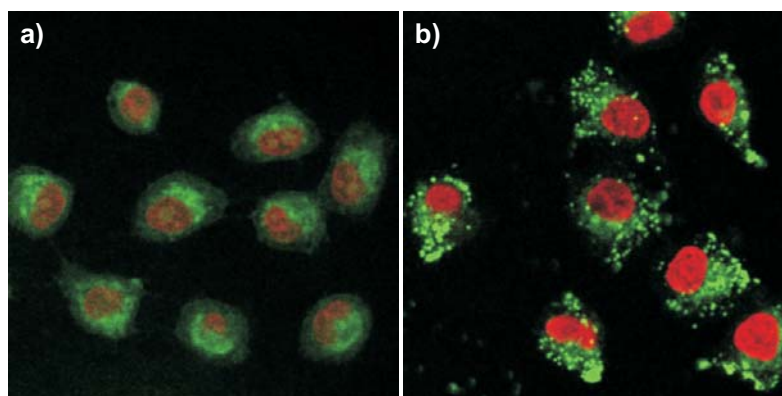


Abbildung 8.14: (a) mit sulfoniertem TDI **164** gefärbte Zellen; (b) mit **166** angefärbte Zellen.

Wie erste Untersuchungen von *Kalina Peneva* am Max-Planck-Institut für Polymerforschung ergeben haben, zeigen die dargestellten Verbindungen in Zellstudien ein deutlich anderes Verhalten als die etablierten wasserlöslichen Rylendiimide (siehe Beispiele in Abbildung 8.14). Es sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig, um abschließende Aussagen über die Eigenschaften und die Performance der neuen Farbstoffe als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen machen zu können.

## 8.5 Literaturverzeichnis

- [1] Lichtman, J. W.; Conchello, J. A. *Nat. Methods* **2005**, *2*, 910–919.
- [2] Kohl, C.; Weil, T.; Qu, J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5297–5310.
- [3] Jung, C.; Müller, B.; Lamb, D.; Nolde, F.; Müllen, K.; Bräuchle, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5283–5291.
- [4] Peneva, K.; Mihov, G.; Nolde, F.; Rocha, S.; Hotta, J.; Braeckmans, K.; Hofkens, J.; Uji-I, H.; Herrmann, A.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3372–3375.
- [5] Jung, C.; Ruthardt, N.; Lewis, R.; Michaelis, J.; Sodeik, B.; Nolde, F.; Peneva, K.; Müllen, K.; Bräuchle, C. *Chemphyschem* **2009**, *10*, 180–190.
- [6] Nolde, F. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.
- [7] Benson, R. C.; Meyer, R. A.; Zaruba, M. E.; Mckhann, G. M. *J. Histochem. Cytochem.* **1979**, *27*, 44–48.
- [8] Monici, M. Cell and tissue autofluorescence research and diagnostic applications. In *Cell and tissue autofluorescence research and diagnostic applications*; El-Gewely, M., Hrsg.; Elsevier, 2005; Bd. 11, S 227–256.
- [9] Kaiser, H.; Lindner, J.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529–35.
- [10] Kohl, C. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003.
- [11] Wescott, L. D.; Mattern, D. L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10058–10066.



## 9 Zusammenfassung

Bei neuen Materialien für die organische Elektronik, von dendritischen Multichromophoren bis hin zu Fluoreszenzmarkern, ist das Anwendungsspektrum von Rylendiimiden in den modernen Materialwissenschaften nahezu grenzenlos und ihr Potential noch nicht ausgeschöpft.

Die hier vorgelegte Dissertation zeigt einen Ausschnitt potentieller Anwendungen sowie konzeptionelle und synthetische Ansätze zur Darstellung neuer maßgeschneiderter funktioneller Materialien auf Basis von Rylendiimiden.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem supramolekularen Verhalten von Perylendiimiden in Abhängigkeit von ihrer Imidsubstitution. Neue Erkenntnisse über Phasenverhalten, Packung und Wechselwirkung mit anderen Diskoten wie HBC sind im Hinblick auf eine Anwendung in der organischen Elektronik von großer Bedeutung.

Während PDI mit verzweigten Alkylketten in dieser Hinsicht untersucht wurden, fehlten Erkenntnisse im Hinblick auf PDI-Derivate mit fluorierten oder hydrophilen verzweigten Seitenketten. Mit der Synthese und Untersuchung der beiden Derivate BPF-PDI **37** und BTEG-PDI **60** (siehe Abbildung 9.1) konnten Lücken geschlossen und neue Erkenntnisse über den Einfluss der Imidsubstitution auf das supramolekulare Verhalten von Perylendiimiden gewonnen werden.

Das PDI-Derivat mit verzweigten perfluorierten Alkylketten BPF-PDI **37** zeigt in Mischungen mit HBC-C<sub>12</sub>, sowohl in Lösung als auch im Film, ein außergewöhnliches Verhalten, das sich deutlich von dem alkylsubstituierter PDI unterscheidet. Wie spektroskopische Untersuchungen ergeben haben, bildet BPF-PDI mit dem HBC-Derivat **58** in Lösung ein stabiles Dimer. Neben den starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Kernen sind mit hoher Wahr-

scheinlichkeit attraktive C–H···F–C–Wechselwirkungen für die Bildung und Stabilisierung des Dimers verantwortlich. Durch 2D-WWRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass das System BPF-PDI/HBC-C<sub>12</sub> im Film überraschenderweise keine alternierende intrakolumnare Anordnung nach dem Muster ADA-DAD bildet, sondern phasensepariert. Dies ist im Hinblick auf eine Nutzung in organischen Solarzellen von Bedeutung. Dass die Phasenseparation in der festen Phase aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen fluorierten und nichtfluorierten Alkylketten zustande kommt, ist angesichts der Dimerbildung in Lösung wenig wahrscheinlich. Vielmehr sind starke Löslichkeitsunterschiede zwischen BPF-PDI und HBC-C<sub>12</sub> für die Phasenseparation verantwortlich zu machen.

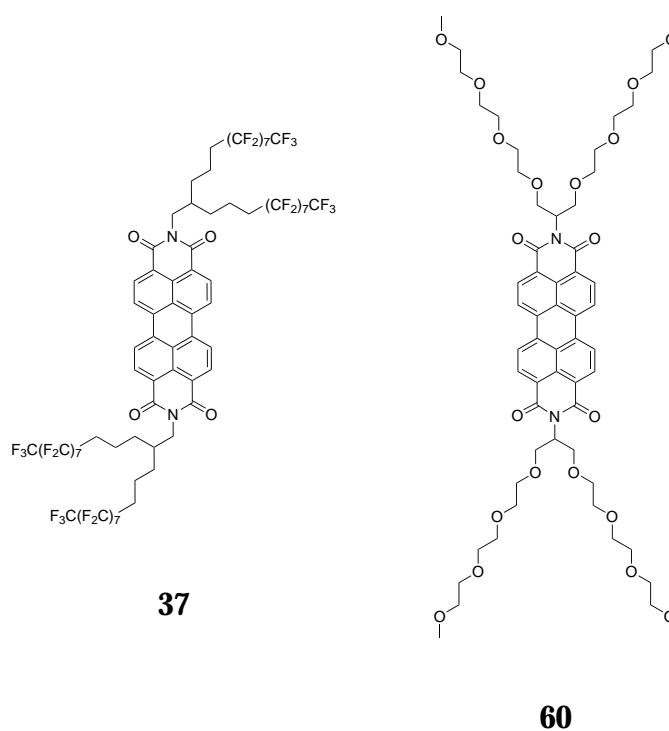


Abbildung 9.1: PDI mit verzweigten Perfluoralkyl- **37** und Alkoxyketten **60**.

Mit der Darstellung von BTEG-PDI **60** gelang die Synthese eines Perylendiimids mit außergewöhnlichen Eigenschaften. Das Molekül zeigt eine flüssigkristalline Phase in dem, im Hinblick auf die Verarbeitung, interessanten Temperaturbereich zwischen 64° und 119°C. Die face-on-Orientierung der Kolumnen auf Oberflächen ist bemerkenswert und im Bezug auf eine potentielle Anwendung



---

in Solarzellen von großem Interesse.

Durch die Kombination von 2D-WWR-Diffraktion und modernen NMR-Techniken konnten die Bewegungsprozesse der kolumnaren Anordnungen von **60** in der festen als auch in der flüssigkristallinen Phase eingehend untersucht werden. Besonders die beobachtete *kooperative* 90°-Rotation der PDI-Moleküle um die Kolumnenachse in der flüssigkristallinen Phase überrascht und stellt ein außergewöhnliches Beispiel für die hohe Stabilität starker Wechselwirkungen innerhalb kolumnarer Anordnungen dar.

Multichromophore Systeme sind wertvolle Materialien zur Untersuchung physikalischer Fragestellungen auf Einzelmolekülniveau und als Einzelphotonenemitter. In Kapitel 4 konnten erfolgreich die Möglichkeiten des Aufbaus ethinylverbrückter dendritischer PDI-Multichromophore über die Sonogashira-Hagihara-Kupplung aufgezeigt werden. Es gelang unter anderem die Darstellung neuer dendritischer Multichromophore (zum Beispiel **76**), die aufgrund ihres kompakten Poly(phenylenethinyl)-Gerüsts einen besonders hohen Photonenabsorptionsquerschnitt aufweisen und somit vielversprechende Kandidaten für Einzelphotonenemitter darstellen.

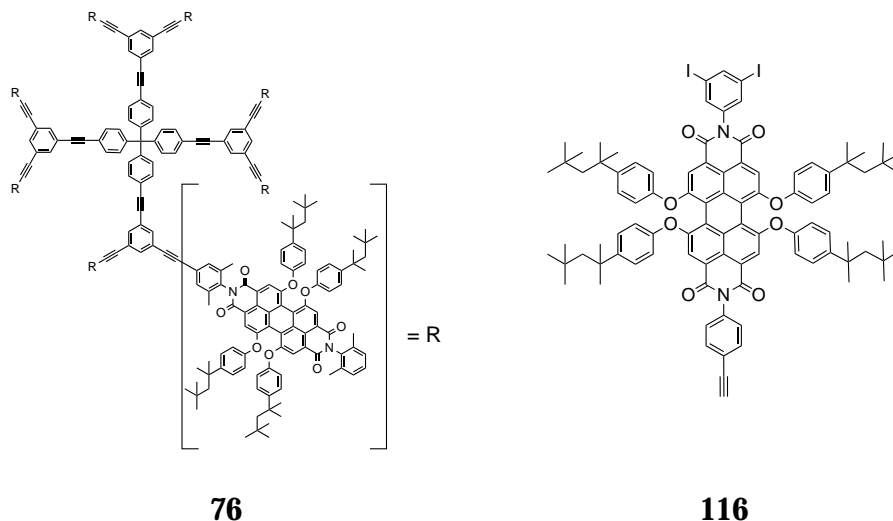


Abbildung 9.2: Multichromophor **76** und AB<sub>2</sub>-Baustein **116**.

Mit der Synthese des polymerisierbaren AB<sub>2</sub>-Baustein **116** und dessen erfolg-

reicher Umsetzung zu einem PDI-Polymer konnte der Grundstein zur Darstellung hochverzweigter Poly(phenylenethinyl)-Polymere auf PDI-Basis gelegt werden. Diese Materialien können in Zukunft in Lichtsammelkomplexen und als einfach zu synthetisierende Einzelphotonenquellen von großem Interesse sein.

Neben den positiven Aspekten, wie dem vergleichsweise einfachen Zugang zu Verzweigungsbausteinen und Monomeren, sind auch die Beschränkungen der gewählten Synthesestrategie offensichtlich geworden. Die Bildung von hochmolekularen unlöslichen Polymeren, vermutlich aufgrund der Entstehung von Acetylen-Acetylen-Bindungen, bei der Synthese von Dendrimeren höherer Generationen, haben deutlich die Grenzen des gewählten Konzepts aufgezeigt.

Das detaillierte Verständnis der bei Polymerisationen ablaufenden Vorgängen ist von immenser Bedeutung im Hinblick auf Prozesskontrolle und Optimierung. Mit Hilfe polymerisierbarer PDI-Chromophore und fortgeschrittener Fluoreszenzspektroskopietechniken wie der Fluoreszenzkorrelations- und Weitfeldmikroskopie gelang es, Farbstoffe in einem sich bildenden Polymernetzwerk *in situ* zu beobachten. Mit Hilfe der in Kapitel 5 beschriebenen neuen Styrol-funktionalisierten PDI-Derivate **136** und **138** sowie ersten fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen konnte das Potential dieser Verbindungen und Techniken aufgezeigt werden. Sie erlauben die direkte Beobachtung von Farbstoffen in einem sich bildenden Polymernetzwerk über hohe Umsätze hinweg und sollen in dieser Hinsicht auch zukünftig eine wichtige Rolle spielen.

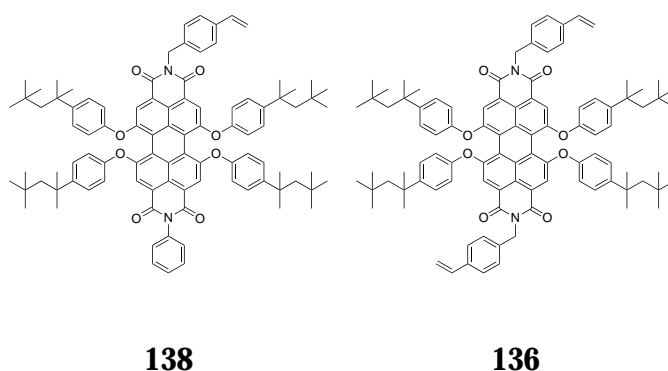


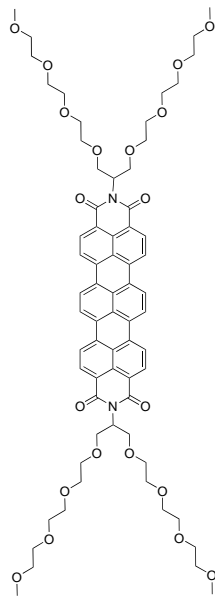
Abbildung 9.3: Styrol-funktionalisierte PDI-Derivate **136** und **138**.

---

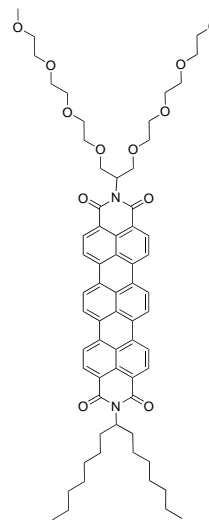
In Kapitel 6 konnten die Eigenschaften von PDI-Derivaten durch Funktionalisierung mit stark elektronenziehenden Substituenten gezielt beeinflusst werden. Durch das Einführen von Perfluorphenylsubstituenten in die 1- und 7-Position des PDI-Grundkörpers gelang es, die LUMO-Energien stark zu erniedrigen. Dies führt zu einer erhöhten Elektronenaffinität der Materialien, was in der Regel eine effizientere Elektroneninjektion in die Oberfläche gängiger Metallelektroden ermöglicht. Die Kupfer-katalysierte Ullmann-Kupplung konnte als einfache und effiziente Möglichkeit zur Darstellung dieser Verbindungen etabliert werden. Die Erweiterung des Synthesekonzepts zur Darstellung perfluorierter Dibenzocoronene hat nicht zu zufriedenstellenden Resultaten geführt. Zwar konnten Vertreter dieser vielversprechenden Substanzklasse massenspektrometrisch nachgewiesen werden, die Isolierung sowie die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften gelang aber nicht. Dies war, im Fall des Pigments, auf die schlechte Löslichkeit und, im Fall des löslichen Derivats, auf die hohe Anzahl an nicht abzutrennenden Nebenprodukten zurückzuführen.

Neben der Bay-Substitution ist die Variation der Imidsubstituenten eine effiziente Möglichkeit, die Eigenschaften von Perylendiimiden zu beeinflussen. In der Imidstruktur Alkyl-substituierte Perylendiimide sind zu Standardmaterialien bei der Entwicklung neuer OFET-Architekturen geworden. Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Optimierung der Eigenschaften von alkylsubstituierten PDI durch Variation der Alkylketten. Auf diese Weise gelang die Darstellung von PDI-Derivaten, die den kommerziell erhältlichen Alkyl-substituierten PDI in Bezug auf Leistungsfähigkeit und Löslichkeit deutlich überlegen sind. Es hat sich gezeigt, dass durch die einfache Variation der Alkylketten in der Imidstruktur von Perylendiimiden die Leistungsfähigkeit von organischen FET gesteigert werden kann.

Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit der Darstellung neuer wasserlöslicher Perylen- und Terrylenderivate. Fluoreszenzmarker für biologische Anwendungen sind von großer Bedeutung und insbesondere die Photostabilität der Rylendiimide macht selbige zu begehrten Fluoreszenzfarbstoffen. Mit der Synthese der in Abbildung 9.4 dargestellten Verbindungen gelang es, die Bibliothek wasserlöslicher Rylendiimide um zwei *ungeladene* TDI-Derivate zu erweitern.



**166**



**167**

Abbildung 9.4: Wasserlösliche TDI-Derivate **166** und **167**.

Es ist in dieser Arbeit gelungen, neue funktionelle Farbstoffe auf Rylendiimid-basis darzustellen und zu charakterisieren. Das breite Anwendungsspektrum und die Funktionalisierbarkeit machen diese Verbindungen zu einer Substanz-klasse, die auch weiterhin eine wichtige Rolle in den modernen Materialwissen-schaften spielen wird.

# 10 Experimenteller Teil

## 10.1 Instrumentelle Analytik

### Hochaufgelöste $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

- Bruker Avance 250
- Bruker Avance 300
- Bruker Avance 500
- Bruker Avance 700 Ultrashield™

### Massenspektrometrie

- FD: VG Instruments ZAB 2-SE-FPD
- LD- und MALDI-TOF: Bruker Reflex, bzw. Bruker Reflex II
- ESI: ThermoQuest Navigator

### IR-Spektroskopie

- Nicolet 730 FT-IR Spectrometer mit Endurance Diamond ATR Einheit

### UV-Vis-Spektroskopie

- Perkin Elmer Lambda 900-Spektrometer (Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit der Schichtdicke von 1 cm)

### **Fluoreszenzspektroskopie**

- T&D TIDAS Diodearrayspektrometer (Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit der Schichtdicke von 1 cm)

### **Elementaranalyse**

- C, H, N: Foss Heraeus Vario EL (Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz)

### **Cyclovoltammetrie**

- EG&G Princeton Applied Research Potentiostat, Modell 273

## 10.2 Allgemeine experimentelle Bedingungen

**Lösungsmittel** Die Solventien wurden in den Reinheitsgraden zur Analyse (p.A.) bzw. „Chromasolv“ verwendet.

**Dünnschichtchromatographie** Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien ALUGRAM SIL G/UV der Fa. MACHERY NAGEL verwendet. Die Detektion der Chromatographiezonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm sowie durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm.

**Präparative Säulenchromatographie** Als stationäre Phase wurde Kieselgel der Korngröße 0.060 - 0.200 mm (Fa. ACROS ORGANICS) benutzt. Als Eluenten dienten analysenreine Solventien. Die Mischungsverhältnisse der Lösungsmittel sind für die jeweilige Chromatographie im Text angegeben.

**Schutzgas** Als Inertgas wurde Argon (Fa. Linde) verwendet, das mit Hilfe eines Cu-Katalysators (Fa. Fluka) und einer Reihe von Trockentürmen (gefüllt mit Blaugel bzw. KOH) von Sauerstoff-, CO<sub>2</sub>- und Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

**Chemikalien** Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Sigma-Aldrich, TCI, Fluoros Technologies sowie VWR bezogen und, sofern nicht explizit angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet.

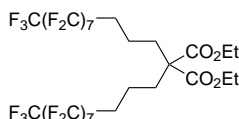
**Mikrowellen unterstützte Synthesen** Mikrowellen unterstützte Synthesen wurden in 10 mL Reaktionsgefäßen in einem Discover 300-Watt Mikrowellenreaktor durchgeführt (CEM GmbH).

**Präparative recycling Gelpermatationschromatographie (GPC)** Die Trennungen wurden mit einer LC-9101 RECYCLING PREPARATIVE HPLC Anlage der Firma JAI Japan Analytical Industry Co., Ltd durchgeführt. Als mobile Phase diente stets Chloroform.

## 10.3 Synthesen

### 10.3.1 Synthesen zu Kapitel 3

#### Diethyl-2,2-bis(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)malonat (31)

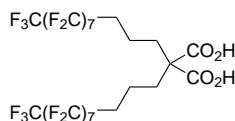


900 mg (5.6 mmol) Diethylmalonat werden in 19.0 mL wasserfreiem DMF gelöst und bei 0°C tropfenweise zu einer Suspension aus 426 mg (16.9 mmol) Natriumhydrid (95%ige Suspension in Mineralöl) in 38 mL wasserfreiem DMF gegeben. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 7.5 g (12.75 mmol) 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-11-iodundecan gelöst in 19 mL wasserfreiem DMF werden innerhalb einer Stunde tropfenweise zugegeben. Man erhitzt 16 Stunden auf 80°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 25 mL Perfluorhexan zugegeben. Die fluorige Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert.

Man erhält 5.8 g (5.4 mmol) braunes Öl (95% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[1]</sup>

#### 2,2-Bis(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)malonsäure (32)



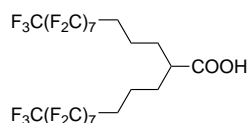
11.6 g (10.8 mmol) Diester **31** werden in einer Mischung aus 80 mL Ethanol und 80 mL 50%iger KOH-Lösung bei 80°C 16 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch tropfenweise mit konzentrierter HCl versetzt. Das Rohprodukt fällt als brauner Feststoff aus. Man filtriert und wäscht mit Wasser neutral. Der braune Niederschlag wird in Essigsäureethylester gelöst und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel



wird abdestilliert und der feste Rückstand aus Toluol umkristallisiert.  
Man erhält 7.71 g (7.5 mmol) eines braun-beigen Feststoffs (70% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[1]</sup>

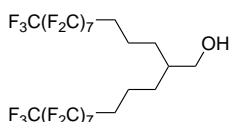
**6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13-Heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)tridecansäure (33)**



7.7 g (7.5 mmol) Disäure **32** werden bis zum Ende der Gasentwicklung auf 180°C erhitzt. Das wachsartige Rohprodukt wird aus Toluol umkristallisiert.  
Man erhält 6.6 g (6.7 mmol) eines gelblichen Feststoffs (87% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[1]</sup>

**6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13-Heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)tridecan-1-ol (34)**



6.6 g (6.7 mmol) Monosäure **33** werden in 10 mL THF gelöst. Unter Argonatmosphäre werden 33.8 mL (33.8 mmol) einer ein molaren BH<sub>3</sub>-Lösung (in THF) zugetropft. Die Lösung wird 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 20 mL 2N HCl zugetropft. Man gibt 150 mL Wasser zu und filtriert den entstehenden Niederschlag ab und wäscht mit Wasser.  
Man erhält 6.15 g (6.4 mmol) eines farblosen watteartigen Feststoffs (95% der Theorie).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 293 K)

δ [ppm]: 3.47 (t, <sup>3</sup>J = 4.5 Hz, 2H), 2.48 (bs, 1H), 2.30 - 2.07 (m, 4H), 1.72 - 1.28 (m,

9H).

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)

δ [ppm]: 64.46, 41.11, 31.79 (t, <sup>2</sup>J = 21.8 Hz, CF), 31.50, 18.63.

MALDI-TOF-Massenspektrum

m/z = 966.8 (8%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>F<sub>34</sub>O: 966.3), 934.5 (100%)  
[M<sup>+</sup>](–CH<sub>2</sub>OH)

IR-Spektrum (ATR-Einheit)

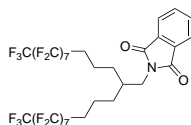
ν [cm<sup>-1</sup>]: 3289, 2951, 2877, 1197, 1145, 1134, 1116, 1041, 955, 703, 655, 559.

Elementaranalyse

ber.: 29.83% C 1.67% H

gef.: 30.07% C 1.69% H

**N-(2-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)tridecyl))phthalimid (35)**



3.5 g (3.6 mmol) Alkohol **34**, 693 mg (4.7 mmol) Phthalimid und 1.23 g (4.7 mmol) PPh<sub>3</sub> werden in 25 mL THF gelöst. Man tropft 0.74 mL (820 mg, 4.7 mL) DEAD zu und rührt 72 Stunden. Es werden 150 mL Wasser zugegeben und mehrfach mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent Toluol/Essigsäureethylester 1:1) gereinigt.

Man erhält 3.2 g (3.0 mmol) eines wachsartigen, gelblichen Feststoffs (82% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)*

$\delta$  [ppm]: 7.87 - 7.80 (m, 2H), 7.75 - 7.67 (m, 2H), 3.61 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H), 2.24 - 1.84 (m, 5H), 1.81 - 1.52 (m, 4H), 1.44 - 1.32 (m, 4H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)*

$\delta$  [ppm]: 168.65, 134.07, 131.95, 123.34, 41.24, 64.6, 37.09, 31.05 (t, <sup>2</sup>J = 21.8 Hz, CF), 17.21.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 1096.3 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>19</sub>F<sub>34</sub>NO<sub>2</sub>: 1095.4)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

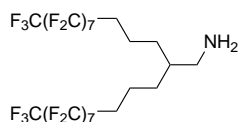
$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2925, 1711, 1371, 1330, 1198, 1146, 1115, 1074, 1035, 952, 721, 710, 655.

*Elementaranalyse*

ber.: 35.09% C 1.75% H 1.28% N

gef.: 35.21% C 1.75% H 1.22% N

**6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)tridecan-1-amin (36)**



1.5 g (1.4 mmol) Phthalimid **35** werden mit 0.5 mL N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O in einem Gemisch aus 25 mL Ethanol und 5 mL THF 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 150 mL Wasser zu und extrahiert dreimal mit 150 mL Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Man erhält 1.2 g (1.3 mmol) eines farblosen Feststoffs (90% der Theorie).

## 10 Experimenteller Teil

---

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, d<sub>8</sub>-THF, 293 K)*

δ [ppm]: 3.47 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H), 2.16 (m, 4H), 1.71 - 1.31 (m, 9H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 63.45, 40.10, 30.78 (t, <sup>2</sup>J = 21.8 Hz, CF), 30.49, 17.62.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 966.8 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>F<sub>34</sub>N: 965.3)

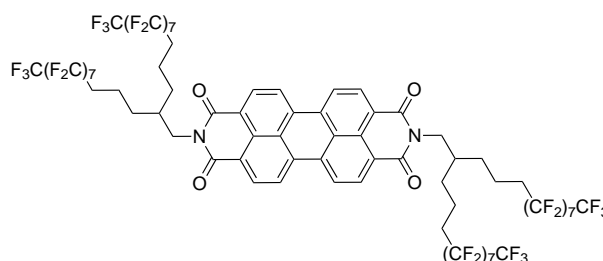
*ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

m/z = 966.0893 (berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>F<sub>34</sub>N: 966.0896), ppm: -0.3

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2951, 1700, 1661, 1331, 1197, 1144, 1134, 1116, 1041, 954, 703, 665.

**N,N'-Di-[1-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-heptadecafluor-2-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecyl)tridecanyl)]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (37)**



39 mg (0.1 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 309 mg (0.32 mmol) Amin **36** und 45 mg (0.75 mmol) Essigsäure werden in 2.5 mL NMP gelöst und 16 Stunden bei 150°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und gründlich mit THF gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Chloroform umkristallisiert.

Man erhält 144 mg (63 μmol) eines orangenen Feststoffs (63% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 398 K)*

δ [ppm]: 8.67 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H), 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H), 4.19 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 4H), 2.24 - 2.01 (m, 10H), 1.88 - 1.64 (m, 8H), 1.61 - 1.45 (m, 8H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 159.75, 130.97, 127.63, 125.71, 122.81, 119.64, 119.20, 70.35, 70.13, 69.91, 40.28, 32.79, 27.79, 27.73 (t, <sup>2</sup>J = 22.68 Hz, C-F), 27.55, 13.86.

*<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (471 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 333 K)*

δ [ppm]: -80.85 (t, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, 3F), -112.98, -121.12, -121.34, -121.34, -122.18, -122.94, -125.52.

*MALDI-TOF-Massenspektrum*

m/z = 2287.0 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>72</sub>H<sub>38</sub>F<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 2287.0)

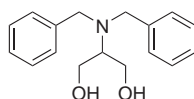
*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2953, 1700, 1661, 1596, 1355, 1197, 1145, 1114, 1041, 954, 850, 809, 744, 703, 653.

*Elementaranalyse*

ber.: 37.81% C 1.67% H 1.22% N

gef.: 37.65% C 1.00% H 1.11% N

**2-(N,N-Dibenzylamino)-1,3-propandiol (63)**

4.0 g (44.0 mmol) Serinol und 16.7 g (121.0 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in 80 mL Ethanol gelöst und 30 Minuten gerührt. 16.7 g (97.6 mmol) Benzylbromid werden langsam zugetropft. Man rührt drei Tage bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Der farblose Rückstand wird in heißem Benzol aufgenommen und filtriert. Das aus dem Filtrat erhaltene Rohprodukt wird aus Benzol/Hexan (1:1) umkristallisiert.



2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzolsulfonat (**66**) in 50 mL THF zugetropft und die Reaktionsmischung 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Methanol zugesetzt und im Anschluss das Lösungsmittel abdestilliert. Das resultierende braune Öl wird mehrfach mit heißem Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte werden eingeeengt.

Man erhält 11.63 g (20.6 mmol) gelbliches Öl (86% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 7.49 - 7.39 (m, 4H), 7.38 - 7.17 (m, 6H), 3.82 (s, 4H), 3.76 - 3.47 (m, 28H), 3.35 (s, 6H), 3.07 (p, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 1H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 141.51, 129.50, 129.21, 128.83, 128.56, 127.13, 72.47, 71.16, 71.13, 71.11, 71.11, 70.95, 70.81, 59.14, 57.21, 55.57.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 564.6 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>8</sub>: 563.7)

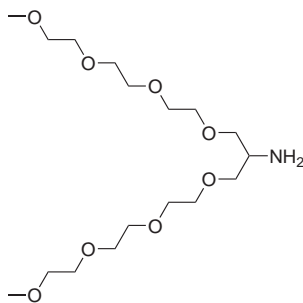
*ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

m/z = 564.3514 (berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>8</sub>: 564.3536), ppm: -4.0

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2868, 1491, 1450, 1347, 1292, 1199, 1110, 1025, 850, 747, 695.

### 2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosan-13-amin (**59**)



## 10 Experimenteller Teil

---

4.76 g (8.41 mmol) *N,N*-Dibenzyl-2,5,8,11,15,18,21,24-octaoxapentacosan-13-amin (**67**) gelöst in 110 mL Methanol werden mit 2.5 g Palladium auf Aktivkohle (10%, trocken) unter Wasserstoffatmosphäre (Ballon) 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

Man erhält 2.51 g (6.5 mmol) gelbliches Öl (78% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 3.60 - 3.53 (m, 18H), 3.52 - 3.41 (m, 8H), 3.35 - 3.29 (m, 8H), 3.17 - 3.06 (m, 1H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 73.68, 72.25, 70.95, 70.88, 70.82, 70.75, 70.70, 58.95, 51.23.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 384.1 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>8</sub>: 383.5)

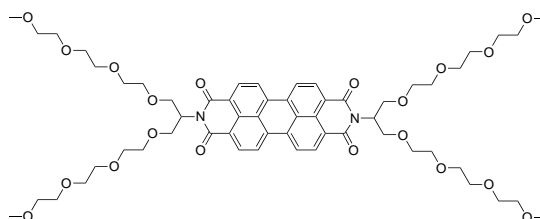
*ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

m/z = 384.2605 (berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>8</sub>: 384.2597), ppm: 2.0

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 3522, 2869, 1648, 1454, 1350, 1290, 1290, 1247, 1199, 1092, 1027, 985, 940, 848.

***N,N'*-Di-[13-(2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosanyl)]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**60**)**





300 mg (0.77 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 733 mg (1.91 mmol) 2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosan-13-amin (**59**), 63 mg (0.34 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  und 5.75 g Imidazol werden unter Argon 16 Stunden auf  $165^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in eine Sublimationsapparatur überführt und das Imidazol durch Vakuumsublimation entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (Eluent Essigsäureethylester) gereinigt.

Man erhält 303 mg (0.27 mmol) einer wachsartigen roten Substanz (35% der Theorie).

*$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 293 K)*

$\delta$  [ppm]: 7.95 (s, 4H), 7.56 (s, 4H), 5.68 - 5.58 (m, 2H), 4.32 - 4.26 (m, 4H), 4.10 - 4.04 (m, 4H), 3.90 - 3.78 (m, 8H), 3.78 - 3.75 (m, 8H), 3.70 - 3.67 (m, 8H), 3.64 - 3.60 (m, 16H), 3.55 - 3.52 (m, 8H), 3.36 (s, 12H).

*$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K)*

$\delta$  [ppm]: 164.25, 133.78, 128.91, 125.31, 123.56, 123.39, 73.05, 71.63, 71.44, 70.61, 59.20, 53.50, 49.85, 49.57, 49.28, 49.00, 48.72, 48.43, 48.15.

*FD-MS-Spektrum* (8 kV)

$m/z = 1122.0$  (100%) [ $\text{M}^+$ ] (berechnet für  $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_{20}$ : 1123.2)

*IR-Spektrum* (ATR-Einheit)

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2861, 2356, 2336, 1694, 1653, 1591, 1570, 1436, 1340, 1251, 1100, 1011, 963, 853, 808, 795, 668, 637.

*Elementaranalyse*

ber.: 62.02% C 7.00% H 2.49% N

gef.: 61.52% C 6.96% H 2.46% N

*UV-Vis* (in  $\text{CHCl}_3$ )

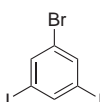
$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 527 (94171), 490 (57333), 459 (20448).

Fluoreszenz (in  $\text{CHCl}_3$ , Anregung bei 480 nm)

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 536, 576, 624.

### 10.3.2 Synthesen zu Kapitel 4

#### 1-Brom-3,5-diiodobenzol (78)

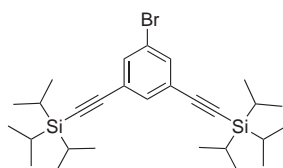


6.3 g (20 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol werden unter Argon in 500 mL trockenem Diethylether gelöst. Man kühlt die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  ab und tropft innerhalb 30 Minuten 52 mL (88 mmol) einer 1.7 M *tert*-Butyllithiumlösung (n-Pentan) zu. Es wird für 90 Minuten gerührt, wobei sich die Reaktionslösung auf  $-45^\circ$  erwärmt. Man tropft binnen 30 Minuten bei konstanter Temperatur eine Lösung aus 1,2-Diodethan in 200 mL wasserfreiem Diethylether zu. Es wird für eine weitere Stunde gerührt. 50 mL Methanol werden zugegeben und die Reaktionsmischung dreimal mit je 150 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel anschließend abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Vakuumsublimation von überschüssigen 1,2-Diodethan befreit (Badtemperatur maximal  $60^\circ\text{C}$ ). Der Rückstand wird fünfmal mit jeweils 200 mL PE gewaschen. Der PE wird abdestilliert und der Rückstand aus Heptan umkristallisiert.

Man erhält als Produkt 4.1 g (10 mmol) farblose Nadeln (50% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[4]</sup>

#### (5-Brom-1,3-phenylen)bis(ethin-2,1-diyl)bis(triisopropylsilan) (79)

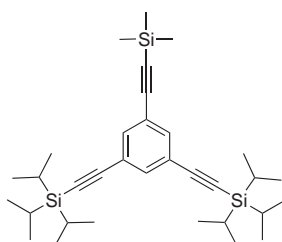


3.45 g (8.4 mmol) 1-Brom-3,5-diiodobenzol (**78**), 32 mg (0.17 mmol) CuI, 44.1 mg (0.17 mmol) PPh<sub>3</sub> und 30 mg (90 μmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden in 50 mL Triethylamin gelöst. Die Reaktionslösung wird dreimal entgast und mit Argon rückgeflutet. Triisopropylsilylacetylen wird zugetropft und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Man gibt Wasser zu und extrahiert mehrfach mit DCM. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent Hexan).

Man erhält 3.47 g (6.72 mmol) Produkt als farbloses Öl (80% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[5]</sup>

**(5-((Trimethylsilyl)ethynyl)-1,3-phenylen)bis(ethin-2,1-diyl)bis(triisopropylsilan) (**80**)**

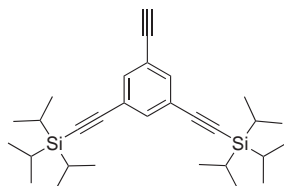


2.0 g (3.8 mmol) **79**, 29 mg (0.15 mmol) CuI, 40 mg (0.15 mmol) PPh<sub>3</sub> und 54 mg (80 μmol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden in einer Mischung aus 5 mL THF und 7.5 mL Triethylamin gelöst. Die Reaktionslösung wird dreimal entgast und mit Argon rückgeflutet. 485 mg (4.9 mmol) Trimethylsilylacetylen werden zugetropft und die Reaktionslösung bei 60°C 16 Stunden gerührt. Wasser wird zugegeben und mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 2N HCl und Wasser gewaschen. Man trocknet über MgSO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent Hexan).

Man erhält 1.52 g (2.8 mmol) gelbliches Öl (75% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[6]</sup>

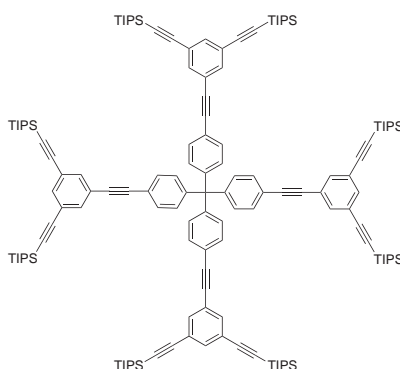
### (5-Ethynyl-1,3-phenylen)bis(ethin-2,1-diyl)bis(triisopropylsilan) (**81**)



2.05 g (3.8 mmol) **80** werden in 40 mL einer Mischung aus THF und Methanol (5:3) gelöst. Die Lösung wird 15 Minuten mit Argon gespült. Man gibt 79 mg (0.57 mmol)  $K_2CO_3$  zu und rührt unter Lichtausschluss eine Stunde bei Raumtemperatur. Es wird Wasser zugegeben und mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent Hexan) gereinigt. Man erhält als Produkt 1.46 g (3.2 mmol) gelbes Öl (83% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[6]</sup>

### Tetrakis(4-((3,5-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)phenyl)methan (**83**)



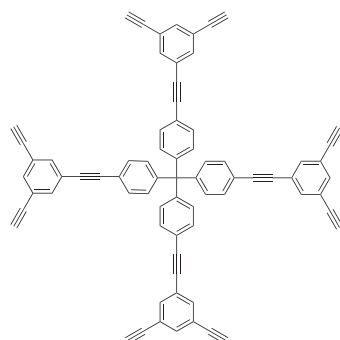
1.0 g (2.2 mmol) **81**, 297 mg (0.36 mmol) Tetrakis(4-iodphenyl)methan, 27 mg (0.14 mmol)  $CuI$ , 37 mg (0.14 mmol)  $PPh_3$  und 50 mg (70  $\mu$ mol)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  werden in 20 mL einer Mischung aus Toluol und Triethylamin (1:3) gelöst.

Die Reaktionslösung wird dreimal entgast und mit Argon rückgeflutet. Man rührt bei 45°C 16 Stunden. Wasser wird zugegeben und mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 2N HCl und Wasser gewaschen. Man trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent Toluol).

Man erhält als Produkt 623 mg (1.8 mmol) eines glasartigen Feststoffs (80% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[6]</sup>

#### Tetrakis(4-((3,5-diethynylphenyl)ethynyl)phenyl)methan (74)

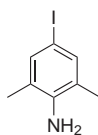


215 mg (0.1 mmol) **83** werden in 7.5 mL THF gelöst und die Lösung 30 Minuten mit Argon gespült. Man tropft 237 mg (0.9 mmol)  $\text{TBAF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  gelöst in 1.5 mL THF zu und rührt 30 Minuten bei Raumtemperatur. Es wird Wasser zugegeben und mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent Toluol) gereinigt.

Man erhält als Produkt 80 mg (80  $\mu\text{mol}$ ) eines gräulichen Feststoffs (88% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[6]</sup>

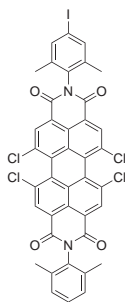
#### 4-Iod-2,6-dimethylanilin (85)



9.2 g (55.4 mmol) KI und 5.8 g (27.2 mmol)  $\text{KIO}_3$  werden in einer Mischung aus 250 mL Wasser und 45 mL Methanol gelöst. Man gibt 10 g (82.5 mmol) 2,6-Dimethylanilin zu und tropft 7.1 mL konzentrierte HCl gelöst in 20 mL Wasser zu. Man rührt drei Stunden bei Raumtemperatur. Es wird viermal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit je zweimal mit 50 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Man trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent PE/DCM 7:3). Es wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält als Produkt 13.9 g (56 mmol) farblose Nadeln (68% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[5]</sup>

#### *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-iod-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (115)

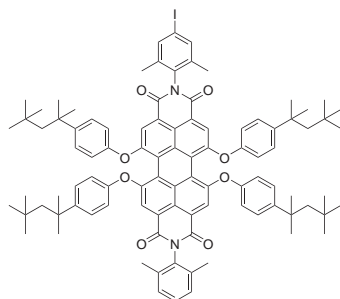


3.65 g (6.9 mmol) Tetrachlor-PDA 15, 6.0 g (24.3 mmol) 4-Iod-2,6-dimethylanilin (85), 2.5 g (20.8 mmol) 2,6-Dimethylanilin und 1.13 g (5.2 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  werden in 50 mL NMP suspendiert und unter Argon 16 Stunden auf  $145^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf 2N HCl gegeben, filtriert und mit Wasser und einer

Mischung aus Wasser/Methanol (1:1) neutral gewaschen. Man trocknet im Vakuum und reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM). Man erhält 1.72 g (2.0 mmol) Produkt als orangenen Feststoff (29% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[5]</sup>

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-iod-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (75)**



4.0 g (4.6 mmol) monofunktionelles Tetrachlor-PDI **115**, 9.5 g (46.0 mmol) 4-(2,4,4-Trimethylpentan-2-yl)phenol und 3.2 g (23.0 mmol)  $K_2CO_3$  werden in 75 mL NMP suspendiert und unter Argon 48 Stunden auf 90°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man das Reaktionsgemisch auf 2N HCl, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet im Vakuum. Man reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 6:4).

Man erhält 4.1 g (2.6 mmol) Produkt als violetten Feststoff (58% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.13 (s, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 7.29 - 7.16 (m, 3H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H), 2.08 (s, 6H), 2.04 (s, 6H), 1.74 (s, 8H), 1.36 (s, 24H), 0.76 (s, 36H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 163.11, 162.94, 156.95, 156.84, 153.23, 147.55, 138.87, 137.87, 136.43,

## 10 Experimenteller Teil

---

134.88, 134.79, 133.73, 133.69, 129.22, 128.94, 128.42, 123.33, 122.98, 121.18, 120.91, 120.54, 120.52, 120.17, 120.06, 94.81, 57.55, 38.88, 32.86, 32.17, 31.95, 18.12, 17.79.

### *FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 1540.3$  (100%) [ $M^+$ ] (berechnet für  $C_{96}H_{105}IN_2O_8$ : 1541.8)

### *IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 2952, 1707, 1673, 1585, 1500, 1404, 1337, 1313, 1282, 1207, 1171, 1014, 879, 839, 803.

### *Elementaranalyse*

ber.: 74.79% C 6.86% H 1.82% N

gef.: 74.82% C 6.75% H 1.62% N

### *UV-Vis (in $CHCl_3$ )*

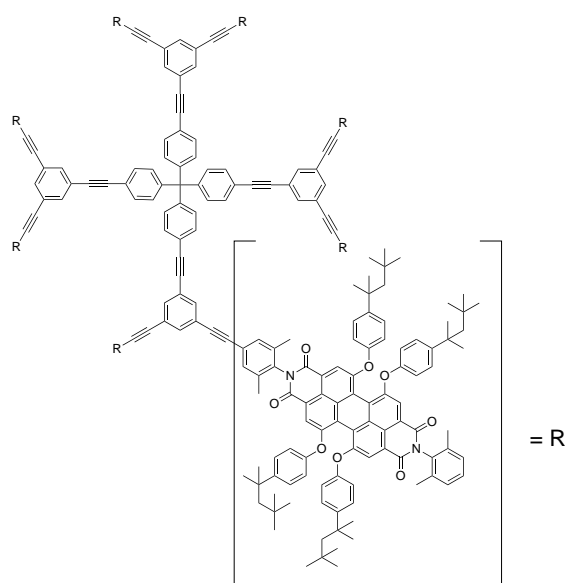
$\lambda_{max}$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ): 591 (50529), 549 (29519), 454 (18126).

### *Fluoreszenz (in $CHCl_3$ , Anregung bei 580 nm)*

$\lambda_{max}$ (nm): 620.



## Multichromophor 76



130 mg (84  $\mu\text{mol}$ ) monofunktionelles PDI **75**, 7.4 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) Kernbaustein **74**, 1.5 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) CuI, 2.1 mg (8  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PPh}_3$  und 2.8 mg (4  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  werden in ein Mikrowellenröhrchen eingewogen und in eine Glovebox eingeschleust. Unter Schutzgasatmosphäre werden 3 mL trockenes Triethylamin und 1 mL trockenes THF zugegeben und das Reaktionsgefäß verschlossen. Man erhitzt in der Mikrowelle 12 Stunden auf 60°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in 25 mL DCM aufgenommen und mehrfach mit 2N HCl und Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt zweimal mittels Recycling-GPC gereinigt.

Man erhält 22 mg (1.8  $\mu\text{mol}$ ) eines violetten Feststoffs (23% der Theorie).

*$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (700 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.15 (s, 16H), 8.13 (s, 16H), 7.68 (m, 8H), 7.52 (d,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz, 8H), 7.40 (s, 16H), 7.33 (m, 68H), 7.29 - 7.25 (m, 16H), 7.19 (m, 16H), 6.93 (d,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz, 64H), 2.10 (s, 48H), 2.08 (s, 48H), 1.73 (s, 48H), 1.33 (s, 192H), 0.75 (s, 288H).

## 10 Experimenteller Teil

---

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (176 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

δ [ppm]: 163.46, 163.36, 157.27, 157.21, 153.56, 147.85, 137.35, 136.77, 135.76, 135.13, 135.00, 134.04, 132.46, 132.21, 131.95, 129.57, 129.29, 128.75, 124.98, 123.97, 123.63, 123.41, 121.46, 121.29, 120.89, 120.52, 120.39, 90.98, 88.81, 57.88, 39.21, 33.20, 32.51, 18.48, 18.44.

### MALDI-TOF-Massenspektrum

m/z = 12230 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>841</sub>H<sub>845</sub>N<sub>16</sub>O<sub>64</sub> + Na<sup>+</sup>: 12230)

### IR-Spektrum (ATR-Einheit)

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2953, 1708, 1674, 1585, 1500, 1404, 1337, 1302, 1280, 1207, 1171, 1014, 876, 829, 803.

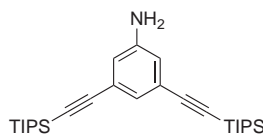
### UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)

λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 590 (429690), 547 (250847), 453 (139333).

### Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 540 nm)

λ<sub>max</sub>(nm): 622.

## 3,5-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)anilin (**94**)



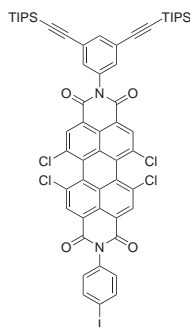
4.00 g (7.7 mmol) **79**, 15.05 g (46.2 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 268 mg (0.43 mmol) BINAP und 137 mg (0.15 mmol) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> werden in einer ausgeheizten Reaktionsapparatur vorgelegt und sorgfältig inertisiert. Es werden 240 mL trockenes Toluol zugegeben und 8.37 g (46.2 mmol) Benzophenonimin gelöst in 15 mL Toluol zugespritzt. Man erwärmt auf 80°C und rührt 16 Stunden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 50 mL Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird in einer Mischung

aus THF/6n HCl (1:1, 250 mL) gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt und mit Toluol extrahiert (dreimal 150 mL). Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent Toluol).

Man erhält als Produkt 2.73 g (6.0 mmol) gelbliches Öl (78% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[5]</sup>

***N*-(4-Iodphenyl)-*N'*-(3,5-bis(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (97)**



1.38 g (2.6 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlor-PDA **15**, 1.00 g (4.6 mmol) *p*-Iodanilin, 2.37 g (5.2 mmol) **94** und 430 mg (2.0 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  werden in 20 mL NMP suspendiert und unter Argonatmosphäre 16 Stunden bei 145°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf zwei Liter 2N HCl gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser ausgiebig gewaschen. Man trocknet im Vakuum und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 1:1). Das Produkt eluiert als zweite Fraktion.

Man erhält 638 mg (0.58 mmol) eines orangenen Feststoffs (22% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.74 (s, 2H), 8.73 (s, 2H), 7.94 (d,  $^3\text{J} = 8.6$  Hz, 2H), 7.72 (t,  $^4\text{J} = 1.5$  Hz, 1H), 7.42 (d,  $^4\text{J} = 1.5$  Hz, 2H), 7.11 (d,  $^3\text{J} = 8.6$  Hz, 2H), 1.15 (m, 42H).

## 10 Experimenteller Teil

---

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

δ [ppm]: 162.19, 162.15, 138.67, 135.54, 135.05, 134.65, 133.09, 132.03, 131.66, 130.60, 129.15, 129.08, 125.16, 123.61, 123.26, 123.17, 104.64, 94.57, 93.33, 18.39, 11.25.

### FD-MS-Spektrum (8 kV)

m/z = 1845.8 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>114</sub>H<sub>137</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>: 1846.4)

### IR-Spektrum (ATR-Einheit)

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2942, 2865, 1716, 1682, 1589, 1485, 1416, 1381, 1272, 1239, 1187, 1010, 882, 790, 773, 750, 679.

### Elementaranalyse

ber.: 59.70% C 4.58% H 2.40% N

gef.: 59.68% C 4.53% H 2.36% N

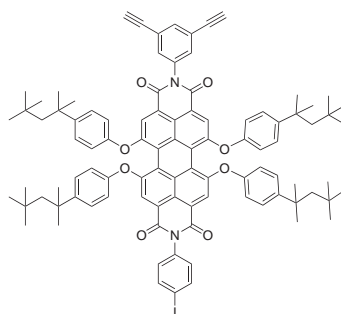
### UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)

λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 522 (34486), 489 (24171), 428 (9250).

### Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 480 nm)

λ<sub>max</sub>(nm): 550.

### **N-(4-Iodphenyl)-N'-(3,5-bis-ethinyl)phenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetra-methylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (99)**



500 mg (0.43 mmol) des 1,6,7,12-Tetrachlor-PDI **97**, 885 mg (4.29 mmol) 4-(2,4,4-Trimethylpentan-2-yl)phenol und 296 mg (2.14 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden

in 20 mL NMP suspendiert und drei Tage bei 90°C unter Argon gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 500 mL 2N HCl gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser ausgiebig gewaschen. Man trocknet im Vakuum und reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 1:1).

Man erhält 349 mg (0.23 mmol) eines violetten Feststoffs (53% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 8.15 (s, 2H), 8.14 (s, 2H), 7.88 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H), 7.71 (t, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H), 7.41 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.35 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 8H), 7.05 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H), 6.94 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 1.77 (s, 8H), 1.38 (s, 24H), 0.78 (s, 36H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 163.10, 162.98, 156.30, 156.23, 152.71, 146.83, 138.45, 135.85, 135.58, 135.39, 132.99, 132.90, 130.70, 127.76, 123.61, 122.55, 122.37, 120.63, 120.47, 119.73, 119.63, 119.44, 119.41, 94.05, 81.32, 78.99, 56.87, 38.23, 32.23, 31.54, 31.35.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 1534.5 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>96</sub>H<sub>97</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: 1533.7)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2953, 1708, 1675, 1584, 1501, 1486, 1405, 1365, 1338, 1321, 1285, 1212, 1172, 1014, 882, 836, 801.

*Elementaranalyse*

ber.: 75.15% C 6.37% H 1.83% N

gef.: 74.74% C 6.16% H 1.68% N

*UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 594 (53102), 551 (30960), 457 (17648).

*Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 540 nm)*

λ<sub>max</sub>(nm): 625.

***N,N'*-Dicyclohexyl-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (101)**

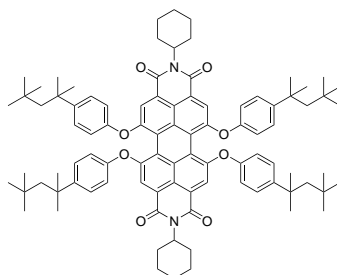


40 g (75.46 mmol) *N,N'*-Dicyclohexyl-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid werden in 600 mL NMP suspendiert. Man gibt unter Rühren zunächst Essigsäure (28.0 g) und im Anschluss tropfenweise 22.2 g (224 mmol) Cyclohexylamin zu. Es wird 16 Stunden unter Argon bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol gewaschen.

Man erhält als Produkt 39.5 g (56.97 mmol) eines orangenen Feststoffs (76% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein<sup>[7]</sup>.

***N,N'*-Dicyclohexyl-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (102)**

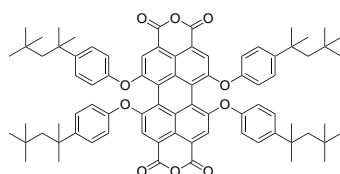


11.30 g (16.25 mmol) *N,N'*-Dicyclohexyl-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (101), 33.52 g (162.46 mmol) 4-(1',1',3',3'-Tetramethylbutyl)phenol und 11.23 g (81.23 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in einem Liter NMP suspendiert und bei 120°C 48 Stunden unter Argonatmosphäre gerührt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gießt unter Rühren die Reaktionsmischung in 2 L 2N HCl. Der Niederschlag wird abfiltriert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM/PE 1:1) gereinigt.

Man erhält als Produkt 13.20 g (9.62 mmol) eines violetten Feststoffs (59.2% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[7]</sup>

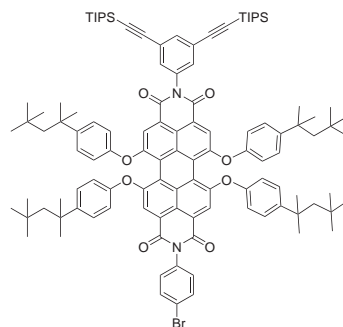
**1,6,7,12-Tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (103)**



17.7 g (12.9 mmol) *N,N'*-Dicyclohexyl-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**102**), 375 g Kaliumhydroxid, 2.55 L 2-Propanol und 250 mL Wasser werden 16 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man das Reaktionsgemisch auf eine Wasser/Salzsäure-Mischung (10:1, 2.5 L). Nach vier Stunden Rühren wird das Rohprodukt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wird in DCM gelöst und aus Methanol gefällt. Man filtriert ab und wäscht mit kaltem Methanol. Das Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 10.25 g (8.7 mmol) eines violetten Feststoffs (65.7% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[7]</sup>

***N*-(4-Bromphenyl)-*N'*-(3,5-bis(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (104)**



600 mg (0.5 mmol) 1,6,7,12-Tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**103**), 739 mg (1.75 mmol) **94** und 258 mg (1.5 mmol) *p*-Bromanilin werden in 6 mL Propionsäure suspendiert und unter Argon 3.5 Stunden auf 160°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 0.5 L Wasser gegeben und dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und zur Trockene eingengt. Man reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 7:3). Das Produkt eluiert als zweite Fraktion.

Man erhält als Produkt 370 mg (0.2 mmol) eines violetten Feststoffs (41% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 8.03 (s, 4H), 7.62 - 7.50 (m, 3H), 7.30 - 7.16 (m, 10H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H), 6.82 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 8H), 1.65 (s, 8H), 1.26 (s, 24H), 1.03 (m, 42H), 0.66 (s, 36H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 163.14, 163.05, 156.24, 152.74, 146.80, 135.75, 135.09, 134.66, 132.99, 132.41, 132.15, 130.52, 127.76, 124.93, 122.54, 122.44, 120.57, 119.75, 119.58, 119.39, 104.76, 92.90, 56.86, 38.23, 32.23, 31.54, 31.33, 18.37, 11.22.



*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 1796.3$  (100%) [ $M^+$ ] (berechnet für  $C_{114}H_{137}BrN_2O_8Si_2$ : 1796.9)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 2950, 2866, 1710, 1678, 1585, 1502, 1406, 1339, 1283, 1213, 1173, 1015, 882

*Elementaranalyse*

ber.: 76.09% C 7.67% H 1.56% N

gef.: 76.03% C 8.52% H 1.40% N

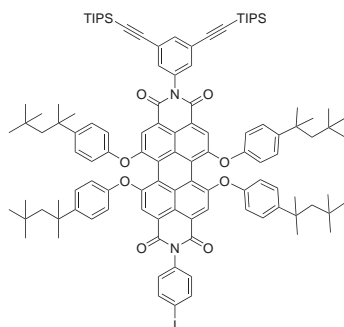
*UV-Vis (in  $CHCl_3$ )*

$\lambda_{max}$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ): 595 (49334), 552 (28332), 456 (15366).

*Fluoreszenz (in  $CHCl_3$ , Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{max}$ (nm): 625.

***N*-(4-Iodphenyl)-*N'*-(3,5-bis(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (91)**



600 mg (0.5 mmol) 1,6,7,12-Tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**103**), 739 mg (1.75 mmol) **94** und 329 mg (1.5 mmol) *p*-Iodanilin werden in 7.5 mL Propionsäure suspendiert und unter Argon 6 Stunden auf 155°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über  $MgSO_4$

## 10 Experimenteller Teil

---

getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 7:3). Das Produkt eluiert als zweite Fraktion.

Man erhält als Produkt 278 mg (0.15 mmol) eines violetten Feststoffs (30% der Theorie).

### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 8.03 (s, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.76 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H), 7.54 (t, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 7.27 - 7.18 (m, 10H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H), 6.81 (m, 9H), 1.64 (s, 8H), 1.26 (s, 24H), 1.02 (m, 42H), 0.66 (s, 36H).

### *<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 163.69, 163.69, 163.65, 156.84, 156.84, 153.34, 153.34, 147.38, 139.05, 136.36, 136.00, 135.69, 133.59, 132.76, 131.32, 128.34, 128.34, 125.53, 123.13, 123.04, 121.17, 121.14, 120.35, 120.18, 119.97, 119.97, 105.37, 94.65, 93.50, 57.48, 38.83, 32.84, 32.53, 32.15, 31.95, 30.62, 30.29, 18.98, 11.83.

### *FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 1845.9 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>114</sub>H<sub>137</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>: 1846.4)

### *ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

m/z = 1845.8983 (berechnet für C<sub>114</sub>H<sub>137</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>: 1845.9037), ppm: -2.9

### *IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2946, 2864, 1710, 1676, 1584, 1501, 1406, 1365, 1338, 1282, 1211, 1172, 1014, 980, 882, 835, 802, 667.

### *Elementaranalyse*

ber.: 74.16% C 7.48% H 1.52% N

gef.: 74.74% C 7.42% H 1.35% N

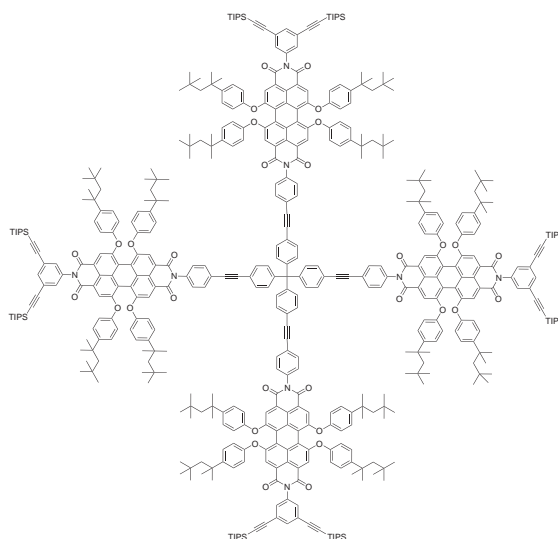
### *UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 594 (47249), 552 (27674), 456 (15819).

Fluoreszenz (in  $\text{CHCl}_3$ , Anregung bei 540 nm)

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 625.

### Multichromophor 92



129 mg (70  $\mu\text{mol}$ ) des Verzweigungsbausteins **91**, 5.8 mg (14  $\mu\text{mol}$ ) Tetra(4-ethinylphenyl)methan, 3.6 mg (14  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PPh}_3$ , 2.7 mg (14  $\mu\text{mol}$ )  $\text{CuI}$  und 4.9 mg (7  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und inertisiert. 4 mL einer entgasten Mischung aus Triethylamin und THF (3:1) wird zugegeben und die Reaktionsmischung zwei Tage bei  $50^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit DCM versetzt und mit 2N HCl extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man filtriert über ein kurzes Silicabett und engt zur Trockene ein. Das Rohprodukt wird mittels Recycling-GPC gereinigt. Man erhält 43 mg (5.9  $\mu\text{mol}$ ) eines violetten Feststoffs (45% der Theorie)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

$\delta$  [ppm]: 8.17 (s, 8H), 8.16 (s, 8H), 7.70 (d,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz, 8H), 7.67 (t,  $^4\text{J} = 1.5$  Hz, 4H), 7.55 (d,  $^3\text{J} = 8.4$  Hz, 8H), 7.42 - 7.25 (m, 60H), 6.95 (d,  $^3\text{J} = 8.7$  Hz, 36H), 1.77 (s, 32H), 1.39 (s, 96H), 1.15 (m, 168H), 0.78 (s, 144H).

## 10 Experimenteller Teil

---

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)

δ [ppm]: 163.58, 163.46, 156.66, 156.62, 153.18, 147.19, 146.59, 136.18, 135.89, 133.39, 132.72, 132.57, 131.56, 131.38, 129.34, 128.15, 125.34, 124.06, 123.08, 122.83, 121.46, 121.04, 120.90, 120.19, 119.98, 119.79, 105.20, 100.39, 93.30, 90.33, 89.26, 57.30, 38.64, 32.63, 31.95, 31.75, 18.78, 11.64.

### MALDI-TOF-Massenspektrum

m/z = 7291 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>489</sub>H<sub>564</sub>N<sub>8</sub>O<sub>32</sub>Si<sub>8</sub>: 7290.4)

### IR-Spektrum (ATR-Einheit)

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2948, 2865, 1710, 1677, 1585, 1501, 1403, 1337, 1278, 1210, 1170, 1014, 880, 831.

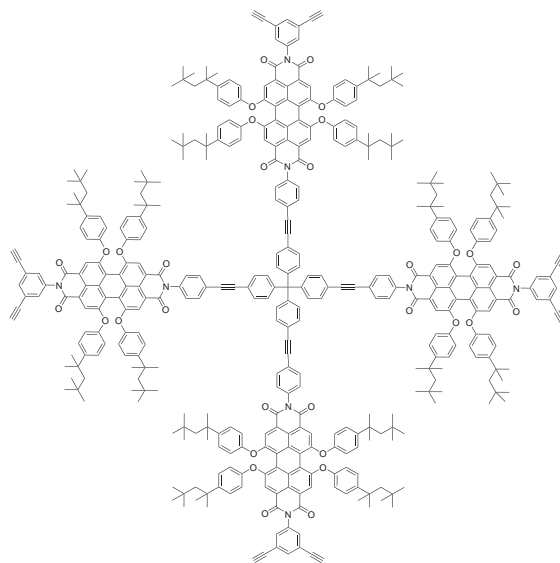
### UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)

λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 594 (208812), 552 (123290), 455 (66014).

### Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 540 nm)

λ<sub>max</sub>(nm): 625.

## Multichromophor 93



43 mg (5.9  $\mu\text{mol}$ ) **92** werden unter Argon und Lichtausschluss in 2 mL THF gelöst. Es werden 13.2 mg (47  $\mu\text{mol}$ ) TBAF  $\cdot$  H<sub>2</sub>O gelöst in 0.5 mL THF zugetropft und 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt DCM zu und extrahiert mehrfach mit Wasser. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und über eine kurzes Silicabett filtriert. Das Rohprodukt wird mittels Recycling-GPC gereinigt.

Man erhält 16 mg (2.6  $\mu\text{mol}$ ) eines violetten Feststoffs (45% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.11 (m, 16H), 7.66 (m, 12H), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 8H), 7.39 - 7.21 (m, 60H), 6.90 (<sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 36H), 3.20 (s, 8H), 1.73 (s, 36H), 1.34 (s, 96H), 0.74 (s, 144H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 163.40, 163.19, 156.54, 153.11, 147.19, 146.58, 135.76, 133.26, 132.64, 131.69, 131.31, 129.24, 128.10, 123.81, 122.79, 122.46, 121.07, 120.81, 119.84, 89.19, 81.75, 79.48, 57.30, 38.66, 32.66, 31.99, 31.75.

*MALDI-TOF-Massenspektrum*

m/z = 6037.0 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>417</sub>H<sub>404</sub>N<sub>8</sub>O<sub>32</sub>: 6035.0)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 3305, 2952, 1709, 1676, 1584, 1501, 1403, 1337, 1272, 1208, 1170, 831.

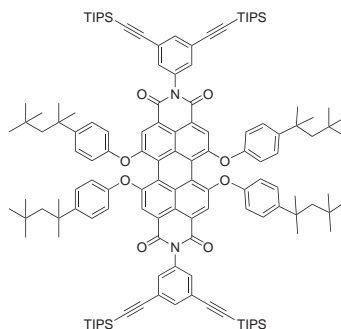
*UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 594 (216525), 551 (124868), 455 (68483).

*Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 625.

***N,N'*-Di-(3,5-bis(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetra-methylbutyl)phenoxy]perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (105)**



**105** eluiert als erste Fraktion bei der chromatographischen Reinigung von **104** (siehe Seite 250).

Man erhält 175 mg (80  $\mu\text{mol}$ ) eines violetten Feststoffs (17% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.13 (s, 4H), 7.63 (t, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.34 - 7.38 (m, 12H), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 1.73 (s, 8H), 1.35 (s, 24H), 1.11 (m, 84H), 0.74 (s, 36H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 163.44, 156.60, 153.18, 147.15, 136.16, 135.49, 133.36, 132.56, 128.13, 125.33, 122.87, 121.01, 120.30, 120.00, 119.70, 105.18, 93.29, 57.27, 38.62, 32.62, 32.32, 31.94, 31.76, 30.08, 18.77, 12.00, 11.63.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z$  = 2078.5 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>136</sub>H<sub>178</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>: 2079.3)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2943, 2864, 2159, 1712, 1678, 1585, 1501, 1463, 1407, 1337, 1276, 1211, 1171, 1014, 980, 882.

*Elementaranalyse*

ber.: 78.49% C 8.62% H 1.35% N  
gef.: 78.90% C 9.96% H 1.04% N

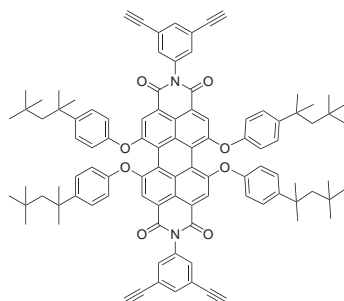
*UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

$\lambda_{\max}$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 595 (45757), 552 (27522), 455 (15687).

*Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{\max}$ (nm): 626.

***N,N'*-Di-(3,5-di-ethynylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (106)**



80 mg (38  $\mu$ mol) **105** werden in 3.5 mL THF gelöst. Die Reaktionslösung wird 30 Minuten Argon gespült. Man gibt 43 mg (150  $\mu$ mol) TBAF  $\cdot$  H<sub>2</sub>O zu und rührt unter Argonatmosphäre für 20 Minuten. Es wird Wasser zugegeben und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen im Anschluss über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent PE/DCM 1:1).

Man erhält 33 mg (23  $\mu$ mol) eines violetten Feststoffs (60% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.04 (s, 4H), 7.58 (t, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.29 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 6.82 (d, <sup>4</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 3.12 (s, 4H), 1.65 (s, 8H), 1.27 (s, 24H), 0.67 (s, 36H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 162.95, 156.27, 152.73, 146.86, 135.85, 135.56, 133.02, 132.90, 127.76,

## 10 Experimenteller Teil

---

123.62, 122.43, 120.60, 119.75, 119.56, 119.40, 81.34, 78.94, 38.25, 32.23, 31.54, 31.33.

### *FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 1456.3$  (100%) [ $M^+$ ] (berechnet für  $C_{100}H_{98}N_2O_8$ : 1455.9)

### *IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 2951, 1709, 1674, 1586, 1501, 1403, 1337, 1362, 1279, 1207, 1170, 1014, 869, 830, 803.

### *Elementaranalyse*

ber.: 82.50% C 6.78% H 1.92% N

gef.: 80.13% C 7.72% H 1.64% N

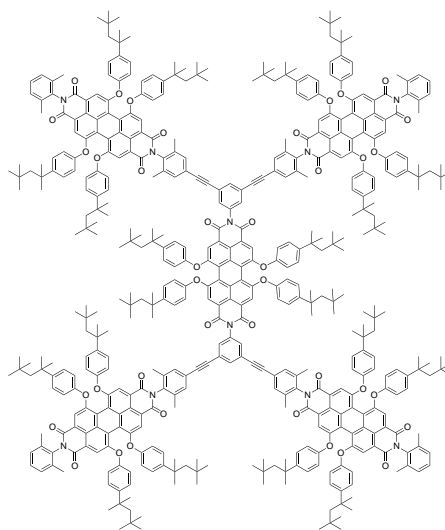
### *UV-Vis (in $CHCl_3$ )*

$\lambda_{max}$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ): 593 (51438), 550 (30187), 456 (17773).

### *Fluoreszenz (in $CHCl_3$ , Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{max}$ (nm): 626.

## Multichromophor 107





38 mg (26  $\mu\text{mol}$ ) **106**, 241 mg (156  $\mu\text{mol}$ ) monofunktionelles PDI **75**, 1.7 mg (6.5  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PPh}_3$ , 1.2 mg (6.5  $\mu\text{mol}$ )  $\text{CuI}$  und 2.3 mg (3.3  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  werden in einem Schlenkrohr sorgfältig inertisiert. Man gibt eine Mischung aus Triethylamin und THF (1:1) zu und rührt 48 Stunden bei 50°C unter Argon. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird DCM und Wasser zugegeben. Die organische Phase wird mehrfach mit 2N HCl und im Anschluss mit Wasser neutral gewaschen. Man trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und filtriert über ein kurzes Silicabett. Die organische Phase wird zur Trockene eingeeengt und das Rohprodukt mittels Recycling-GPC gereinigt.

Man erhält 102 mg (14  $\mu\text{mol}$ ) eines violetten Feststoffs (55% der Theorie).

*$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298)*

$\delta$  [ppm]: 8.18 - 8.10 (m, 20H), 7.79 - 7.77 (m, 2H), 7.47 - 7.15 (m, 64H), 6.93 (d,  $^3\text{J} = 8.5$  Hz, 40H), 2.07 (s, 46H), 1.74 (s, 40H), 1.31 (s, 120H), 0.75 (s, 180H).

*$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 163.45, 162.92, 162.81, 156.70, 156.63, 153.17, 153.00, 147.30, 147.17, 136.75, 136.22, 135.19, 134.57, 133.49, 131.91, 128.74, 128.21, 125.12, 123.38, 123.06, 122.84, 121.01, 120.90, 120.73, 120.30, 119.96, 119.83, 90.91, 88.08, 57.31, 38.65, 32.65, 31.95, 31.74, 17.92, 17.87.

*MALDI-TOF-Massenspektrum*

$m/z = 7111.0$  (100%) [ $\text{M}^+$ ] (berechnet für  $\text{C}_{484}\text{H}_{514}\text{N}_{10}\text{O}_{40}$ : 7111.3)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2951, 1709, 1674, 1586, 1501, 1403, 1365, 1279, 1207, 1170, 1014, 870, 829, 803.

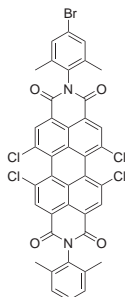
*UV-Vis (in  $\text{CHCl}_3$ )*

$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 592 (236426), 550 (132101), 454 (74620).

*Fluoreszenz (in  $\text{CHCl}_3$ , Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 625.

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid**

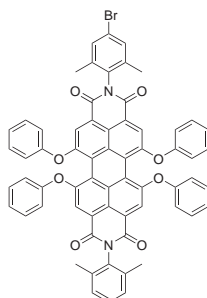


1.5 g (2.8 mmol) Tetrachlor-PDA **15**, 1.7 g (5.5 mmol) 3-Brom-2,6-dimethylanilin und 1.0 g (18.2 mmol) 2,6-Dimethylanilin werden in 40 mL Propionsäure suspendiert und unter Argon 16 Stunden auf 145°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt aus Wasser gefällt, filtriert und mit Wasser und einer Mischung aus Wasser/Methanol (1:1) neutral gewaschen. Man trocknet im Vakuum und reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM).

Man erhält 616 mg (0.8 mmol) Produkt als orangenen Feststoffs (27% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[5]</sup>

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (113)**



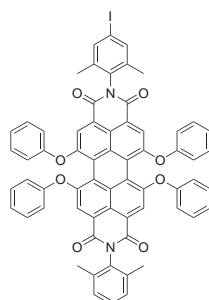
456 mg (0.56 mmol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-brom-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid,

526 mg (5.6 mmol) Phenol und 386 mg (2.8 mmol)  $K_2CO_3$  werden in 10 mL NMP suspendiert und unter Argon 48 Stunden auf  $90^\circ C$  erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf 2N HCL gegeben und das Rohprodukt ausgefällt. Es wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 1:1).

Man erhält als Produkt 368 mg (0.35 mmol) eines violetten Feststoffs (63% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[5]</sup>

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(4-iod-2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (114)**

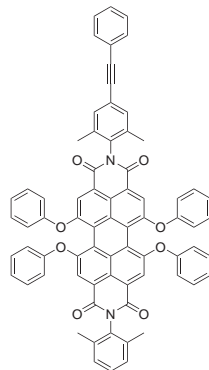


700 mg (0.81 mmol) monofunktionelles Tetrachlor-PDI 115, 762 mg (8.10 mmol) Phenol und 559 mg (4.05 mmol)  $K_2CO_3$  werden in 15 mL NMP suspendiert und unter Argon 48 Stunden auf  $90^\circ C$  erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man das Reaktionsgemisch auf 2N HCl, filtriert den Niederschlag ab, wäscht diesen mit Wasser neutral und trocknet im Vakuum. Man reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 1:1).

Man erhält 486 mg (0.45 mmol) Produkt als violetten Feststoff (55% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[5]</sup>

***N*-(4-(Phenylethynyl)-2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (108)**



In einem 10 mL Mikrowellenreaktionsgefäß werden 150 mg (0.14 mmol) monofunktionelles PDI 114, 350 mg (3.43 mmol) Phenylacetylen, 2.6 mg (14  $\mu$ mol) CuI und 5.6 mg (14  $\mu$ mol) PPh<sub>3</sub> in einer Mischung aus 2 mL THF und 5 mL Triethylamin gelöst und 15 Minuten mit Argon gespült. 9.6 mg (7  $\mu$ mol) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden zugegeben und das Gefäß mit einem Septum verschlossen. Man erhitzt in der Mikrowelle 12 Stunden auf 125°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser zugegeben und mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 1:1) gereinigt. Man erhält 52 mg (50  $\mu$ mol) eines violetten Feststoffs (36% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.20 (s, 2H), 8.19 (s, 2H), 7.56 - 7.51 (m, 2H), 7.38 - 7.12 (m, 18H), 7.01 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 9.6 Hz), 2.10 (s, 6H), 2.08 (s, 6H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 162.80 (q), 162.73 (q), 156.30 (q), 156.26 (q), 155.84 (q), 155.82 (q), 136.68 (q), 136.21 (q), 134.71 (q), 134.46 (q), 133.57 (q), 131.99 (t), 131.75 (t), 130.39 (t), 129.06 (t), 128.79 (t), 128.75 (t), 125.03 (t), 123.99 (q), 123.52 (q), 123.32 (q), 123.11 (q), 121.35 (q), 121.21 (q), 120.73 (q), 120.62 (t), 120.58 (t), 120.33 (t), 89.95 (q), 89.17 (q), 17.89 (t), 17.85 (t).

*MALDI-TOF-Massenspektrum*

$m/z = 1067.0$  (100%) [ $M^+$ ] (berechnet für  $C_{72}H_{46}N_2O_8$ : 1067.1)

*ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

$m/z = 1067.3374$  (berechnet für  $C_{72}H_{46}N_2O_8$ : 1067.3332), ppm: 3.9

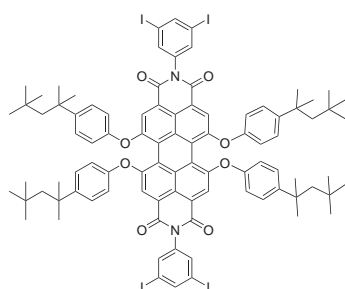
*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 3061, 2920, 2860, 2355, 2353, 1702, 1668, 1587, 1487, 1410, 1338, 1313, 1286, 1201, 1163, 876, 756, 689.

*UV-Vis (in  $CHCl_3$ )*

$\lambda_{max}$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ): 446 (19458), 540 (40171), 581 (65905).

***N,N'*-Di-(3,5-di-iodphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (112)**



**112** eluiert als erste Fraktion bei der chromatographischen Reinigung von **104** (siehe Seite 268).

Man erhält 168 mg (90  $\mu$ mol) eines violetten Feststoffs (22% der Theorie).

 *$^1H$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.08 (t,  $^4J = 1.4$  Hz, 2H), 8.02 (s, 4H), 7.52 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 4H), 7.23 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 6.82 (d,  $^4J = 8.7$  Hz, 8H), 1.65 (s, 8H), 1.27 (s, 24H), 0.67 (s, 36H).

 *$^{13}C$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 163.47, 156.90, 153.32, 147.51, 146.06, 137.94, 137.80, 133.60, 128.39,

## 10 Experimenteller Teil

---

122.87, 121.27, 120.39, 120.12, 120.01, 94.43, 38.87, 32.86, 32.18, 31.95.

### *FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 1862.3$  (100%) [ $M^+$ ] (berechnet für  $C_{92}H_{94}I_4N_2O_8$ : 1863.4)

### *IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 2951, 1709, 1674, 1586, 1501, 1403, 1337, 1302, 1278, 1207, 1170, 1014, 870, 830, 803.

### *Elementaranalyse*

ber.: 59.30% C 5.08% H 1.50% N

gef.: 59.89% C 5.09% H 1.43% N

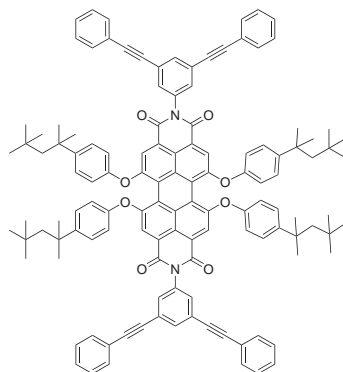
### *UV-Vis (in $CHCl_3$ )*

$\lambda_{max}$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ): 595 (54544), 553 (32451), 455 (19564).

### *Fluoreszenz (in $CHCl_3$ , Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{max}$ (nm): 629.

## ***N,N'*-Di-(3,5-bis(ethinylphenyl)phenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (109)**



115 mg (62  $\mu$ mol) **112**, 38 mg (0.37 mmol) Phenylacetylen, 2.43 mg (9.3  $\mu$ mol)  $PPh_3$ , 1.8 mg (9.3  $\mu$ mol)  $CuI$  und 3.3 mg (4.6  $\mu$ mol)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  werden in 4 mL einer Mischung aus Triethylamin und THF (3:1) gelöst und sorgfältig

inertisiert. Man rührt 24 Stunden bei 50-55°C unter Argonatmosphäre. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird DCM zugesetzt. Man extrahiert die organische Phase mehrfach mit 2N HCl, wäscht mit Wasser neutral und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent PE/DCM 6:4).

Man erhält 90 mg (51 µmol) eines violetten Feststoffs (82% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 8.07 (s, 4H), 7.68 (t, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.50 - 7.39 (m, 8H), 7.33 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4H), 7.31 - 7.18 (m, 20H), 6.84 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 1.65 (s, 8H), 1.27 (s, 24H), 0.67 (s, 36H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 163.02, 156.27, 152.79, 146.82, 135.93, 134.35, 133.03, 131.69, 131.64, 128.68, 128.40, 127.75, 124.79, 122.67, 122.54, 120.62, 119.83, 119.62, 119.39, 90.93, 87.40, 38.25, 32.24, 31.55, 31.34.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 1761.3 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>124</sub>H<sub>114</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: 1760.2)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2953, 1706, 1673, 1582, 1501, 1406, 1339, 1289, 1213, 1171, 1015, 883, 870, 753, 690.

*Elementaranalyse*

ber.: 84.61% C 6.53% H 1.59% N

gef.: 83.58% C 7.10% H 1.37% N

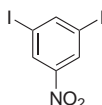
*UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 594 (50169), 550 (29760), 455 (17030).

*Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 540 nm)*

λ<sub>max</sub>(nm): 621.

### 1,3-Diiod-5-nitrobenzol (121)

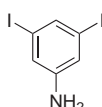


20 g (51.4 mmol) 2,6-Diiod-4-nitroanilin werden unter Rühren langsam in 75 mL eisgekühlte Schwefelsäure eingetragen. Sobald sich das Anilin vollständig gelöst hat, werden 7.80 g NaNO<sub>2</sub> bei 0°C zugegeben und die Mischung zwei Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 250 g Eis gegeben. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und verworfen. Das Filtrat wird vorsichtig zu einer refluxierenden Lösung von 1.28 g CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O in einem Liter Ethanol getropft und für weitere zwei Stunden gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Man erhält 10.35 g (30.09 mmol) braune Nadeln (59% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[8]</sup>

### 3,5-Diiodanilin (117)



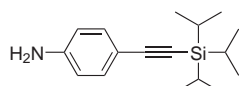
7.15 g (19.0 mmol) 1,3-Diiod-5-nitrobenzol werden unter Argon in 75 mL absolutem Ethanol suspendiert. Man gibt 21.6 g (96.0 mmol) SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O zu und erhitzt die Lösung zum Sieden. Nun werden 361 mg (9.5 mmol) NaBH<sub>4</sub> gelöst in 40 mL Ethanol zugetropft. Es wird für weitere 20 Minuten refluxiert. Die Reaktionsmischung wird auf 0°C abgekühlt, mit 60 mL Wasser versetzt und mit 2N Natronlauge neutralisiert. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert. Man trocknet die vereinigten organischen Extrakte über MgSO<sub>4</sub>. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 5.3 g (15.4 mmol) Produkt



als bräunlichen Feststoff (81.1% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[8]</sup>

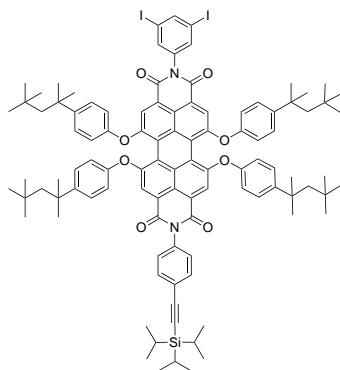
#### 4-((Triisopropylsilyl)ethinyl)anilin (118)



10.0 g (45.8 mmol) 4-Iodanilin, 205 mg (0.91 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 87 mg (0.46 mmol) CuI und 480 mg (1.8 mmol) PPh<sub>3</sub> werden unter Argon in 100 mL Triethylamin gelöst. 9.1 g (50.1 mmol) Triisopropylsilylacetylen werden langsam zugespritzt. Es wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM/PE 1:1). Man erhält als Produkt 8.62 g braunes Öl (70% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[9]</sup>

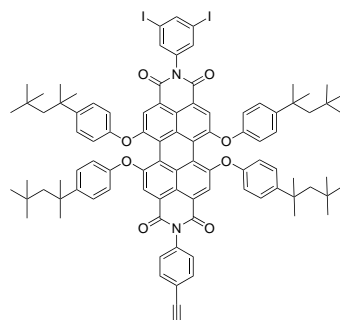
#### *N*-(4-Triisopropylethinylphenyl)-*N'*-(3,5-diiodphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetra-methylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (119)



650 mg (0.53 mmol) 1,6,7,12-Tetrakis[4'-(1",1",3",3"-tetramethylbutyl)phenoxy]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**103**), 650 mg (1.88 mmol) 3,5-Diiodanilin (**117**) und 515 mg (1.88 mmol) 4-((Triisopropylsilyl)ethinyl)anilin (**118**) werden in 15 mL Propionsäure suspendiert und vier Stunden unter Argonatmosphäre auf 145°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt aus Wasser gefällt. Man filtriert ab und wäscht mit Wasser neutral. Es wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 1:1) gereinigt.

Bei dem Produkt handelt es sich um eine Mischung aus den drei bei der Imidisierung entstehenden Produkten. Man verwendet die Mischung ohne weitere Trennung.

***N*-(4-Ethinylphenyl)-*N'*-(3,5-diiodphenyl)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1",1",3",3"-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**116**)**



790 mg der Produktmischung aus der vorherigen Synthese werden in 25 mL THF gelöst und die Reaktionsmischung 20 Minuten mit Argon gespült. Es werden 160 mg TBAF · H<sub>2</sub>O gelöst in zwei mL THF zugetropft. Man rührt die Lösung 60 Minuten bei Raumtemperatur. Wasser wird zugegeben und mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mehrfach mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt an Kieselgel gereinigt (Eluent PE/DCM 3:2). Das Produkt eluiert als zweite Fraktion.

Man erhält 223 mg (0.14 mmol) eines violetten Feststoffs.

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 8.17 (t, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 8.11 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.67 – 7.58 (m, 4H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H), 3.21 (s, 1H), 1.74 (s, 8H), 1.36 (s, 24H), 0.76 (s, 18H), 0.75 (s, 18H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 163.10, 162.88, 156.34, 156.21, 152.73, 146.86, 145.41, 137.33, 137.22, 135.97, 133.02, 132.98, 132.86, 128.92, 127.75, 122.67, 122.55, 122.17, 120.77, 120.41, 119.79, 119.66, 119.55, 119.41, 93.80, 82.64, 78.07, 56.90, 38.25, 32.23, 31.55, 31.33.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 1633.4 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>94</sub>H<sub>96</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: 1635.6)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2952, 1705, 1671, 1584, 1501, 1406, 1339, 1282, 1202, 1172, 1015, 877, 832

*Elementaranalyse*

ber.: 69.03% C 5.92% H 1.71% N

gef.: 68.21% C 6.05% H 1.61% N

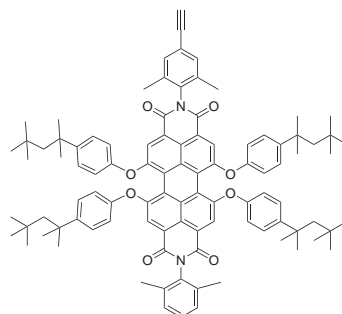
*UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 595 (35252), 553 (20269), 456 (11108)

*Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 540 nm)*

λ<sub>max</sub>(nm): 625

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-[4-ethinyl-2,6-dimethylphenyl]-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (126)**



150 mg (97  $\mu\text{mol}$ ) monofunktionelles PDI **75**, 3.8 mg (15  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PPh}_3$ , 2.8 mg (15  $\mu\text{mol}$ )  $\text{CuI}$  und 5.1 mg (7  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  werden in 3 mL einer Mischung aus Triethylamin und THF (1:2) gelöst und sorgfältig inertisiert. 24 mg (0.24 mmol) Trimethylsilylacetylen, gelöst in 0.5 mL THF, werden zugespritzt und die Mischung drei Stunden bei 40-50°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser und DCM zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und mehrfach mit 2N HCl und im Anschluss mit Wasser neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt in 10 mL einer Mischung aus THF und Methanol gelöst (1:1). Man spült 30 Minuten mit Argon, gibt 138 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu und rührt für weitere 30 Minuten. Es wird Wasser zugegeben und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 6:4). Man erhält 106 mg (73  $\mu\text{mol}$ ) eines violetten Feststoffs (76% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.13 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.39 - 7.15 (m, 13H), 6.93 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H), 3.14 (s, 1H), 2.07 (s, 6H), 2.06 (s, 6H), 1.74 (s, 8H), 1.36 (s, 24H), 0.75 (s, 36H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 162.48, 162.36, 156.32, 156.23, 152.62, 146.92, 136.33, 135.81, 134.94, 134.17, 133.11, 133.07, 131.89, 128.59, 128.31, 127.79, 122.70, 122.41, 122.37, 120.54, 120.30, 119.3, 119.91, 119.54, 119.44, 82.97, 77.27, 56.93, 38.26, 32.24, 31.90,

31.54, 31.32, 29.66, 29.33, 22.66, 17.49, 17.39, 13.83.

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2953, 1707, 1673, 1585, 1501, 1405, 1338, 1315, 1281, 1208, 1170, 1014, 878, 831, 803.

*Elementaranalyse*

ber.: 81.75% C 7.42% H 1.95% N

gef.: 81.00% C 7.38% H 1.75% N

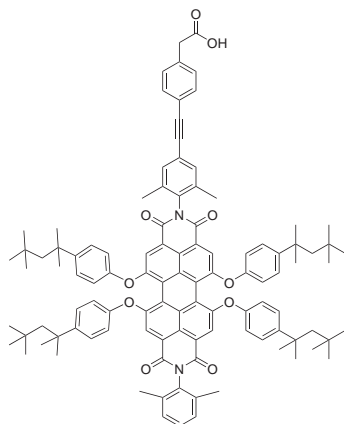
*UV-Vis (in  $\text{CHCl}_3$ )*

$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 591 (60627), 548 (34831), 452 (21018).

*Fluoreszenz (in  $\text{CHCl}_3$ , Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 622.

***N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-[4-(ethinyl-(4-phenylethylsäure))-2,6-dimethylphenyl]-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3''-tetramethylbutyl)phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (127)**



80 mg (56  $\mu\text{mol}$ ) **126**, 25 mg (97  $\mu\text{mol}$ ) 2-(4-Iodphenyl)essigsäure, 1.5 mg (6  $\mu\text{mol}$ )  $\text{PPh}_3$ , 1.1 mg (6  $\mu\text{mol}$ )  $\text{CuI}$  und 1.9 mg (3  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  werden in 3 mL einer Mischung aus Triethylamin und THF (1:2) gelöst und sorgfältig inertisiert. Man rührt 16 Stunden bei 50°C. Nach dem Abkühlen auf

## 10 Experimenteller Teil

---

Raumtemperatur wird 2N HCl und DCM zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und mehrfach mit 2N HCl und im Anschluss mit Wasser neutral gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt mittels Recycling-GPC gereinigt.

Man erhält 50 mg (32  $\mu\text{mol}$ ) eines violetten Feststoffs (57% der Theorie).

### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.14 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H), 7.40 - 7.15 (m, 15H), 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 8H), 3.70 (s, 2H), 2.09 (s, 6H), 2.07 (s, 6H), 1.74 (s, 8H), 1.36 (s, 24H), 0.76 (s, 36H).

### *<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 162.49, 162.42, 156.31, 156.23, 152.62, 146.91, 138.15, 136.30, 135.82, 133.10, 131.73, 131.32, 129.49, 128.31, 127.79, 123.47, 122.68, 122.46, 122.12, 120.51, 120.32, 119.94, 119.53, 89.01, 86.52, 56.92, 38.25, 32.23, 31.53, 31.32, 17.49, 17.45.

### *FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z$  = 1574.5 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>106</sub>H<sub>112</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: 1574.0)

### *ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

$m/z$  = 1573.8448 (berechnet für C<sub>106</sub>H<sub>112</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: 1573.8395), ppm: 3.4

### *IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2923, 2853, 1705, 1673, 1584, 1501, 1406, 1340, 1311, 1287, 1210, 1171, 882, 835.

### *UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

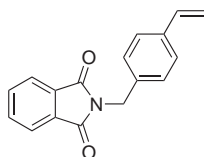
$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 591 (21313), 548 (12399), 452 (6733).

### *Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 622.

### 10.3.3 Synthesen zu Kapitel 5

#### 2-(4-Vinylbenzyl)isoindolin-1,3-dion (133)

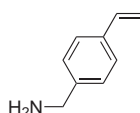


31.44 g (206.4 mmol) 1-(Chlormethyl)-4-vinylbenzol und 40.14 g (216.7 mmol) Kaliumphthalimid werden in 200 mL Dimethylformamid gelöst und unter Argon 18 Stunden auf 55°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in 200 mL Chloroform aufgenommen. Es wird abfiltriert und der verbleibende Rückstand dreimal mit je 80 mL Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Extrakte werden einmal mit je 120 mL 2N NaOH-Lösung und zweimal 120 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Man erhält 36.2 g (137 mmol) farblose Kristalle (67 % der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[10]</sup>

#### (4-Vinylphenyl)methylamin (134)



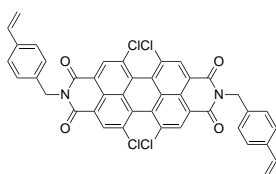
25.0 g (95 mmol) 2-(4-Vinylbenzyl)isoindolin-1,3-dion werden in 200 mL Ethanol gelöst und mit 6.7 g (133 mmol) Hydrazinhydrat gelöst in 15 mL Ethanol versetzt. Es wird unter Rückfluss 2.5 Stunden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in 150 mL Chloroform aufgenommen. Der verbleibende farblose Rückstand wird in 800 mL 5%iger Natronlauge gelöst. Man extrahiert dreimal mit je 150 mL Chloroform. Die organischen Extrakte werden vereinigt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das farblose, leicht viskose Rohprodukt wird einer Vakuumdestillation

unterworfen.

Man erhält als Produkt 11.2 g (85 mmol) einer farblosen Flüssigkeit (Sdp.: 55-62°C,  $1.5 - 2 \cdot 10^{-2}$  mbar, 89% der Theorie).

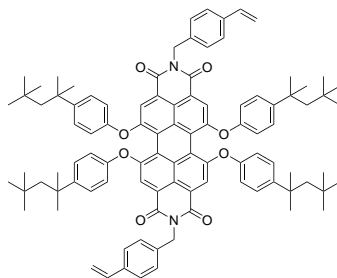
Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[10]</sup>

***N,N'*-Bis(4-Vinylphenyl)methan)-1,6,7,12-tetrachlor-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (135)**



2.65 g (5 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid und 4.00 g (30 mmol) (4-Vinylphenyl)methanamin werden in 60 mL Propionsäure vorgelegt und unter Argon 16 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Wasser gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und einer Mischung aus Wasser/Methanol (1:1) gewaschen. Das Rohprodukt wird in DCM gelöst und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung verwendet.

***N,N'*-Bis(4-Vinylphenyl)methan)-1,6,7,12-tetra-[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (136)**





3.8 g (5 mmol) *N,N'*-Bis(4-Vinylphenyl)methan)-1,6,7,12-tetrachlorperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (**135**), 10.3 g (50 mmol) 4-(2,4,4-Trimethylpentan-2-yl)phenol und 3.5 g (25 mmol)  $K_2CO_3$  werden in 100 mL NMP suspendiert und unter Argonatmosphäre 16 Stunden auf 90° C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegeben, der Niederschlag wird in DCM gelöst und mit 2N HCl und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent DCM/PE 1:1). Man erhält 1.87 g (1.3 mmol) eines violetten Feststoffs (26% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.09 (s, 4H), 7.37 - 7.28 (m, 16H), 6.87 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H), 6.68 (dd, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, <sup>3</sup>J = 17.6 Hz, 2H), 5.60 (dd, <sup>3</sup>J = 17.6 Hz, <sup>2</sup>J = 0.9 Hz, 2H), 5.16 (s, 4 H), 5.10 (dd, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, <sup>2</sup>J = 0.9 Hz, 2H), 1.66 (s, 8H), 1.28 (s, 24H), 0.69 (s, 36H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 163.6, 156.6, 153.2, 147. 2, 137.4, 137.2, 136.8, 133.1, 129.0, 128.1, 126.5, 122.9, 120.6, 120.0, 119.9, 119.7, 114.0, 57.3, 43.7, 38.7, 32.7, 32.0, 31.7.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 1439.8$  (100%) [ $M^+$ ] (berechnet für  $C_{98}H_{106}N_2O_8$ : 1439.9)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 3038, 2952, 2902, 1701, 1661, 1587, 1502, 1433, 1414, 1352, 1286, 1214, 1171, 1019, 926, 835, 572.

*Elementaranalyse*

ber.: 81.75% C 7.42% H 1.95% N  
gef.: 80.53% C 7.37% H 1.95% N

*UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

$\lambda_{max}$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ): 591 (57986), 550 (34067), 455 (21207).

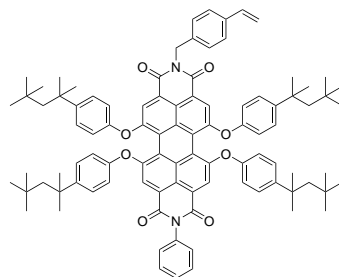
## 10 Experimenteller Teil

---

Fluoreszenz (in  $CDHl_3$ , Anregung bei 580 nm)

$\lambda_{\max}$ (nm): 622.

### **N-Phenyl-N'-((4-vinylphenyl)methan)-1,6,7,12-tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (138)**



750 mg (0.6 mmol) 1,6,7,12-Tetrakis[4'-(1'',1'',3'',3'')-tetramethylbutyl]phenoxy]-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**103**), 201 mg (2.2 mmol) Anilin und 207 mg (1.6 mmol) (4-Vinylphenyl)methanamin (**134**) werden in 18 mL Propionsäure gelöst und unter Argon 16 Stunden auf 150°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das im Vakuum getrocknete Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent PE/DCM 1:1). Das Produkt eluiert als zweite Fraktion.

Man erhält 196 mg (0.14 mmol) eines violetten Feststoffs (23% der Theorie).

#### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, $CD_2Cl_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.04 (s, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.48 - 7.33 (m, 3H), 7.32 - 7.10 (m, 14H), 6.86 - 6.75 (m, 8H), 6.58 (dd,  $^3J = 10.9$  Hz,  $^3J = 17.6$  Hz, 1H), 5.61 (d,  $^3J = 17.6$ , 1H), 5.17 (s, 2H), 5.11 (d,  $^3J = 10.9$  Hz, 1H), 1.67 (s, 4H), 1.64 (s, 4H), 1.29 (s, 12H), 1.26 (s, 12H), 0.70 (s, 18H), 0.65 (s, 18H).

#### *<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (63 MHz, $CD_2Cl_2$ , 298 K)*

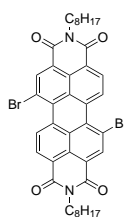
$\delta$  [ppm]: 163.74, 163.59, 156.60, 153.18, 147.16, 147.13, 137.37, 137.16, 136.77, 136.13, 133.30, 129.63, 129.11, 129.02, 128.13, 126.52, 123.06, 122.93, 120.84, 120.66, 119.97, 119.87, 114.01, 100.39, 57.30, 38.67, 38.63, 32.68, 32.64, 32.03, 31.94,

31.75.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*m/z = 1401.2 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>95</sub>H<sub>102</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: 1399.8)*IR-Spektrum (ATR-Einheit)* $\nu$  [cm<sup>-1</sup>]: 2952, 1699, 1664, 1584, 1501, 1408, 1338, 1284, 1214, 1171, 1015, 928, 881, 836, 803, 749, 583.*Elementaranalyse*

ber.: 81.51% C 7.34% H 2.00% N

gef.: 81.07% C 7.56% H 1.89% N

*UV-Vis (in CDCl<sub>3</sub>)* $\lambda_{\max}$  (nm),  $\epsilon$  (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 591 (49717), 549 (29134), 454 (17782).*Fluoreszenz (in CDCl<sub>3</sub>, Anregung bei 580 nm)* $\lambda_{\max}$ (nm): 622.**10.3.4 Synthesen zu Kapitel 6*****N,N'*-Bis-(n-octyl)-1,7-dibrom-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (145)**

0.55 g (1 mmol) 1,7-Dibrom-PDA **18** und 1.28 g (3.2 mmol) Octylamin werden in 25 mL Propionsäure suspendiert und 16 Stunden unter Argonatmosphäre bei 120°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 150 mL Methanol gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Man trocknet im Vakuum und reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 4:6).

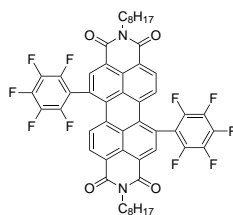
## 10 Experimenteller Teil

---

Man erhält 524 mg (0.68 mmol) eines orangenen Feststoffs (68% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[11]</sup>

### ***N,N'*-Bis-(*n*-octyl)-1,7-di-(pentafluorphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (148)**



*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 943.4$  (100%)  $[M^+]$  (berechnet für  $C_{52}H_{40}F_{10}N_2O_4$ : 946.9)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 2955, 2925, 2856, 1703, 1663, 1601, 1590, 1522, 1496, 1462, 1434, 1412, 1401, 1350, 1331, 1246, 1089, 990, 813.

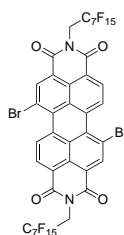
*UV-Vis (in  $CHCl_3$ )*

$\lambda_{max}$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ): 528 (46867), 493 (32723).

*Fluoreszenz (in  $CHCl_3$ , Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{max}$ (nm): 556.

***N,N'*-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecylfluorooctyl)-1,7-dibrom-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (146)**

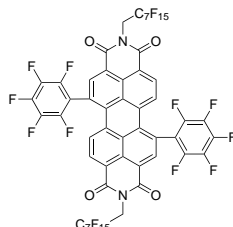


0.55 g (1 mmol) 1,7-Dibrom-PDA **18**, 1.28 g (3.2 mmol) 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecylfluorooctylamin und 0.45 g (7.5 mmol) Essigsäure werden in 22.5 mL NMP suspendiert und 16 Stunden unter Argonatmosphäre bei 90°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 150 mL Methanol gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Man trocknet im Vakuum und reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 6:4).

Man erhält 720 mg (0.62 mmol) eines orangenen Feststoffs (62% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[12]</sup>

***N,N'*-Bis-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecylfluorooctyl)-1,7-di-(pentafluorophenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (149)**



125 mg (0.1 mmol) 1,7-Dibrom-PDI **146**, 235 mg (0.95 mmol) 1-Brom-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol und 138 mg aktivierte Kupferbronze werden in 0.7 mL trockenem DMF suspendiert. Man erwärmt unter Argon 16 Stunden auf 145-160°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser zugegeben und abfiltriert. Der Niederschlag wird ausgiebig mit Wasser gewaschen, in DCM aufgenommen und filtriert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent PE/DCM 1:1). Man erhält 101 mg (68 µmol) eines orangenen Feststoffs (68% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 8.69 (s, 2H), 8.51 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H), 7.99 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H), 5.06 (t, <sup>3</sup>J = 15.7 Hz, CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>, 4H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 162.87, 162.80, 136.25, 135.66, 135.13, 132.08, 129.15, 128.68, 128.02, 124.79, 123.01 (2 C), 30.08.

*<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (471 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: -81.09 (d, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz), -115.20 (s), -121.77 (s), -122.15 (s), -122.86 (s), -123.64 (s), -126.29 (s), -140.82 (d, <sup>3</sup>J = 16.3 Hz), -151.93 (t, <sup>3</sup>J = 20.5 Hz), -159.18 (t, <sup>3</sup>J = 17.9 Hz).

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 1485.7 (75%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>10</sub>F<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1486.6), 1466.0 (100%,

-F), 1446.3 (65%, -2F), 1427.4 (10%, -3F).

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2920, 2850, 1730, 1718, 1682, 1524, 1499, 1463, 1418, 1351, 1335, 1240, 1207, 1148, 1087, 1022, 991, 815.

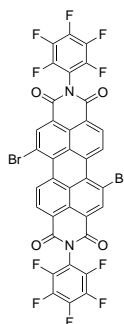
*UV-Vis (in  $\text{CHCl}_3$ )*

$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 528 (43685), 493 (30988).

*Fluoreszenz (in  $\text{CHCl}_3$ , Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 556.

***N,N'*-Bis-(pentafluorphenyl)-1,7-dibrom-perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (147)**

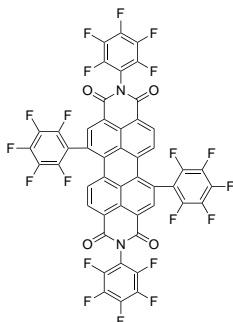


400 mg (0.73 mmol) 1,7-Dibrom-PDA **18**, 800 mg (4.36 mmol) Perfluoranilin und 50 mg  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  werden in 20 mL NMP suspendiert und 24 Stunden unter Argonatmosphäre bei  $145^\circ\text{C}$  gerührt. Man gibt weiter 800 mg Perfluoranilin zu und rührt weitere fünf Tage. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 150 mL Methanol gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Man trocknet im Vakuum und reinigt säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM).

Man erhält 141 mg (0.16 mmol) eines orangenen Feststoffs (22% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[13]</sup>

***N,N'*-Bis-(pentafluorphenyl)-1,7-di-(pentafluorphenyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (150)**



100 mg (0.11 mmol) 1,7-Dibrom-PDI **147**, 280 mg (1.14 mmol) 1-Brom-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol und 190 mg aktivierte Kupferbronze werden in 0.7 mL trockenem DMF suspendiert. Man erwärmt unter Argon 16 Stunden auf 145°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird Wasser zugegeben und abfiltriert. Der Niederschlag wird ausgiebig mit Wasser gewaschen, in DCM aufgenommen und filtriert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent PE/DCM 1:1) und durch präparative Dünnschichtchromatographie (Eluent PE/DCM 1:1) gereinigt. Man erhält 72 mg (68 µmol) eines orangenen Feststoffs (60% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 8.70 (s, 2H), 8.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H), 8.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 161.14, 161.09, 136.08, 135.61, 135.07, 131.93, 129.20, 128.51, 127.82, 124.66, 122.63 (2 C).

*<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (471 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: -141.88 (d, <sup>3</sup>J = 15.9 Hz), -144.79 (d, <sup>3</sup>J = 18.0 Hz), -152.77 (t, <sup>3</sup>J = 20.5 Hz), -153.57 (t, <sup>3</sup>J = 21.0 Hz), -160.14 (t, <sup>3</sup>J = 17.8 Hz), -163.30 (t, <sup>3</sup>J = 19.2 Hz).



*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 1054.4$  (100%) [ $M^+$ ] (berechnet für  $C_{48}H_6F_{20}N_2O_4$ : 1054.5)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

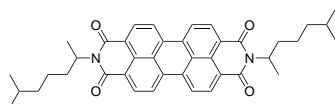
$\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 2930, 1724, 1688, 1516, 1496, 1398, 1337, 1310, 1243, 1188, 1122, 1105, 1022, 989, 811, 801, 723, 698.

*UV-Vis (in  $CHCl_3$ )*

$\lambda_{max}$  (nm),  $\epsilon$  ( $M^{-1}cm^{-1}$ ): 530 (34652), 496 (25105).

*Fluoreszenz (in  $CHCl_3$ , Anregung bei 540 nm)*

$\lambda_{max}$ (nm): 556.

**10.3.5 Synthesen zu Kapitel 7*****N,N'*-Di-[2-(6-methylheptan)]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (160)**

200 mg (0.51 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 660 mg (5.1 mmol) 6-Methylheptyl-2-amin und 25 mg  $Zn(OAc)_2$  werden in 10 mL NMP suspendiert und unter Argon 16 Stunden auf  $140^\circ C$  erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt in 2N HCl ausgefällt, filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das im Vakuum getrocknete Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM) gereinigt.

Man erhält 235 mg (0.38 mmol) eines orangenen Feststoffs (75% der Theorie).

 *$^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.61 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 4H), 8.54 (d,  $J = 8.1$ , 4H), 5.35 - 5.23 (m, 2H), 2.32 - 2.11 (m, 2H), 2.02 - 1.83 (m, 2H), 1.63 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H), 1.59 - 1.19 (m, 10H), 0.87 (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 6H), 0.86 (d,  $^3J = 6.0$  Hz, 6H).

## 10 Experimenteller Teil

---

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)

δ [ppm]: 164.06, 164.06, 134.67, 131.37, 129.69, 129.69, 126.63, 124.10, 123.35, 50.18, 39.12, 34.07, 28.24, 25.24, 22.78, 22.63, 18.38.

### FD-MS-Spektrum (8 kV)

m/z = 613.6 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 614.8)

### IR-Spektrum (ATR-Einheit)

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2954, 2922, 2869, 1700, 1646, 1594, 1577, 1466, 1404, 1342, 1259, 1179, 861, 808, 745, 625.

### Elementaranalyse

ber.: 78.17% C 6.89% H 4.56% N

gef.: 77.90% C 6.88% H 4.52% N

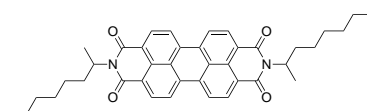
### UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>)

λ<sub>max</sub> (ε in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 526 (93457), 490 (56738), 458 (20473)

### Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 480 nm)

λ<sub>max</sub>(nm): 535, 575

### **N,N'-Di-(2-octan)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (161)**



200 mg (0.51 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 660 mg (5.1 mmol) Octyl-2-amin und 25 mg Zn(OAc)<sub>2</sub> werden in 10 mL NMP suspendiert und unter Argon 16 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt in 2N HCl ausgefällt, filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das im Vakuum getrocknete Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM) gereinigt.

Man erhält 261 mg (0.42 mmol) eines orangenen Feststoffs (83% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 8.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H), 8.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 4H), 5.30 - 5.12 (m, 2H), 2.30 - 2.11 (m, 2H), 2.02 - 1.84 (m, 2H), 1.60 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H), 1.45 - 1.13 (m, 16H), 0.84 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 6H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 163.98, 134.52, 131.26, 129.58, 126.48, 124.03, 123.25, 50.21, 33.90, 32.18, 29.57, 27.47, 23.00, 18.39, 14.21.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 612.8 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 614.8)

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2921, 2855, 1697, 1650, 1593, 1434, 1403, 1340, 1257, 1178, 848, 808, 796, 744, 625.

*Elementaranalyse*

ber.: 78.17% C 6.89% H 4.56% N

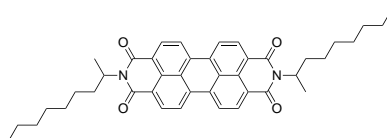
gef.: 78.10% C 6.34% H 4.57% N

*UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

λ<sub>max</sub> (ε in M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 527 (81909), 490 (49342), 459 (17683)

*Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 480 nm)*

λ<sub>max</sub>(nm): 535, 575

***N,N'*-Di-(2-nonan)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (162)**

200 mg (0.51 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 730 mg (5.1 mmol) Nonyl-2-amin und 25 mg Zn(OAc)<sub>2</sub> werden in 10 mL NMP

## 10 Experimenteller Teil

---

suspendiert und unter Argon 16 Stunden auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt in 2N HCl ausgefällt, filtriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das im Vakuum getrocknete Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent DCM) gereinigt.

Man erhält 262 mg (0.41 mmol) eines orangenen Feststoffs (80% der Theorie).

### *<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 8.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H), 8.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.1, 4H), 5.30 - 5.15 (m, 2H), 2.27 - 2.10 (m, 2H), 2.02 - 1.82 (m, 2H), 1.61 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H), 1.48 - 1.16 (m, 20H), 0.82 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H).

### *<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K)*

δ [ppm]: 163.98, 134.51, 131.26, 129.58, 126.47, 124.03, 123.25, 50.21, 33.89, 32.20, 29.86, 29.63, 27.51, 23.02, 18.40, 14.23.

### *FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 641.7 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 642.8)

### *IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

ν [cm<sup>-1</sup>]: 2857, 1697, 1650, 1593, 1434, 1405, 1342, 1257, 1175, 848, 809, 796, 745.

### *Elementaranalyse*

ber.: 78.47% C 7.21% H 4.36% N

gef.: 78.39% C 7.14% H 4.44% N

### *UV-Vis (in CHCl<sub>3</sub>)*

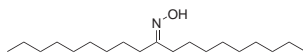
λ<sub>max</sub> (nm), ε (M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>): 526 (73605), 490 (44931), 459 (16321).

### *Fluoreszenz (in CHCl<sub>3</sub>, Anregung bei 480 nm)*

λ<sub>max</sub>(nm): 536, 575.

### 10.3.6 Synthesen zu Kapitel 8

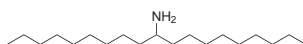
#### 1-Nonyldecanoxim (170)



25 g (88 mmol) 10-Nonadecanon und 13.6 g (196 mmol) Hydroxylamin werden in 375 mL Methanol suspendiert. Man gibt eine Lösung aus 13.6 g Kaliumhydroxid in 37.5 mL Wasser zu und refluxiert zwei Tage. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mehrfach mit *tert.*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man erhält 24.8 g (84 mmol) eines gelblichen Öls (95% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[14]</sup>

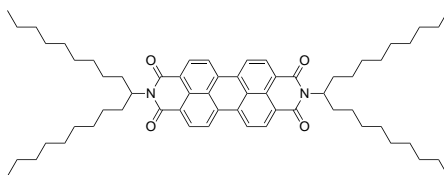
#### 1-Nonyldecanamin (171)



20 g (67 mmol) 1-Nonyldecanoxim (170) werden zu 90 mL (300 mmol) einer 65%igen Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)-dihydroaluminat-Lösung in Toluol bei 140°C langsam getropft. Nach vier Stunden Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch eisgekühlt und tropfenweise mit Wasser versetzt. Man setzt 150 mL Toluol zu und rührt für eine weitere Stunde. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 15.2 g (54 mmol) eines leicht gelblichen Öls (80% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[14]</sup>

#### *N,N'*-Di-(1-nonyldecyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (172)



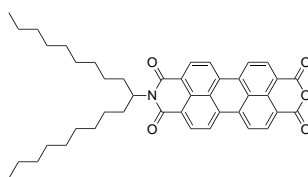
## 10 Experimenteller Teil

---

1.2 g (3.1 mmol) Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**13**), 2.14 g (7.56 mmol) 1-Nonyldecanamin (**171**), 6 g Imidazol und 428 mg (2.32 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  werden zwei Stunden auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Chloroform aufgenommen und direkt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Eluent Chloroform). Man erhält 1.9 g (2.1 mmol) eines roten Feststoffs (67% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[15]</sup>

### ***N*-(1-Nonyldecyl)-3,4:9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**168**)**

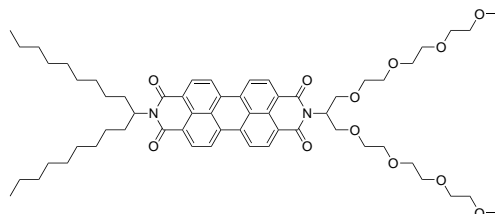


923 mg (1 mmol) **172** werden in 50 mL *tert*-Butanol unter Erwärmen gelöst und mit 225 mg (3.41 mmol) KOH versetzt. Man erhitzt zum Sieden. Die Reaktion wird nach 15 Minuten abgebrochen, indem das Reaktionsgemisch eisgekühlt und mit 50 mL Eisessig versetzt wird. Man gibt 25 mL 2N HCl zu, filtriert den entstehenden roten Niederschlag ab und wäscht mit Wasser neutral. Das Rohprodukt wird zweimal in jeweils 200 mL 10%iger Kaliumcarbonatlösung zum Sieden erhitzt und im Anschluss abfiltriert. Das Rohprodukt wird getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel (Eluent  $\text{CHCl}_3$ /Essigsäure 10:1) gereinigt.

Man erhält 296 mg (0.5 mmol) eines roten Feststoffs (45% der Theorie).

Die analytischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.<sup>[16]</sup>

***N*-(1-Nonyldecyl)-*N'*-[13-(2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosanyl)]perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (165)**



135 mg (0.19 mmol) **168** und 225 mg (0.59 mmol) **59** werden in 5 mL Toluol gelöst und 16 Stunden unter Argon bei 90°C gerührt. Man gibt Wasser und DCM zu. Die wässrige Phase wird mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch präparative Dünnschichtchromatographie (Eluent DCM/MeOH 95:5) vorgereinigt. Die abschließende Reinigung erfolgt mittels Recycling-GPC. Man erhält 54 mg (53 µmol) eines orange-roten Feststoffs (28% der Theorie).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 8.70 - 8.38 (m, 8H), 5.78 - 5.54 (m, 1H), 5.27 - 5.06 (m, 1H), 4.18 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 10.4 Hz, 2H), 3.94 (dd, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, <sup>4</sup>J = 10.4 Hz, 2H), 3.76 - 3.36 (m, 24H), 3.26 (s, 6H), 2.35 - 2.15 (m, 2H), 1.97 - 1.79 (m, 2H), 1.43 - 1.09 (m, 28H), 0.82 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)*

δ [ppm]: 163.68, 134.32, 134.06, 131.10, 129.32, 129.28, 126.11, 126.06, 123.19, 122.98, 122.78, 71.82, 70.47, 70.44, 70.39, 70.29, 69.23, 58.52, 54.53, 52.35, 32.33, 31.85, 29.55, 29.26, 26.96, 22.62, 13.81.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

m/z = 1019.6 (100%) [M<sup>+</sup>] (berechnet für C<sub>60</sub>H<sub>82</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: 1020.6)

*ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

m/z = 1045.5732 (berechnet für C<sub>60</sub>H<sub>82</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Na: 1045.5765), ppm: -3.2

## 10 Experimenteller Teil

---

### IR-Spektrum (ATR-Einheit)

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2921, 2853, 1694, 1654, 1593, 1576, 1404, 1339, 1251, 1103, 850, 809, 746.

### UV-Vis (in $\text{CHCl}_3$ )

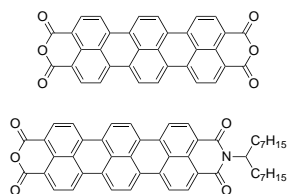
$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 528 (99129), 490 (60134), 459 (21981).

### Fluoreszenz (in $\text{CHCl}_3$ , Anregung bei 480 nm)

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 537, 575.

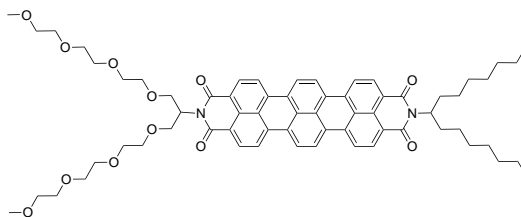
### ***N*-(1-Heptyloctyl)-3,4:11,12-terrylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-11,12-imid (174) und**

### **3,4:11,12-Terrylentetracarbonsäuredianhydrid (175)**



150 mg (0.16 mmol) *N,N'*-Bis-(1-Heptyloctyl)-3,4:11,12-terrylentetracarbonsäurediimid (**173**) und 765 mg (13.6 mmol) KOH werden in 4.5 mL 2-Methyl-2-butanol gelöst und 15 Minuten auf 50°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Man setzt unter Eiskühlung konzentrierte Essigsäure und Wasser zu. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das Produktgemisch aus Edukt, **174** und **175** wird im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet.

### ***N*-(1-Heptyloctyl)-*N'*-[13-(2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosanyl)]terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (167)**





Das Gemisch aus **174** und **175**, 186 mg (0.48 mmol) **59** und 5 mg (30  $\mu$ mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  werden in 2.5 g Imidazol 16 Stunden unter Argon bei 90°C gerührt. Man gibt Wasser und DCM zu. Die wässrige Phase wird mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch präparative Dünnschichtchromatographie (Eluent DCM/MeOH 95:5) vorgereinigt. Die abschließende Reinigung erfolgt mittels Recycling-GPC. Man erhält 34 mg (31  $\mu$ mol) eines blauen Feststoffs (19% der Theorie bezogen auf eingesetztes TDI **173**).

*$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.46 (d,  $^3\text{J} = 7.6$  Hz, 2H), 8.31 - 8.08 (m, 4H), 8.05 - 7.83 (m, 25.3, 6H), 5.82 - 5.63 (m, 1H), 5.34 - 5.16 (m, 1H), 4.29 (dd,  $^3\text{J} = 7.6$  Hz,  $^4\text{J} = 10.4$  Hz, 2H), 4.06 (dd,  $^3\text{J} = 5.9$  Hz,  $^4\text{J} = 10.4$  Hz, 2H), 3.88 - 3.38 (m, 25H), 3.31 (s, 6H), 2.45 - 2.22 (m, 2H), 2.10 - 1.85 (m, 2H), 1.56 - 1.21 (m, 20H), 0.98 - 0.82 (m, 6H).

*$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 163.72, 134.86, 134.76, 130.34, 129.97, 129.42, 129.26, 127.67, 127.59, 125.43, 125.18, 123.65, 123.58, 121.49, 121.14, 120.78, 71.84, 70.50, 70.43, 70.32, 69.50, 58.53, 54.43, 52.20, 32.44, 31.89, 29.64, 29.31, 27.14, 22.65, 13.85.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 1089.7$  (100%) [ $\text{M}^+$ ] (berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_{12}$ : 1090.6)

*ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

$m/z = 1113.5411$  (berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Na}$ : 1113.5452), ppm: -3.7

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2921, 2853, 1694, 1654, 1593, 1576, 1404, 1339, 1252, 1103, 849, 809, 747.

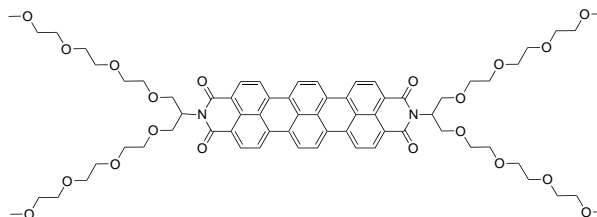
*UV-Vis (in  $\text{CHCl}_3$ )*

$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 653 (130327), 599 (67335), 555 (21034).

Fluoreszenz (in  $\text{CHCl}_3$ , Anregung bei 640 nm)

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 673, 729.

### ***N,N'*-Di-[13-(2,5,8,11,15,18,21,24-Octaoxapentacosanyl)]terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid (166)**



**166** fällt als weiteres Produkt bei der Synthese von **167** an. Nach der Trennung von **167** durch präparative Dünnschichtchromatographie (siehe Seite 290) erfolgt die abschließende Reinigung mittels Recycling-GPC.

Man erhält 17 mg (14  $\mu\text{mol}$ ) eines blauen Feststoffs (9% der Theorie bezogen auf eingesetztes TDI **173**).

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 8.45 - 8.29 (m, 4H), 8.2 - 8.09 (m, 8H), 5.69 - 5.54 (m, 2H), 4.15 (dd,  $^3\text{J} = 7.7$  Hz,  $^4\text{J} = 10.3$  Hz, 4H), 3.92 (dd,  $^3\text{J} = 5.9$  Hz,  $^4\text{J} = 10.4$  Hz, 4H), 3.72 - 3.29 (m, 48H), 3.18 (s, 12H).

*<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)*

$\delta$  [ppm]: 163.94, 135.28, 130.54, 129.56, 128.03, 125.60, 124.06, 121.81, 121.27, 116.91, 71.83, 70.49, 70.44, 70.41, 70.30, 69.46, 58.53, 54.10, 53.74, 53.38, 53.02, 52.66, 52.23.

*FD-MS-Spektrum (8 kV)*

$m/z = 1245.8$  (100%) [ $\text{M}^+$ ] (berechnet für  $\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_{20}$ : 1246.6)

*ESI-MS-Spektrum (hochaufgelöst)*

$m/z = 1269.5396$  (berechnet für  $\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_{20}\text{Na}$ : 1269.5359), ppm: 2.9

*IR-Spektrum (ATR-Einheit)*

$\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2867, 1686, 1650, 1582, 1571, 1377, 1352, 1327, 1306, 1250, 1097, 847, 808, 749.

*UV-Vis (in  $\text{CHCl}_3$ )*

$\lambda_{\text{max}}$  (nm),  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 653 (129620), 599 (66312), 555 (21893).

*Fluoreszenz (in  $\text{CHCl}_3$ , Anregung bei 640 nm)*

$\lambda_{\text{max}}$ (nm): 673, 729.

## 10.4 Literaturverzeichnis

- [1] Loiseau, J.; Fouquet, E.; Fish, R. H.; Vincent, J.-M.; Verlhac, J.-B. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *108*, 195–197.
- [2] Samudrala, R.; Zhang, X.; Wadkins, R. M.; Mattern, D. L. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 186–193.
- [3] Chen, Y.; Zheng, X.; Dobhal, M. P.; Gryshuk, A.; Morgan, J.; Dougherty, T. J.; Oseroff, A.; Pandey, R. K. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 3692–3695.
- [4] Kai, H.; Nara, S.; Kinbara, K.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6725–6727.
- [5] Oesterling, I. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- [6] Constable, E. C.; Eich, O.; Housecroft, C. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1363–1364.
- [7] Former, C.; Becker, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1576–1582.
- [8] Berube, M.; Poirier, D. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3127–3130.
- [9] Anderson, S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4706–4714.
- [10] Bertini, V.; Alfei, S.; Pocci, M.; Lucchesini, F.; Picci, N.; Iemma, F. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11407–11414.

## 10 Literaturverzeichnis

---

- [11] Rohr, U.; Kohl, C.; Müllen, K.; van de Craats, A.; Warman, J. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1789–1799.
- [12] Weitz, R. T.; Amsharov, K.; Zschieschang, U.; Barrena Villas, E.; Goswami, D. K.; Burghard, M.; Dosch, H.; Jansen, M.; Kern, K.; Klauk, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4637–4645.
- [13] Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Koenemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215–6228.
- [14] Kohl, C. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2003.
- [15] Wescott, L. D.; Mattern, D. L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10058–10066.
- [16] Kaiser, H.; Lindner, J.; Langhals, H. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529–35.

## Publikationen

- De Luca, G.; Liscio A.; Melucci, M.; Schnitzler, T.; Pisula, W.; Clark, C. G.; Scolaro, L. M.; Palermo, V.; Müllen, K.; Samorì, P.: Phase Separation and Affinity Between a Fluorinated Perylene Diimide Dye and an Alkyl-substituted Hexa-peri-hexabenzocoronene, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 71-82.
- Schnitzler, T.; Li, C.; Müllen, K. Synthesis and Characterization of Pentafluorophenyl-Substituted Perylenebis(dicarboximides), *Helv. Chim. Acta* **2010**, 92, 2525-2531.
- Hansen, M. R.; Schnitzler, T.; Pisula, W.; Graf, R.; Müllen, K.; Spiess, H-W.: Cooperative Molecular Motion within a Self-Assembled Liquid-Crystalline Molecular Wire: The Case of a TEG-Substituted Perylenediimide Disc, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4621-4624.
- Wöll, D.; Uji-i, H.; Schnitzler, T.; Hotta, J.; Dedecker, P.; Herrmann, A.; De Schryver, F. C.; Müllen, K.; Hofkens, J.: Radical Polymerization Tracked by Single Molecule Spectroscopy, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 783-787.
- Flors, C.; Oesterling, I.; Schnitzler, T.; Fron, E.; Schweitzer, G.; Sliwa, M.; Herrmann, A.; van der Auweraer, M.; De Schryver, F.C.; Müllen, K.; Hofkens, J.: Energy and Electron Transfer in Ethynylene Bridged Perylene Diimide Multichromophores, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 4861-4870.



# Kurzfassung

Die vorgelegte Dissertation beschäftigt sich mit der Darstellung und Untersuchung von funktionellen Farbstoffen auf der Basis von Rylendiimiden. Diese Substanzklasse zeichnet sich durch gute Funktionalisierbarkeit, hohe chemische und photochemische Stabilität sowie durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und Extinktionskoeffizienten aus. Rylendiimide spielen eine bedeutsame Rolle in den modernen Materialwissenschaften.

Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Synthese und Untersuchung von neuen Perylendiimiden (PDI) im Hinblick auf eine Anwendung in der organischen Elektronik. Das Substitutionsmuster der PDI hat einen signifikanten Einfluss auf deren supramolekulares Verhalten und die Leistungsfähigkeit in elektronischen Bauteilen. Durch das Einführen neuer Substituenten konnten weitergehende Erkenntnisse über das supramolekulare Verhalten der PDI gewonnen werden.

Multichromophore sind wichtige Modellsysteme zur Untersuchung von Energietransportprozessen und Einzelphotonenquellen. Daher liegt ein weiterer Schwerpunkt auf der Synthese multichromophorer PDI-Systeme. Neben der Darstellung definierter dendritischer Nanoteilchen auf Basis von Poly(phenylenethinyl)-Dendrimeren beschäftigt sich dieser Teil auch mit der Synthese hochverzweigter ethinylverknüpfter Polymere auf Basis von PDI-Monomeren.

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen photochemischen Eigenschaften spielen Perylen- und Terrylendiimide eine wichtige Rolle als Fluoreszenzmarker. Daher beschäftigt sich ein weiterer Aspekt dieser Arbeit mit der Synthese von Fluoreszenzmarkern, die sowohl in Polymerisationsreaktionen als auch in biologischen Systemen Anwendung finden können.

The dissertation here addresses synthesis and investigation of functional rylene dyes. This dye class is characterized by easy functionalisation, high chemical and photochemical stability, high absorption coefficients and fluorescence quantum yields close to 100%. Rylene diimides play an important role in modern material sciences.

One focus of this work lies in the synthesis and investigation of perylene diimides for applications in organic electronics. The substitution of PDI has a significant influence on their supramolecular organization and behavior in electronic devices. The introduction of new substituents leads to a greater understanding of this behavior.

Multichromophoric systems are important model compounds both for the investigation of energy transport processes and as single photon sources. Thus another focus is on the synthesis of multichromophoric PDI systems. This part includes the synthesis of defined dendritic nano particles on the basis of poly(phenylethynylene)-dendrimers as well as of ethynylene-bridged polymers based on PDI-monomers.

Due to their extraordinary spectral properties, perylene and terylene diimides play an important role as fluorescent labels. Therefore another aspect of this work deals with the synthesis of fluorescent dyes for the future investigation of polymerization reactions and biological setups.



# Danksagung

Ich danke allen die mich auf meinem Weg zur Promotion begleitet und unterstützt haben.

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

- [Redacted]
- [Redacted]
- [Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

- [Redacted]
- [Redacted]
- [Redacted]
- [Redacted]
- [Redacted]

- [REDACTED]

[REDACTED]



# Lebenslauf

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

	[REDACTED]
	[REDACTED]
[REDACTED]	
[REDACTED]	[REDACTED]
	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]